



UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR (SENEGAL)
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE ET ANALYTIQUE
(LACHIMIA)



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès SCIENCES PHYSIQUES
(Mention chimie de coordination inorganique)
sur le sujet :

**SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR
SPECTROSCOPIES I.R, MÖSSBAUER, R.M.N ET PAR
DIFFRACTION DES RAYONS X : DE NOUVEAUX
COMPLEXES MOLYBDATO ET DICARBOXYLATO
D'ETAIN (IV) ET DE QUELQUES DIHALOGENURES
METALLIQUES**

Présentée par : **M. IBRAHIMA CISSE**
Maître Assistant à l'Ecole Normale Supérieure de Dakar
le 25 Mai 2002 devant le jury composé de :

<u>Président</u>	M. LIBASSE DIOP	Professeur	U.C.A.D(Dakar)
<u>Rapporteurs</u>	M. BERNARD MAHIEU M. ABDOU SALAM SALL	Professeur Professeur	U.C.L(Belgique) U.C.A.D
<u>Examineurs</u>	M. DOUDOU BA M. M. LAMINE GAYE	Professeur Maître de conférence	U.C.A.D U.C.A.D
<u>Directeur de Thèse</u>	M. OMAR GUEYE	Maître de conférence	U.C.A.D

TH S 6812

Je dédie ce travail

*A mes filles Fatou Aïssatou Cisse et Amina Ely Cisse, qu'elles trouvent ici toute mon affection.
Papa vous adore.*

A mon épouse Ndeye Marie Diouf, en témoignage de mon amour.

A mon père El Hadj Omar Cisse et à ma mère Adja Fatou Faye, pour tous les sacrifices consentis pour la réussite de leurs enfants. Merci Papa , Merci Maman.

A mon grand père El Hadj Amadou Lamine Sané et sa famille.

A mes frères et sœurs, à ma belle famille, à mes beaux frères et belles sœurs, à mes cousins et cousines, à mes amis, à tous mes parents.

Il est toujours agréable lorsque l'on arrive à la fin d'un travail de s'arrêter un moment, et de penser à ceux et à celles qui ont permis sa réalisation. On se rend bien vite compte que le nombre de personnes qui l'ont rendu possible est impressionnant . Dès lors il m'est difficile et délicat de faire la liste des personnes qui m'ont aidé de près ou de loin ; j'en oublierai sûrement, et je les prie de bien vouloir m'en excuser

Permettez-moi de m'incliner tout d'abord sur la mémoire de mon Professeur OUMAR SARR, qui a su nous inculquer la rigueur et le goût du travail bien fait. REPOSE EN PAIX CHER PROFESSEUR

Mes remerciements les plus sincères vont en premier lieu au Professeur LIBASSE DIOP, qui a guidé mes premiers pas dans les arcanes de la chimie et qui a continué à être un interlocuteur attentif, toujours disponible , ouvert à la discussion et à la critique constructive . L'ambiance amicale, propice à l'imagination et à la créativité , qu'il a su créer dans son laboratoire a été , sans doute , la meilleure garantie pour mener cette thèse à bonne fin. Son soutien de tous les instants reste incommensurable.

Ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à l'endroit de Monsieur OMAR GUEYE, Directeur de la Thèse , qui a permis la réalisation de ce travail en acceptant de m'encadrer . Que son épouse et ses enfants trouvent ici mes remerciements et encouragements les plus sincères .

Tout travail , pour être mené à bien , nécessite l'aide matérielle de nombreuses personnes . Aussi , je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur VALDIODIO NDIAYE, Directeur de l'Ecole Normale Supérieure, pour son soutien et sa disponibilité .

Messieurs les professeurs de notre Université , et d'autres tant belges qu'étrangères , qui ont contribué à ma formation , voudront bien , eux aussi , accepter ici l'expression de ma reconnaissance . Je commencerai par le Professeur BERNARD MAHIEU de l'Université Catholique de Louvain la neuve qui m'a permis de travailler plusieurs

fois dans son laboratoire et qui a toujours marqué beaucoup d'intérêt pour l'ensemble des travaux effectués au LACHIMIA.

Je renouvelle mes remerciements au Professeur Mahieu d'avoir bien accepté, en sa qualité de rapporteur de ce travail, de se déplacer pour assister à la soutenance.

Je remercie Monsieur le professeur A.S.Sall, doyen de la faculté des sciences et techniques de l'U.C.A.D, pour son soutien et en sa qualité de rapporteur de ce travail.

Je remercie aussi Messieurs les professeurs M.LAMINE GAYE et DOUDOU BA d'avoir bien voulu, malgré leurs tâches multiples, juger ce travail.

Je désire par la même occasion remercier mes collègues de laboratoire(LACHIMIA), de L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE, avec lesquels, j'ai pu avoir de nombreuses et de fructueuses discussions dans un esprit de franche collaboration.

Enfin, je m'en voudrais de ne pas citer la Coopération Belge qui par le biais du C.G.R.I (Commissariat général aux relations internationales) m'a donné l'occasion à plusieurs reprises de séjourner en Belgique pour finaliser mes travaux.

SOMMAIRE

	Pages
GLOSSAIRE	1
INTRODUCTION GENERALE	2
A-) METHODE DE SYNTHESE	4
I-) SYNTHESE DES LIGANDS	5
I-1)-Ligands molybdato	5
I-2)-Ligands dicarboxylato	5
II-) SYNTHESE DES COMPLEXES	6
II-1)-Complexes molybdato	6
II-2) Complexes dicarboxylato	14
II-2-1)-Complexes obtenus avec SnPh ₃ OH	14
II-2-2)-Complexes obtenus avec les halogénures d'étain (IV)	15
B-) METHODES D'ATTRIBUTION ET INSTRUMENTATION	23
I-) LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	24
I-1)-Spectroscopie de l'ion MoO ₄ ²⁻	24
I-2)-Spectroscopie de l'ion oxalate C ₂ O ₄ ²⁻	24
I-3)-Spectroscopie de SnX ₄ (X= Cl ; Br)	26
I-4)-Spectroscopie des groupements SnC ₂ et SnC ₃	26
II-) LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	26
II-1)-Le déplacement isomérique	27
II-2)-L'éclatement quadripolaire	28
III-) LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES MONOCRISTAUX : LA CRISTALLOGRAPHIE	30
III-1)-Equation de Bragg	30
III-2)-La diffraction des rayons X par les monocristaux	32
III-3)- Résolution des structures de monocristaux	32
III-3-1)-Cartes de Paterson	32
III-3-2)-Méthodes directes	33
IV-) LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	33

V-) INSTRUMENTATION	34
C-) ETUDES SPECTROSCOPIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPLEXES OBTENUS	35
<i>1^{ère} PARTIE</i>	
<i>COMPLEXES OBTENUS AVEC DES LIGANDS MOLYBDATO</i>	36
Introduction	37
I-) COMPLEXES D'HALOGENURES METALLIQUES	38
I-1)-Complexes d'addition avec les dihalogénures métalliques	38
$(R_4N)_2MoO_4.nMX_2$ (avec n = 1 ; 2 ; 3)	
I-2)-Complexes de substitution-addition avec les dihalogénures métalliques	41
I-2-1) $(R_4N)_2MoO_4.4(ZnMoO_4).2ZnX_2$ (R= Me ; Et X= Cl ; Br.) et $(Me_4N)_2MoO_4.4(CdMoO_4).2CdBr_3Me_4N$	41
I-2-2) $(Me_4N)_2MoO_4.(ZnMoO_4).ZnCl_2.2H_2O$	46
I-2-3) $(Me_4N)_2MoO_4.CdMoO_4.2CdCl_2$	46
I-2-4) $(Et_4N)_2MoO_4.(HgMoO_4).4HgBr_2$ et $(Me_4N)_2MoO_4.(HgMoO_4).4HgCl_2.2Me_4NCl$	48
I-2-5) $2(Me_4N)_2MoO_4.CdMoO_4.3CdBr_2$ et $(Me_4N)_2MoO_4.3(CdMoO_4).2CdCl_3Me_4N$	51
I-2-6) $3[(Me_4N)_2MoO_4].ZnMoO_4.4ZnBr_2$ et $(Et_4N)_2MoO_4.3(ZnMoO_4).3/2ZnCl_2$	53
I-2-7) $(Me_4N)_2MoO_4.2(ZnMoO_4).2ZnBr_2$ et $(Et_4N)_2MoO_4.2(ZnMoO_4).3ZnBr_2$	54
I-2-8) $(Me_4N)_2MoO_4.2(HgMoO_4).nHgBr_2.n'Me_4NBr$ (n= 1 ; 2 ; 3) (n'= 0 ; 1 ; 3/2)	56

II-) COMPLEXES STANNIQUES	59
II-1) $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2(SnPh_2MoO_4)$	59
II-2) $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 3SnPh_3Cl$	59
II-3) $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 3(SnPh_3)_2MoO_4$	59
II-4) $(R_4N)_2MoO_4 \cdot 2(SnX_2MoO_4)$ (R= Et ,Me) (X=Cl , Br)	65
Conclusion	66
2^{ème} PARTIE	
COMPLEXES OBTENUS AVEC DES LIGANDS DICARBOXYLATO	
	67
Introduction	68
I-) COMPLEXES DE SUBSTITUTION	71
I-1)-Complexes du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnPh_3$ (avec n = 1 ; 2 et x = 0 ; 1 ; 2)	72
I-2)-Complexes du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnBu_3$ (avec n = 1 ; 2 et x = 1 ; 2)	86
I-3)-Complexes du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnMe_3$ (avec n = 1 ; 2 et x = 0 ; 2)	93
Conclusion	102
II-) COMPLEXES D'ADDITION	103
II-1)-Complexes du type $(Me_4N)_2(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 4SnPh_3Cl$ (avec n = 1 ; 2 et x = 0 ; 1 ; 2)	104
II-2)-Complexes du type $(R_4N)_2(CH_n)_x(COO)_2 \cdot mSnX_4$ (avec n = 1 ; 2 , x = 0 ; 1 ; 2 et m = 1 ; 1,5 ; 2 ; X= Cl, Br)	111
II-2-1)-Complexes chlorés	111
II-2-2)-Complexes bromés	123
Conclusion	132
D-) CONCLUSION GENERALE	133
E-) BIBLIOGRAPHIE	136

GLOSSAIRE

Me = méthyl

Et = éthyl

Bu = butyl

Ph = phényl

Q.S ou ΔE = éclatement quadripolaire

I.S ou δ = déplacement isomérique

Γ = largeur de la raie sur le spectre Mössbauer

vas = vibration de valence antisymétrique

vs = vibration de valence symétrique

δ_{as} = vibration de déformation antisymétrique

δ_s = vibration de déformation symétrique

INTRODUCTION GENERALE

L'étude du pouvoir coordinant des oxoanions tétraédriques substitués ou non , a permis de synthétiser une grande variété de nouveaux composés. Dans la littérature nous pouvons citer les travaux de HATHAWAY (1) (2) (3) (4), POTIER (5) et ROSOLOVSKI (6) sur les perchlorates du type $M(\text{ClO}_4)_n$. L'essentiel des résultats sur le caractère coordinant des oxoanions a été résumé dans les travaux de HATHAWAY. En 1961, KRISHNAMURTY et coll. (7) ont systématisé l'ensemble de travaux sur les oxalates .

Dans notre laboratoire l'étude des interactions du molybdate avec les halogénures a été initiée par SALL (8), celle de l'ion oxalate par GUEYE (9). Plusieurs complexes ont été aussi synthétisés avec des oxoanions tétraédriques tels que le sulfate , le séléniate et le tungstate , pyramidaux tels que le sélénite et l'iodate , substitués tels que le phénylarséniate, l'aminobenzène sulfonate , le diphenylphosphinate etc....

Les études spectroscopiques des molybdates MoO_4^{2-} et MoO_4^{4-} ont été réalisées par WEINSTOCH et coll. (10). SALL (8) a synthétisé des composés d'addition de $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4$ avec des halogénures métalliques et organostanniques. Il a établi le comportement polydentate de l'ion MoO_4^{2-} ainsi que sa tendance à la chélation .

FUJITA et coll. (11) ont mis en évidence le caractère liant de l'oxalate en s'appuyant sur la spectroscopie infrarouge des entités $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HC}_2\text{O}_4]^{2+}$, SCOTT et coll. (12) ont fait de même dans plusieurs complexes. L'étude structurale des complexes $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SnX}_4$ (avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), a été faite par SKAPSKI et GUERCHAIS (13) et l'étude spectroscopique par FLOCH et GUERCHAIS (14). GUEYE et coll.(9) ont confirmé la nature bichélatante de l'oxalate comme l'avaient déjà montré GUERCHAIS et coll (15) en étudiant les complexes des tétrahalogénures d'étain. La nature tétrachélatante de l'anion oxalate a été mis en évidence pour la première fois par GUEYE et coll. dans (16)

Nous avons repris en partie les travaux de SALL(8) et GUEYE(9) dans le but de mieux appréhender la nature des complexes formés et de mieux définir les divers types structuraux en utilisant en plus de l'infrarouge , la R.M.N , la spectroscopie Mössbauer et la diffraction des rayons X quand les monocristaux sont disponibles. Nous avons au delà de l'oxalate, étendu l'étude à d'autres ligands tels le malonate, le succinate et le maléiate en utilisant comme cations stabilisateurs le tétraméthylammonium et le tétraéthylammonium afin de

déterminer d'une part le rôle du cation et d'autre part l'influence de la longueur et de la saturation de la chaîne carbonée sur la stabilité des complexes formés.

Dans le cas des complexes dicarboxylato, notre choix s'est porté sur les composés organométalliques de l'étain(IV) qui sont connus pour leur activité biologique.

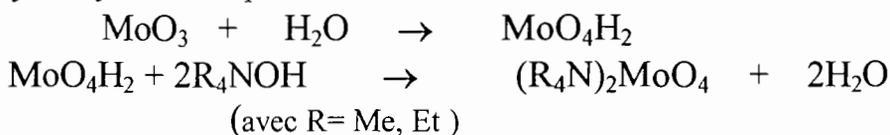
Dans une première partie expérimentale, nous présentons les méthodes de synthèse et les résultats d'analyses élémentaires, suivie d'un bref exposé sur les méthodes spectroscopiques et cristallographiques. Les complexes molybdate et leurs spectroscopies sont présentés dans une deuxième partie. Enfin une troisième partie est consacrée aux complexes obtenus avec les ligands dicarboxylato; deux de ces complexes dicarboxylato d'organostanniques obtenus sous forme de monocristaux ont été étudiés par la diffraction des rayons X et les résultats obtenus confirment les structures proposées.

A-) METHODES DE SYNTHESE

I-) SYNTHÈSE DES LIGANDS

I-1) Ligands molybdate

Pour les ligands $L_5=(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 5H_2O$ et $L'_5=(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 6H_2O$, nous avons neutralisé l'acide MoO_4H_2 (obtenu par dissolution de MoO_3 dans l'eau) par l'hydroxyde correspondant, selon la réaction :

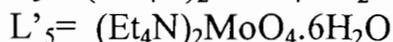
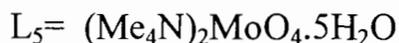


Dans tous les cas, les solutions obtenues sont agitées pendant une journée, puis chauffées légèrement (environ $50^\circ C$). Les sels obtenus sont recristallisés dans l'éthanol. Enfin, une fois rincée à l'éther éthylique, les cristaux sont séchés dans un dessiccateur sous P_2O_5 pendant plusieurs semaines.

Les résultats des analyses élémentaires sont reproduits sur le tableau I.

TABLEAU I

Eléments	L_5	L'_5
	%trouvé (%calculé)	%trouvé (%calculé)
C	24.25 (24.12)	36.62 (36.34)
H	8.54 (8.53)	10.21 (9.84)
N	7.24 (7.03)	5.29 (5.30)



I-2) Ligands dicarboxylato

La neutralisation totale des acides : oxalique $(COOH)_2$, malonique $CH_2(COOH)_2$, succinique $(CH_2COOH)_2$, maléique $(CHCOOH)_2$ (cis) par une solution aqueuse de Me_4NOH à 10% (produit Merck), a permis d'obtenir respectivement les sels $L_1=(Me_4N)_2(COO)_2 \cdot H_2O$, $L_2=(Me_4N)_2CH_2(COO)_2 \cdot 3H_2O$, $L_3=(Me_4N)_2(CH_2COO)_2 \cdot 2H_2O$ et $L_4=(Me_4N)_2(CHCOO)_2 \cdot H_2O$.

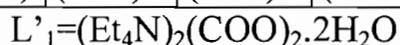
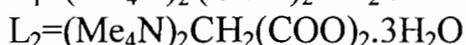
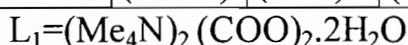
De même avec une solution aqueuse à 25% de Et_4NOH (produit Merck) nous avons obtenu les sels : $L'_1=(Et_4N)_2(COO)_2 \cdot 2H_2O$, $L'_2=(Et_4N)_2CH_2(COO)_2 \cdot H_2O$, $L'_3=(Et_4N)_2(CH_2COO)_2 \cdot H_2O$ et $L'_4=(Et_4N)_2(CHCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

Le mode de récupération des ligands dicarboxylato reste identique à celui des ligands molybdate développé ci-dessus.

Les résultats des analyses élémentaires (C,H,N), portés sur le tableau II, ont permis de confirmer les formules des ligands.

TABLEAU II

	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L' ₁	L' ₂	L' ₃	L' ₄
Eléments	%trou (%cal)							
C	44.25 (44.11)	44.03 (43.42)	48.25 (48.00)	51.27 (51.42)	59.68 (59.01)	59.89 (60.00)	60.28 (60.91)	59.12 (58.53)
H	10.52 (10.29)	10.28 (10.52)	9.27 (9.33)	9.55 (9.28)	11.78 (11.47)	11.20 (11.57)	11.49 (11.67)	10.69 (11.21)
N	10.68 (10.29)	9.05 (9.21)	9.46 (9.33)	9.86 (10.00)	7.99 (7.65)	7.04 (7.36)	7.69 (7.10)	7.12 (6.82)



II-) SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Les complexes sont obtenus en faisant réagir les acides de Lewis qui sont ici des halogénures métalliques ou des composés organostanniques avec les bases de Lewis qui sont les différents ligands. Dans tous les cas les mélanges sont agités légèrement pendant une journée dans le but d'obtenir le composé le plus stable. Les précipités obtenus sont lavés à l'éther, puis placés dans un dessiccateur sous P₂O₅. Les mélanges qui ne précipitent pas sont laissés à l'évaporation lente. Les cristaux obtenus dans ce cas sont recristallisés dans l'éthanol.

II-1) Complexes molybdato



Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.20	Ethanol	Précipité jaune	C : 11.51(11.28) H : 2.78(2.82) N : 3.11(3.28) Cl : 17.24(16.68)
HgCl ₂	0.60	Ethanol		



Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.20	Ethanol	Précipité blanc	C : 16.13(16.51) H : 4.96(4.13) N : 5.05(4.82) Cl : 25.78(24.44)
ZnCl ₂	4.80	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.3CdBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	2.10	Ethanol	Précipité blanc	C : 8.71(8.53) H : 2.24(2.13) N : 2.44(2.28) Br : 42.95(42.65)
CdBr ₂	8.40	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.3HgBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.20	Ethanol	Précipité blanc	C : 6.65(6.90) H : 1.76(1.72) N : 1.93(2.00) Br : 43.37(43.30)
HgBr ₂	12.80	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.3HgCl₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.40	Ethanol	Précipité jaune	C : 9.05(8.55) H : 2.26(2.13) N : 2.48(2.49) Br : 19.02(18.97)
HgCl ₂	5.60	Ethanol		

(Et₄N)₂MoO₄.3HgCl₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.20	Ethanol	Précipité jaune	C : 15.30(15.54) H : 3.22(3.27) N : 2.00(2.26) Cl : 18.37(17.24)
HgCl ₂	12.80	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.4HgCl₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.60	Ethanol	Précipité jaune	C : 7.88(6.88) H : 1.94(1.92) N : 2.15(2.00) Cl : 20.02(20.37)
HgCl ₂	12.80	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.4CdCl₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	0.90	Ethanol	Précipité blanc	C : 10.24(9.21) H : 2.74(2.30) N : 2.94(2.68) Cl : 28.26(27.26)
CdCl ₂	7.20	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.4(ZnMoO₄).2ZnBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.20	Ethanol	Précipité blanc	C : 5.85(5.76) H : 1.93(1.44) N : 1.65(1.68) Br : 21.39(19.23)
ZnBr ₂	12.80	Ethanol		

(Et₄N)₂MoO₄.4(ZnMoO₄).2ZnCl₂.3H₂O

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	2.30	Ethanol	Précipité blanc	C : 10.01(11.40) H : 2.53(2.96) N : 1.22(1.66) Cl : 8.56(8.43)
ZnCl ₂	9.20	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.4(CdMoO₄).2CdBr₃Me₄N

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.20	Ethanol	Précipité blanc	C : 8.86(8.53) H : 2.40(2.13) N : 2.70(2.48) Br : 20.62(21.32)
CdBr ₂	1.60	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.ZnMoO₄.ZnCl₂.2H₂O

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.20	Ethanol	Précipité blanc	C : 12.96(12.60) H : 3.34(3.96) N : 3.81(3.86) Cl : 10.59(10.05)
ZnCl ₂	12.80	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.CdMoO₄.2CdCl₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	2.80	Ethanol	Précipité blanc	C : 10.12(10.61) H : 2.53(2.78) N : 2.96(2.62) Cl : 14.96(14.95)
CdCl ₂	5.60	Ethanol		

(Et₄N)₂MoO₄.HgMoO₄.4HgBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	2.30	Ethanol	Précipité blanc	C : 8.66(8.63) H : 1.56(1.79) N : 1.61(1.66) Hg : 45.85(45.11)
HgBr ₂	9.20	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.HgMoO₄.4HgCl₂.2Me₄NCl

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.40	Ethanol	Précipité jaune	C : 9.48(9.72) H : 2.35(2.43) N : 2.57(2.83) Cl : 17.48(17.98)
HgCl ₂	2.80	Ethanol		

2(Me₄N)₂MoO₄.CdMoO₄.3CdBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	2.40	Ethanol	Précipité blanc	C : 11.25(11.24) H : 2.67(2.81) N : 2.81(3.84) Br: 29.16(28.11)
CdBr ₂	2.40	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.3(CdMoO₄).2CdCl₂.Me₄N

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.60	Ethanol	Précipité blanc	C : 11.90(11.20) H : 3.00(2.80) N : 3.18(3.26) Cl : 11.80(12.42)
CdCl ₂	10.80	Ethanol		

3(Me₄N)₂MoO₄.ZnMoO₄.4ZnBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.50	Ethanol	Précipité blanc	C : 14.19(14.03) H : 3.60(3.50) N : 4.07(4.09) Br: 32.40(31.19)
ZnBr ₂	3.00	Ethanol		

(Et₄N)₂MoO₄.3(ZnMoO₄).3/2ZnCl₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	2.30	Ethanol	Précipité blanc	C : 14.89(14.76) H : 3.36(3.07) N : 2.30(2.15) Cl: 26.10(26.46)
ZnCl ₂	9.40	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.2ZnMoO₄.2ZnBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.20	Ethanol	Précipité blanc	C : 7.73(7.93) H : 2.18(1.98) N : 2.00(2.31) Br: 26.10(26.46)
ZnBr ₂	3.60	Ethanol		

(Et₄N)₂MoO₄.2ZnMoO₄.3ZnBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	2.30	Ethanol	Précipité blanc	C : 13.04(12.41) H : 2.54(2.58) N : 1.78(1.81) Br: 30.89(31.02)
ZnBr ₂	9.20	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.2HgMoO₄.HgBr₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	7.00	Ethanol	Précipité blanc	C : 7.02(6.89) H : 1.88(1.72) N : 2.08(2.01) Hg: 43.24(43.22)
HgBr ₂	14.00	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.2HgMoO₄.2HgBr₂.Me₄NBr

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.50	Ethanol	Précipité blanc	C : 7.17(7.56) H : 1.71(1.88) N : 2.00(2.20) Hg: 42.28(42.13)
HgBr ₂	4.50	Ethanol		

(Me₄N)₂MoO₄.2HgMoO₄.3HgBr₂.3/2Me₄NBr

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	1.50	Ethanol	Précipité blanc	C : 7.15(7.16) H : 1.69(1.79) N : 1.99(2.08) Hg: 43.24(43.22)
HgBr ₂	4.50	Ethanol		

(Et₄N)₂MoO₄.2(MoO₄SnPh₂)

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	4.60	Ethanol	Cristaux blancs	C : 38.68(37.34) H : 5.48(4.66) N : 2.32(2.17)
SnPh ₂ Cl ₂	2.30	Ethanol (à chaud)		

(Me₄N)₂MoO₄.3SnPh₃Cl

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	3.20	Ethanol	Cristaux blancs	C : 49.97(50.83) H : 5.00(4.71) N : 1.98(1.91) X : 7.09(7.27) Sn : 23.51(24.31)
SnPh ₃ Cl	9.60	Ethanol (à chaud)		

3[MoO₄(SnPh₃)₂].MoO₄(Et₄N)₂

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	2.30	Ethanol	Cristaux blancs	C : 49.48(49.63) H : 4.32(4.33) N : 1.08(0.93) Sn : 23.65(23.75)
SnPh ₃ Cl	7.20	Ethanol (à chaud)		

(Me₄N)₂MoO₄.2(MoO₄.SnCl₂)

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₅	2.00	Ethanol	Précipité jaune clair	C : 10.01(9.52) H : 2.19(2.39) N : 3.02(2.77) Cl: 13.68(14.09)
SnCl ₄	1.00	benzène		

(Et₄N)₂MoO₄.2(MoO₄.SnCl₂)

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	9.00	Ethanol	Précipité jaune clair	C : 17.22(17.11) H : 4.00(3.56) N : 2.47(2.49) Cl : 13.05(12.65)
SnCl ₄	9.00	benzène		

(Et₄N)₂MoO₄.2(MoO₄.SnBr₂)

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₅	1.80	Ethanol	Précipité jaune clair	C : 13.52(14.77) H : 2.97(3.07) N : 1.83(2.15) Br : 23.46(24.66)
SnBr ₄	1.80	benzène		

II-2) Complexes dicarboxylato

II-2-1) Complexes obtenus avec SnPh₃OH

Ces quatre complexes ont été synthétisés directement à partir des quatre acides dicarboxyliques utilisés et de SnPh₃OH.

(COO)₂. 2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
(COOH) ₂	2.77	Ethanol	Précipité blanc	C : 56.73(57.76) H : 4.10 (3.80) Sn : 30.11(30.20)
SnPh ₃ OH	5.54	Ethanol		

CH₂(COO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
CH ₂ (COOH) ₂	3.36	Ethanol	Précipité blanc	C : 58.10(58.25) H : 4.07 (3.98): Sn : 29.54(29.67)
SnPh ₃ OH	6.72	Ethanol		

(CH₂COO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
(CH ₂ COOH) ₂	2.97	Ethanol	Précipité blanc	C : 58.75 (58.73) H : 4.51 (4.15) Sn : 29.02(29.23)
SnPh ₃ OH	5.94	Ethanol		

(CHCOO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
(CHCOOH) ₂	3.01	Ethanol	Cristaux blancs	C : 58.96 (58.86) H : 4.14 (3.92) Sn : 29.40(29.31)
SnPh ₃ OH	6.02	Ethanol		

II-2-2) Complexes obtenus avec les halogénures d'étain (IV)

Les complexes qui suivent sont préparés à partir d'un mélange des ligands dicarboxylato et des halogénures d'étain (SnMe_3Cl , SnBu_3Cl , SnPh_3Cl , SnCl_4 et SnBr_4) préalablement dissous dans un solvant adéquat.

$(\text{COO})_2.2\text{SnMe}_3.2\text{H}_2\text{O}$

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₁	1.10	Ethanol	Précipité blanc	C : 21.33(21.26) H : 5.00(4.87) Sn : 52.99(52.65)
SnMe_3Cl	2.20	Ethanol		

$(\text{CH}_2\text{COO})_2.2\text{SnMe}_3$

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₃	1.14	Ethanol	Cristaux blancs	C : 27.23(26.46) H : 5.55(4.85) Sn : 52.28(52.65)
SnMe_3Cl	2.28	Ethanol		

$(\text{HCOO})_2.2\text{SnMe}_3$

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₄	1.34	Ethanol	Précipité blanc	C : 26.33(26.58) H : 4.88(4.43) Sn : 52.60(52.88)
SnMe_3Cl	2.68	Ethanol		

$\text{CH}_2(\text{COO})_2.2\text{SnBu}_3$

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse Élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₂	1.36	Ethanol	Précipité blanc	C : 46.41(46.99) H : 7.92(8.12) Sn : 33.97(34.89)
SnBu_3Cl	2.72	Ethanol		

CH₂(COO)₂.2SnBu₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse Elémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₂	0.66	Ethanol	Précipité blanc	C : 46.14(46.99) H : 8.44(8.12) Sn : 34.72(34.89)
SnBu ₃ Cl	1.32	Ethanol		

(CH₂COO)₂.2SnBu₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₃	1.28	Ethanol	Précipité blanc	C : 47.33(47.76) H : 8.13(8.24) Sn : 32.94(33.80)
SnBu ₃ Cl	2.56	Ethanol		

(CH₂COO)₂.2SnBu₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₃	1.01	Ethanol	Précipité blanc	C : 47.65(47.76) H : 8.43(8.24) Sn : 32.64(33.80)
SnBu ₃ Cl	2.02	Ethanol		

(CHCOO)₂.2SnBu₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₄	1.37	Ethanol	Précipité blanc	C : 47.46(47.90) H : 7.91(7.98) Sn : 33.56(33.90)
SnBu ₃ Cl	2.74	Ethanol		

(Me₄N)₂(COO)₂.4SnPh₃Cl

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₁	2.12	Ethanol	Précipité blanc	C : 54.35(55.33) H : 5.24(4.72) N : 2.01(1.57) Sn : 26.54(26.94)
SnPh ₃ Cl	4.24	Ethanol (à chaud)		

(COO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₁	2.01	Ethanol	Précipité blanc	C : 57.84(57.91) H : 4.53(3.81) Sn : 31.05(30.20)
SnPh ₃ Cl	4.02	Ethanol (à chaud)		

(Me₄N)₂CH₂(COO)₂.4SnPh₃Cl

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₂	1.60	Ethanol	Précipité blanc	C : 55.86(54.92) H : 4.85(4.79) N : 1.88(1.56) Sn : 26.53(26.73)
SnPh ₃ Cl	3.20	Ethanol (à chaud)		

CH₂(COO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₂	1.93	Ethanol	Précipité blanc	C : 57.30(58.39) H : 4.30(3.99) Sn : 29.14(29.67)
SnPh ₃ Cl	3.86	Ethanol (à chaud)		

(Me₄N)₂(CH₂COO)₂.4SnPh₃Cl

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₃	1.90	Ethanol	Précipité blanc	C : 55.88(54.47) H : 4.79(4.87) N : 2.09(1.55) Sn : 26.46(26.52)
SnPh ₃ Cl	2.80	Ethanol (à chaud)		

(CH₂COO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₃	1.86	Ethanol	Précipité blanc	C : 57.00(58.86) H : 5.07(4.16) Sn : 28.06(28.88)
SnPh ₃ Cl	3.72	Ethanol (à chaud)		

(Me₄N)₂(CHCOO)₂.4SnPh₃Cl

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₄	1.90	Ethanol	Précipité blanc	C : 55.70(54.43) H : 4.49(4.71) N : 2.02(1.55) Sn : 26.12(26.55)
SnPh ₃ Cl	3.80	Ethanol (à chaud)		

(CHCOO)₂.2SnPh₃

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₄	1.87	Ethanol	Précipité blanc	C : 58.40(59.01) H : 4.46(3.96) Sn : 28.00(28.95)
SnPh ₃ Cl	3.74	Ethanol (à chaud)		

(Me₄N)₂(COO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₁	6.48	Ethanol	Précipité blanc	C : 17.54(16.22) H : 4.01(3.24) N : 4.05(3.78) Cl: 36.98(37.46)
SnCl ₄	12.96	Benzène		

(Et₄N)₂(COO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₁	5.63	Ethanol	Précipité blanc	C : 25.27(24.78) H : 4.48(4.59) N : 2.78(3.21) Cl: 32.10(32.64)
SnCl ₄	11.26	Benzène		

(Me₄N)₂CH₂(COO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₂	10.84	Ethanol	Précipité blanc	C : 18.57(17.52) H : 4.60(3.45) N : 4.38(3.71) Cl: 36.04(36.78)
SnCl ₄	21.68	Benzène		

(Et₄N)₂CH₂(COO)₂.1,5SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₂	2.70	Ethanol	Précipité blanc	C : 30.67(30.21) H : 6.55(5.56) N : 3.79(3.71) Cl: 28.52(28.26)
SnCl ₄	5.40	Benzène		

(Me₄N)₂(CH₂COO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₃	3.44	Ethanol	Précipité blanc	C : 18.96(18.76) H : 4.66(3.38) N : 4.81(3.64) Cl: 36.02(36.13)
SnCl ₄	6.88	Benzène		

(Et₄N)₂(CH₂COO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₃	2.55	Ethanol	Précipité blanc	C : 25.97(26.60) H : 5.47(4.89) N : 2.88(3.11) Cl: 30.96(31.62)
SnCl ₄	5.10	Benzène		

(Me₄N)₂(CHCOO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₄	5.61	Ethanol	Précipité blanc	C : 19.50(18.81) H : 4.69(3.39) N : 4.65(3.65) Cl: 35.79(36.22)
SnCl ₄	11.22	Benzène		

(Et₄N)₂(CHCOO)₂.2SnCl₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₄	4.38	Ethanol	Précipité blanc	C : 26.63(26.76) H : 5.14(4.90) N : 3.71(3.12) Cl: 31.87(31.69)
SnCl ₄	8.76	Benzène		

(Me₄N)₂(COO)₂ SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₁	2.58	Ethanol	Précipité jaune	C : 18.58(18.32) H : 3.33(3.66) N : 4.47(4.27) Br: 47.01(47.40)
SnBr ₄	5.16	Benzène		

(Et₄N)₂(COO)₂.1,5SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₁	1.60	Ethanol	Précipité jaune	C : 21.21(21.47) H : 4.55(3.97) N : 2.27(2.78) Br: 46.14(47.69)
SnBr ₄	3.20	Benzène		

(Me₄N)₂CH₂(COO)₂.1,5SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₂	2.72	Ethanol	Précipité jaune	C : 14.10(14.86) H : 3.36(2.92) N : 3.16(3.15) Br: 51.95(52.83)
SnBr ₄	5.54	Benzène		

(Et₄N)₂CH₂(COO)₂.1,5SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₂	1.74	Ethanol	Précipité jaune	C : 22.24(22.35) H : 4.68(4.11) N : 2.82(2.74) Br: 46.54(47.03)
SnBr ₄	3.48	Benzène		

(Me₄N)₂(CH₂COO)₂.2SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₃	3.21	Ethanol	Précipité jaune	C : 12.88(12.84) H : 2.21(2.31) N : 2.67(2.49) Br:54.10(55.65)
SnBr ₄	6.42	Benzène		

(Et₄N)₂(CH₂COO)₂.2SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₃	3.59	Ethanol	Précipité jaune	C : 19.96(19.14) H : 4.11(3.51) N : 2.24(2.23) Br:51.10(50.71)
SnBr ₄	7.18	Benzène		

(Me₄N)₂(CHCOO)₂.2SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L ₄	3.96	Ethanol	Précipité jaune	C : 12.97(12.86) H : 2.22(2.32) N : 2.19(2.50) Br: 54.30(55.74)
SnBr ₄	7.92	Benzène		

(Et₄N)₂(CHCOO)₂.1,5SnBr₄

Réactifs	Quantités (m mol)	Solvants utilisés	Nature du composé	Analyse élémentaire %trouvé(%calculé)
L' ₄	2.40	Ethanol	Précipité jaune	C : 22.16(23.20) H : 4.67(4.06) N : 2.80(2.70) Br: 46.24(47.12)
SnBr ₄	4.80	Benzène		

**B-) METHODES D'ATTRIBUTION
ET INSTRUMENTATION**

I-) LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

I-1) Spectroscopie de l'ion MoO_4^{2-}

Quand l'ion libre MoO_4^{2-} a une symétrie T_d , seules les vibrations fondamentales ν_3 et ν_4 d'espèce 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 ν_1 et ν_2 apparaissent en infrarouge. Selon le mode de coordination l'ion MoO_4^{2-} peut être : T_d , C_{3v} , C_{2v} , C_1 ou C_s . Le nombre de bandes obtenues en infrarouge, permet de définir la symétrie de l'anion. Tableau (III)

TABLEAU III

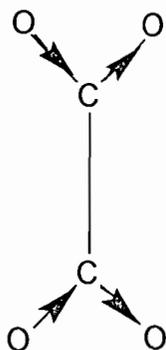
Vibrations →	Nombre de bandes actives en Infrarouge			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Symétrie de l'anion ↓				
T_d	-		1	1
C_{3v}	1	1	2	2
C_{2v}	1	1	3	2
C_1 ou C_s	1	2	3	3

I-2) Spectroscopie de l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

SCOTT et coll.(12) avaient tenté dans la série des oxalato cobalt amines une corrélation entre le nombre de bandes ν_{COO} 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 :

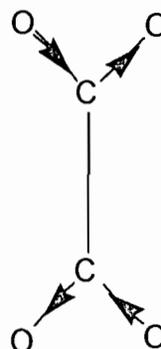
- deux vibrations d'espèce **u**
- deux vibrations d'espèce **g**

vas COO en phase



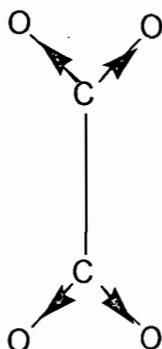
Vibration d'espece u

vas COO en opposition de phase



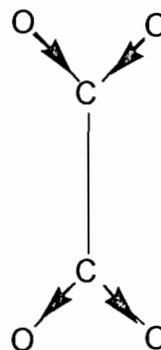
Vibration d'espece g

vs COO en phase



Vibration d'espece g

vs COO en opposition de phase



Vibration d'espece u

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 $(Me_4N)_2C_2O_4 \cdot SnCl_4$ (8) ou l'ion oxalate bidentate présente quatre bandes de valence à 1706, 1684, 1357 et à 1226 cm^{-1} .

Dans le cas d'un effet de cristal on peut s'attendre à des éclatements, ce qui augmente le nombre de bandes.

I-3) Spectroscopie de SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl} ; \text{Br}$)

SnX_4 est C_{2v} ou D_{4h} suivant que le complexe octaédrique formé est cis ou trans.

-Quand SnX_4 est C_{2v} vas SnX_4 d'espèce T2 éclate en trois composantes toutes d'espèce non dégénérée ($A_1+B_1+B_2$).

-Quand SnX_4 est D_{4h} , on attend l'apparition de $\nu\text{Sn-X}$ d'espèce E_u ; elle est généralement fine et intense.

I-4) Spectroscopie des groupements SnC_2 et SnC_3

L'apparition de νSnC_2 indique un groupement SnC_2 coudé, et son absence, un SnC_2 linéaire.

Le groupement SnC_3 peut être de symétrie C_{3v} ou D_{3h} . Dans le cas d'une symétrie C_{3v} , la configuration est pyramidale, et νSnC_3 apparaît. L'absence de cette bande indique un groupement SnC_3 plan, avec une symétrie D_{3h} .

II- LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER ⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

Découverte en 1957 par RUDOLF MÖSSBAUER, au cours de son travail de doctorat, la spectroscopie Mössbauer ou spectroscopie de résonance magnétique nucléaire consiste en l'absorption de photons gamma d'énergie comprise entre 10.000 et 100.000 eV, par un noyau atomique. Elle s'applique très vite aux deux éléments ^{57}Fe et ^{119}Sn à cause de l'existence d'interactions hyper fines aisément mesurables.

Lorsqu'un noyau atomique, à l'état fondamental, absorbe un photon et passe vers un état excité, trois interactions principales sont à considérer :

-une interaction mono polaire électrique, causée par la pénétration du nuage électronique dans le noyau de l'atome

-une interaction quadripolaire électrique, causée par un gradient de champ électrique agissant sur le moment quadripolaire du noyau atomique

-une interaction dipolaire magnétique, causée par l'action d'un champ magnétique sur le moment magnétique du noyau. La mesure de ces interactions hyper fines permet de montrer qu'elles sont responsables respectivement de trois paramètres fondamentaux caractérisant un spectre Mössbauer: le déplacement isomérique ou isomère shift (I.S ou δ), l'éclatement quadripolaire (Q.S ou ΔE) et la largeur de la raie Γ .

II-1) Le déplacement isomérique

La pénétration du nuage électronique (essentiellement par les électrons s) dans le noyau atomique crée une interaction d'ordre électrostatique. En supposant que la densité de charge positive dans le noyau est constante et que la densité de charge électronique est partout la même, on calcule aisément l'expression classique de cette interaction.

L'écart δ entre l'énergie du rayonnement gamma émis par la source et celle qui est absorbée de façon résonnante dans l'échantillon lorsque les effets relativistes sont négligeables, vaut:

$$\delta = K \{ |\Psi(o)_s|_a^2 - |\Psi(o)_s|_s^2 \}$$

K est une constante qui dépend du rayon du noyau
le terme $|\Psi(o)_s|_a^2 - |\Psi(o)_s|_s^2$ reflète la différence de densité électronique dans le noyau de l'absorbant et celui de l'émetteur.

Le déplacement isomérique est proportionnel à la différence de densité en électrons s dans le noyau de l'échantillon et dans celui de la source. Dès lors, le renseignement le plus immédiat que donne le déplacement isomérique d'un échantillon concerne son état d'oxydation.

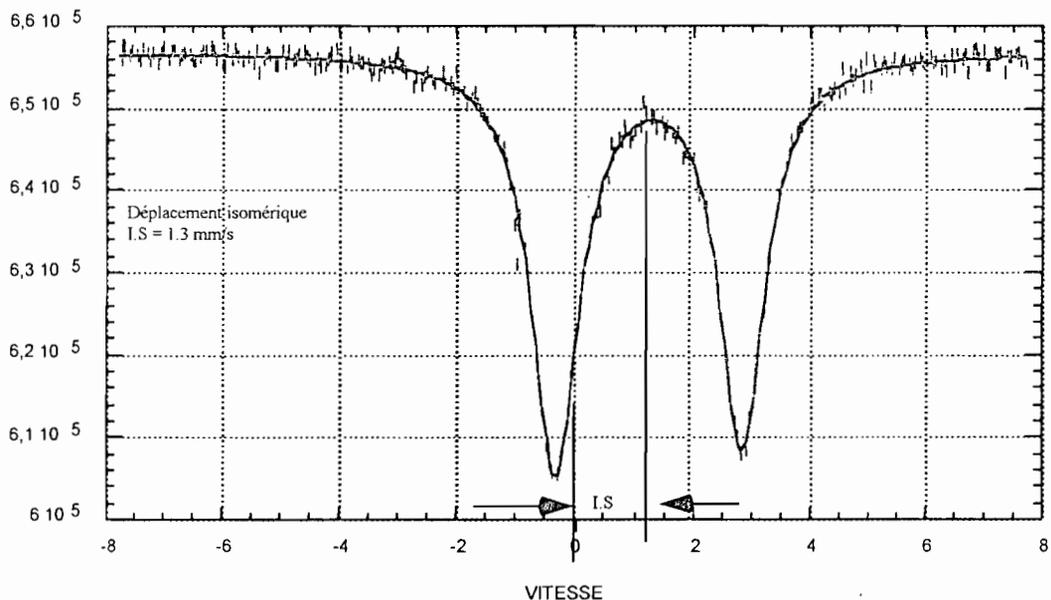
Par rapport au CaSnO_3 (stannate de calcium) utilisé actuellement comme source par la plupart des laboratoires, les déplacements isomériques suivants font l'objet d'un large consensus(17) :

TABLEAU IV : Exemples de déplacements isomériques de l'étain

	Déplacements isomériques
Sn^{2+}	4.0 - 4.8 mm.s^{-1}
Sn II covalent	2.6 - 4.0 mm.s^{-1}
Sn II organométallique	2.1 - 3.0 mm.s^{-1}
Sn métallique	2.0 - 2.6 mm.s^{-1}
Sn IV organométallique	1.2 - 1.6 mm.s^{-1}
Sn IV covalent	0.0 - 1.6 mm.s^{-1}
Sn^{4+}	= 0.0 mm.s^{-1}

Le déplacement isomérique ou isomère shift (I.S) se mesure sur un spectre Mössbauer par l'écart qui sépare le milieu des deux raies de la vitesse zéro. Il s'exprime en mms^{-1} mais représente une différence d'énergie entre le rayonnement gamma émis par la source et celui absorbé par l'échantillon.

EXEMPLE : Détermination du déplacement isomérique I.S sur un spectre Mössbauer



Il existe cependant des logiciels informatiques permettant d'évaluer avec une bonne précision les valeurs des paramètres.

II-2) L'éclatement quadripolaire

Les noyaux atomiques sont insensibles au champ électrique. Ils sont généralement dépourvus de moment dipolaire. Sous l'action d'un champ électrique les noyaux atomiques n'ont aucune orientation privilégiée et ne développent aucune énergie de couplage. Cependant l'existence de moment quadripolaire pourrait être due à un excès ou à un défaut de charge positive sur certains axes, par rapport à la symétrie sphérique.

En électrostatique classique, on sait qu'une répartition quadripolaire de charges s'oriente dans un gradient de champ électrique ce qui entraîne une perturbation des niveaux d'énergie des noyaux et une modification des fréquences de résonance; tout ceci se répercute sur les spectres d'absorption gamma.

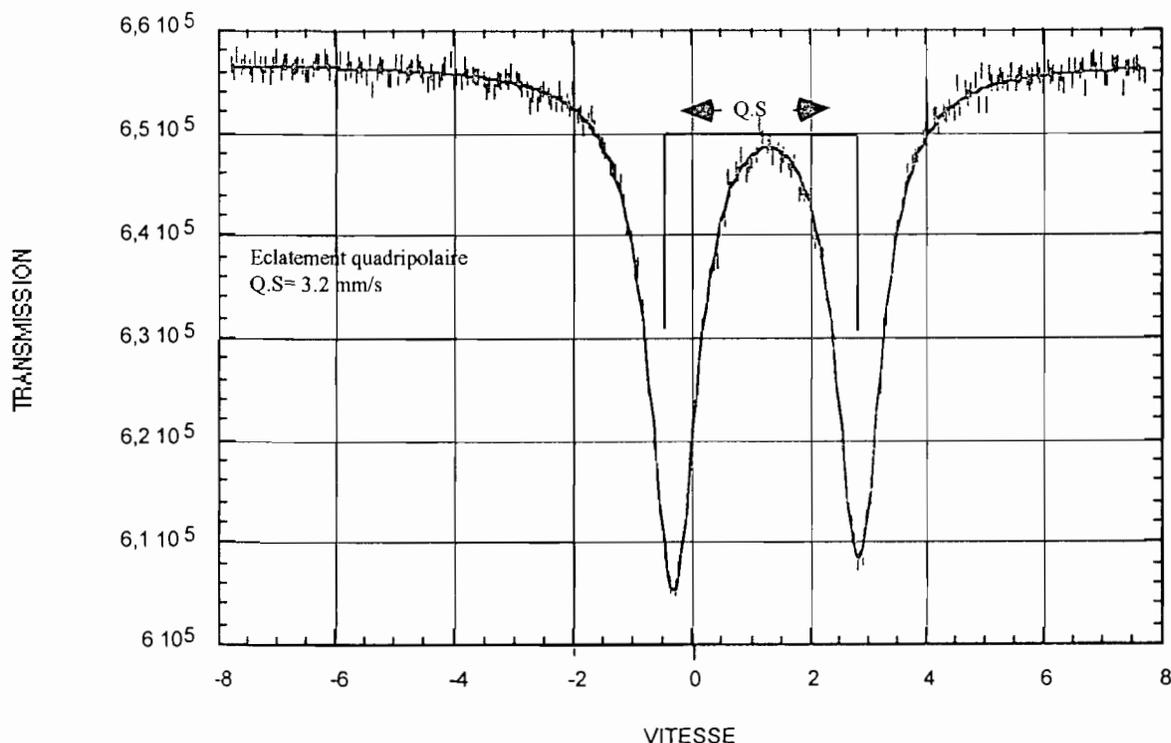
Le gradient de champ est un tenseur représenté par une matrice 3×3 dans un système d'axes cartésien x, y, z .

Gradient de champ

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix}$$

Par conséquent, pour l'étain 119, en présence d'un gradient de champ au site du noyau, la raie unique éclate en un doublet dont l'écart est égal à la différence d'énergie séparant les deux sous-niveaux excités. Le barycentre des deux raies correspond à l'éclatement quadripolaire.

EXEMPLE : Détermination de l'éclatement quadripolaire Q.S sur un spectre Mössbauer



Dans la plupart des publications les auteurs attribuent à l'étain un environnement en tenant compte de la valeur de l'éclatement quadripolaire. (Exemple voir tableau V) (17-18)

TABLEAU V

Structure	Q.S.(mm/s)
Octaèdre cis	1,7 - 2,2
Tétraèdre	2,1 - 2,6
Bipyramide trigonale	3,0 - 4,1
Octaèdre trans	3,5 - 4,5
Bipyramide pentagonale	4,0

Signalons que les premières tentatives pour interpréter les spectres Mössbauer s'appuyaient sur un paramètre ρ (rapport entre l'éclatement quadripolaire et le déplacement isomérique) introduit par HERBER (20). Ce dernier a conclu à une hybridation sp^3 de l'étain chaque fois que ρ était inférieur à 1.8 et une hybridation sp^3d de l'étain lorsque ρ était supérieur à 2.1.

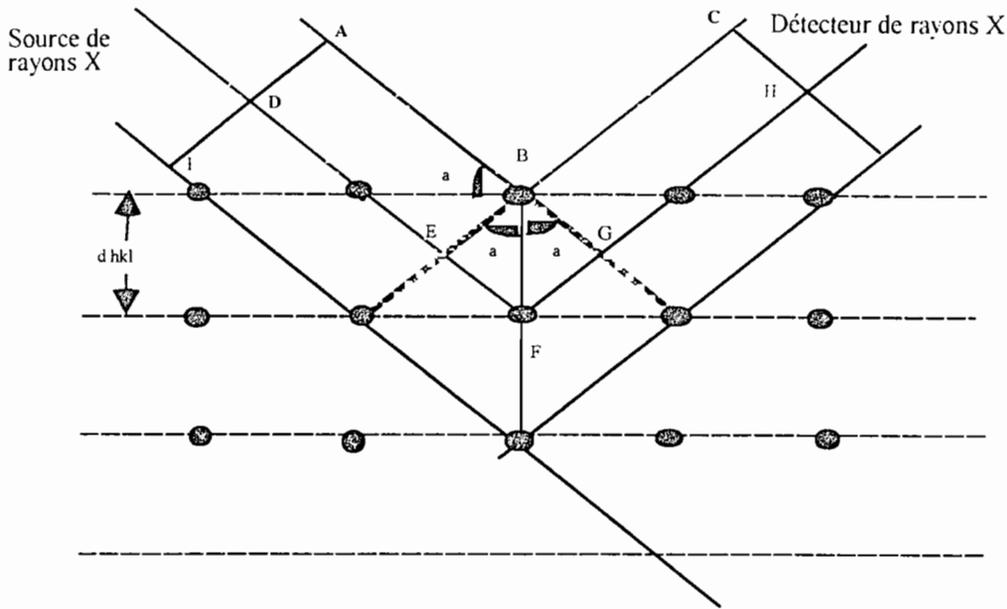
III- LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES MONOCRISTAUX : LA CRISTALLOGRAPHIE ^{(21) (22) (23)}

Découverte par W.H et W.L.Bragg en 1913, la diffraction des rayons X a été très tôt appliquée à la détermination de la structure cristalline de NaCl puis celle de nombreux autres composés en particuliers KCl, ZnS, CaF₂, CaCO₃ et le diamant.

W.L.Bragg avait remarqué que la diffraction des rayons X s'effectuait comme la réflexion sur le plan d'atomes dans le cristal, mais que les rayons n'étaient réfléchis que pour certaines orientations du cristal par rapport à la source de rayonnement et par rapport au détecteur. Ceci est différent de la réflexion de la lumière par un miroir où les angles d'incidence et de réflexion sont égaux. Dans la diffraction des rayons X, la réflexion n'a lieu que si les conditions d'interférence constructive sont satisfaites.

III-1) Equation de Bragg

La figure ci-dessous illustre la condition de Bragg pour la réflexion des rayons X par un cristal. Considérons une coupe à travers un cristal. Les lignes reliant les points noirs représentent des ensembles de plans parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance interplanétaire d_{hkl} . Soit un faisceau monochromatique de rayons X, ADI qui frappe les plans selon un angle d'incidence α . Les rayons A et D sont respectivement diffractés par les atomes situés en B et F. Ces interférences constructives ont lieu si la différence de marche δ_0 entre les deux faisceaux est un multiple entier de la longueur d'onde.



Réflexion de Bragg par une famille de plans cristallins d'espacement d_{hkl}

$$\delta_o = (DF + FH) - (AB + BC)$$

on sait que $AB = DE$ et $BC = GH$ alors $\delta_o = EF + FG$

d'après la figure $EF = FG = d_{hkl} \sin a$ et ainsi $\delta_o = 2 d_{hkl} \sin a$

Soit λ la longueur d'onde et n un entier on a

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin a$$

Pour $n=1$, on a $\lambda = 2d_{hkl}/2 \cdot \sin a$ les réflexions correspondant sont du premier ordre pour une famille de plans distants de $d_{hkl}/2$. Les indices de Miller de cette famille de plan sont $2h2k2l$. La réflexion du second ordre sur les plans hkl ne peut donc pas être distinguée de la réflexion du premier ordre sur les plans $2h2k2l$ et l'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin a$$

III-2)-La diffraction des rayons X par les monocristaux

Avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions hkl et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques, avec le développement de l'informatique, cette détermination se fait avec rapidité et

précision et la diffraction des rayons X s'avère être la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste.

Un diffractomètre piloté par un ordinateur collecte les données : l'angle de Bragg, θ , et l'intensité, I , de chaque réflexion hkl . Le monocristal est monté de façon qu'il puisse tourner autour de l'un des axes cristallographiques. La rotation du cristal amène chaque plan de celui-ci dans la condition de diffraction et les réflexions sont enregistrées sur des clichés nommés clichés de cristal tournant ou oscillant si l'angle de rotation est limité.

Le travail final consiste à mesurer l'intensité de chaque réflexion pour obtenir toutes les données nécessaires à la détermination de la structure du cristal. Cette méthode, bien qu'ayant donné pendant longtemps de bons résultats, reste laborieuse. De nos jours les intensités sont collectées avec un diffractomètre automatique.

III-3)- Résolution des structures de monocristaux

Pour résoudre les structures cristallines, les chimistes créent un ensemble de phases d'essai des facteurs de structure. Deux méthodes sont utilisées:

*la méthode de Paterson utilisée pour résoudre la structure des composés organométalliques par exemple; car elle nécessite la présence d'atomes lourds (au moins un) dans la maille.

*les méthodes directes, lorsqu'il n'y a pas d'atome lourd, sont utilisées pour la détermination de la structure des composés organiques, biologiques et des clusters.

III3-1)- Cartes de Paterson

Paterson a signalé qu'une série de Fourier avec les valeurs F_{hkl} comme coefficients produit une carte de densité électronique tridimensionnelle, mais qu'une série de Fourier avec les coefficients $|F_{hkl}|^2$ présente des pics qui correspondent à tous les vecteurs inter atomiques :

$$P(u,v,w) = 1/V \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

V représente le volume de la maille. Les coordonnées du vecteur joignant les deux atomes sont : u, v, w .

La taille du vecteur est proportionnelle au produit des numéros atomiques des atomes concernés. Par exemple dans le cas d'une structure contenant des atomes d'étain et de carbone, la taille du vecteur Sn - Sn est proportionnelle à $(50 \times 50) = 2500$, celle de Sn - C est proportionnelle à $(50 \times 6) = 300$ et celle d'un vecteur C - C à $(6 \times 6) = 36$. Ainsi, on constate que le pic du Sn - Sn se détache largement de tout le reste, de même que le pic Sn - C qui est très loin du pic

C - C. Il faut cependant noter que la résolution devient de plus en plus difficile si le nombre d'atomes augmente.

III-3-2)-Méthodes directes

Lorsque tous les atomes dans le cristal ont un pouvoir diffusant semblable, les méthodes directes s'appliquent plus facilement. Ces méthodes reposent sur le fait que la densité électronique dans une structure doit toujours être positive et que la structure est formée d'atomes discrets à symétrie sphérique. Avec un calcul de probabilité pour les valeurs de la phase on obtient une carte de densité électronique de la maille. Les programmes de calcul les plus utilisés sont ceux de MULTAN et SHELX.

IV-) LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

Lorsqu'un noyau possède un spin, il est possible de faire une étude par spectroscopie RMN. C'est le cas des noyaux : ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , ^{121}Sb .

Les paramètres à extraire des spectres de résonance magnétique nucléaire : déplacements chimiques et constantes de couplage, sont extrêmement importants de par les renseignements qu'ils donnent sur les densités de spins ou de charges, et sur la géométrie nucléaire. Les absorptions de résonance magnétique sont directement proportionnelles au nombre de noyaux résonants.

L'intégration des pics sur un spectre RMN ^1H à partir des aires des pics correspondant aux différents protons (ceux du cation et des résidus SnR_2 ou SnR_3), permet de confirmer la stéochimétrie du composé ; en effet l'aire du pic (ou des pics) est proportionnel au nombre de protons dus à ce dernier (ou à ces derniers). Le spectre RMN ^{119}Sn nous renseigne sur les différents types d'étain dans un composé organométallique. La connaissance de la constante de couplage $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ et du déplacement chimique de l'étain permettent de déterminer l'environnement autour de l'étain.

V-) INSTRUMENTATION

Les analyses élémentaires 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 en Italie.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en pastille KBr ou en suspension dans le nujol avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B, les faces étant en iodure de césium ou en polyéthylène pour les spectres basses fréquences. Les spectres ont été enregistrés à Dakar (SENEGAL) et au laboratoire de chimie inorganique, métallorganique et analytique de l'Université de PADOVA en Italie.

Les spectres R.M.N (en solution dans le chloroforme) ont été pris à l'Université Catholique de Louvain la neuve (Belgique) avec un spectrophotomètre Bruker 300.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans un cryostat à azote liquide à température de 80,0K. La source CaSnO_3 est maintenue à la température ambiante et à une accélération constante . Un logiciel adéquat a été utilisé pour affiner les spectres (l'Université Catholique de Louvain la neuve).

Les structures moléculaires ont été résolues pour la diffraction des rayons X à l'Université Catholique de Louvain la neuve à l'aide d'un programme SHELXTL.

**C-) ETUDES SPECTROSCOPIQUE ET
CRISTALLOGRAPHIQUE DES
COMPLEXES OBTENUS**

1^{ère} PARTIE

**COMPLEXES OBTENUS AVEC
LES LIGANDS MOLYBDATO**

INTRODUCTION

MÜLLER, BOGGE et SCHIMANSKI (26) ont étudié la nature bidentate et bichélatante du tétrathiomolybdate MoS_4^{2-} .

Les études spectroscopiques des molybdates MoO_4^{2-} et MoO_4^{4-} ont été réalisées par WEINSTOCH et coll (10).

SALL(8) a synthétisé des composés d'addition de $\text{MoO}_4(\text{Me}_4\text{N})_2$ avec des halogénures métalliques et des halogénures organostanniques. Il a établi par l'étude de la spectroscopie infrarouge le comportement polydentate de l'ion MoO_4^{2-} ainsi que sa tendance à la chélation.

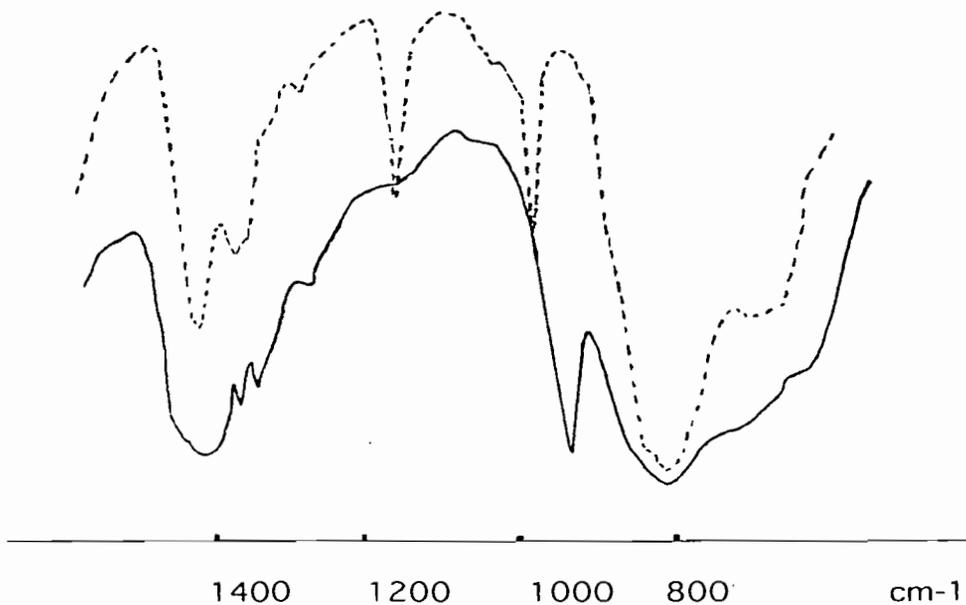
Nous avons étendu l'étude à d'autres stéochimétries et aux composés du sel $\text{MoO}_4(\text{Et}_4\text{N})_2$ pour élucider entre autres, le rôle du cation dans la nature des complexes formés et leur stabilité. Les travaux menés nous ont permis d'obtenir deux types de complexes : des complexes d'addition qui sont formellement des complexes obtenus par addition directe de dihalogénures métalliques ou des halogénures organostanniques sur l'oxoanion d'une part, des complexes de substitution-addition d'autre part.

Nous présentons d'abord les spectres infrarouge des ligands (figure 00). Les fortes bandes qui apparaissent sur les deux spectres au voisinage de 1400 cm^{-1} sont dues au nujol et aux molécules d'eau. Dans le cas du complexe $\text{MoO}_4(\text{Et}_4\text{N})_2$ les bandes vers 1200 et 1000 cm^{-1} peuvent être attribuées aux Et_4N^+ ; de même dans $\text{MoO}_4(\text{Me}_4\text{N})_2$, la bande localisée à 950 cm^{-1} , est due au cation Me_4N^+ . Les bandes fortes au voisinage de 800 cm^{-1} présentes sur les deux spectres sont attribuées à l'anion MoO_4^{2-} .

Figure (00) : Spectres infrarouge des ligands

— $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

..... $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

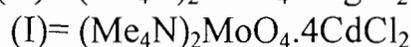
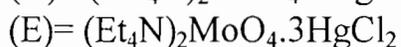
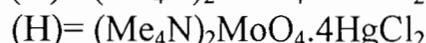
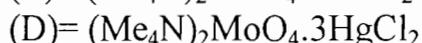
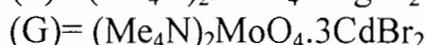
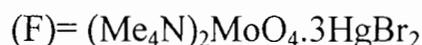
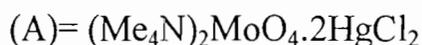


I-) Complexes d'halogénures métalliques

I-1) Complexes d'addition avec les dihalogénures métalliques



avec $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $n = 2, 3, 4$; $\text{M} = \text{Hg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$



Sur la figure (1) est représenté le spectre infrarouge du complexe (E) $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$ et les attributions des bandes fondamentales ainsi que la symétrie de l'anion de l'ensemble des complexes ci-dessus sont sur le tableau VI.

La symétrie T_d du molybdate dans les complexes (A) et (B) avait permis à SALL et coll.(27) d'envisager une structure discrète avec un molybdate bichélatant, Schéma (a).

L'absence de ν_1 et le non éclatement de ν_3 dans le cas des complexes (D) et (G) permettent de conclure à un molybdate de groupe ponctuel T_d . Partant de toutes ces données spectrales nous proposons (pour ces deux composés) une structure dimère représentée sur le schéma (b) et une structure à chaîne infinie schéma (b').

La symétrie C_{3v} du molybdate dans les complexes (E) et (F) nous permet d'envisager une structure discrète avec un molybdate trichélatant, schéma (c) ou une structure avec un molybdate tri-unidentate.

Enfin pour les complexes quadrinucléaires (H) et (I), la symétrie T_d du molybdate permet de proposer une structure discrète avec un molybdate tétrachélatant schéma (d) ou tétra-unidentate schéma (e).

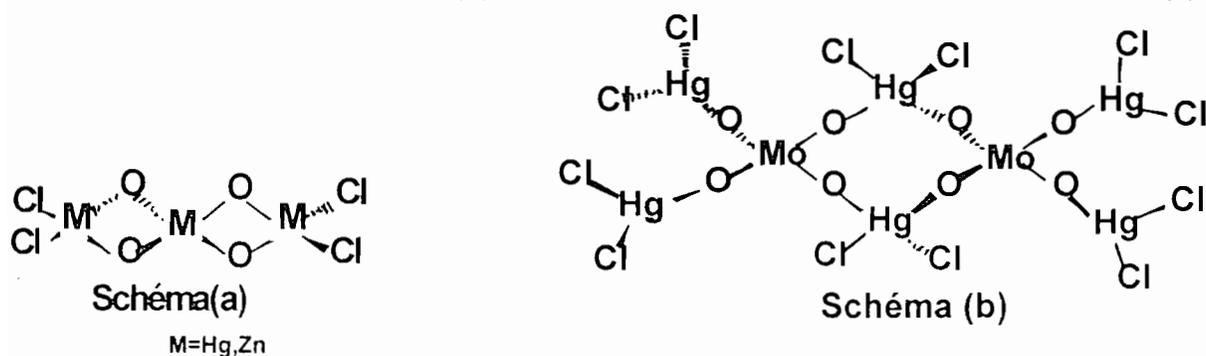


Figure (1) : Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2HgCl_2$

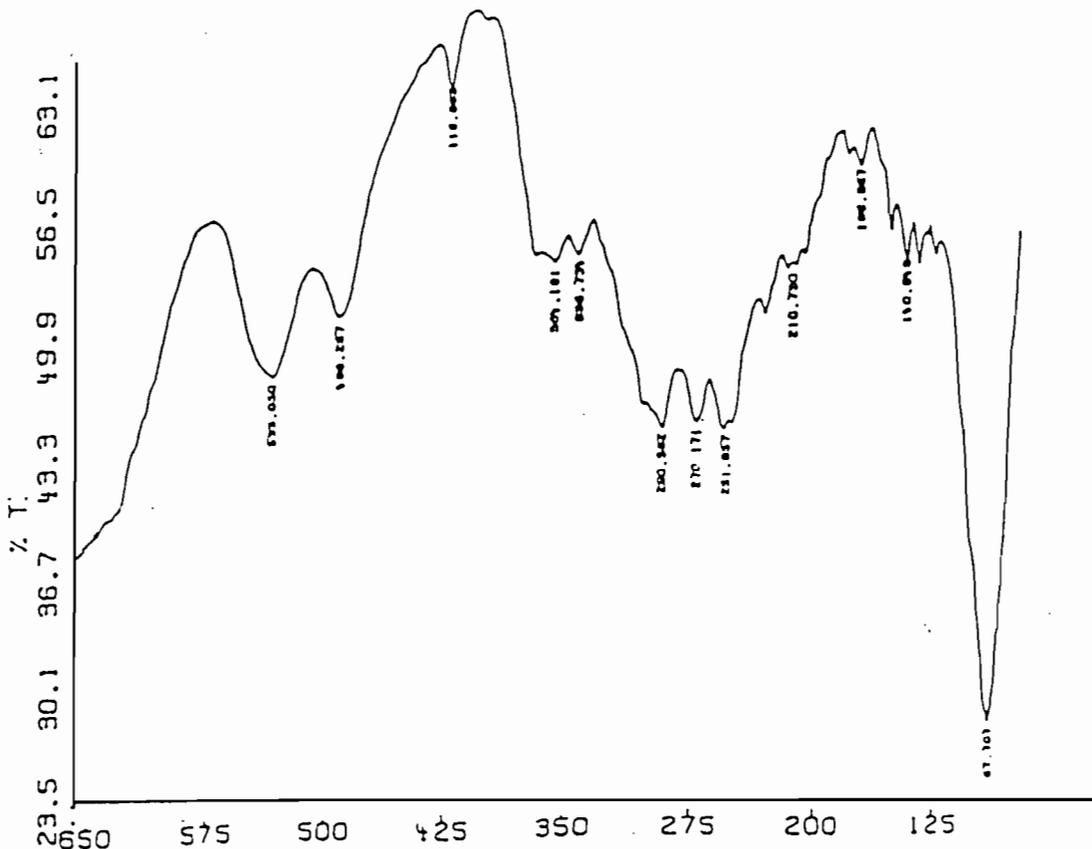
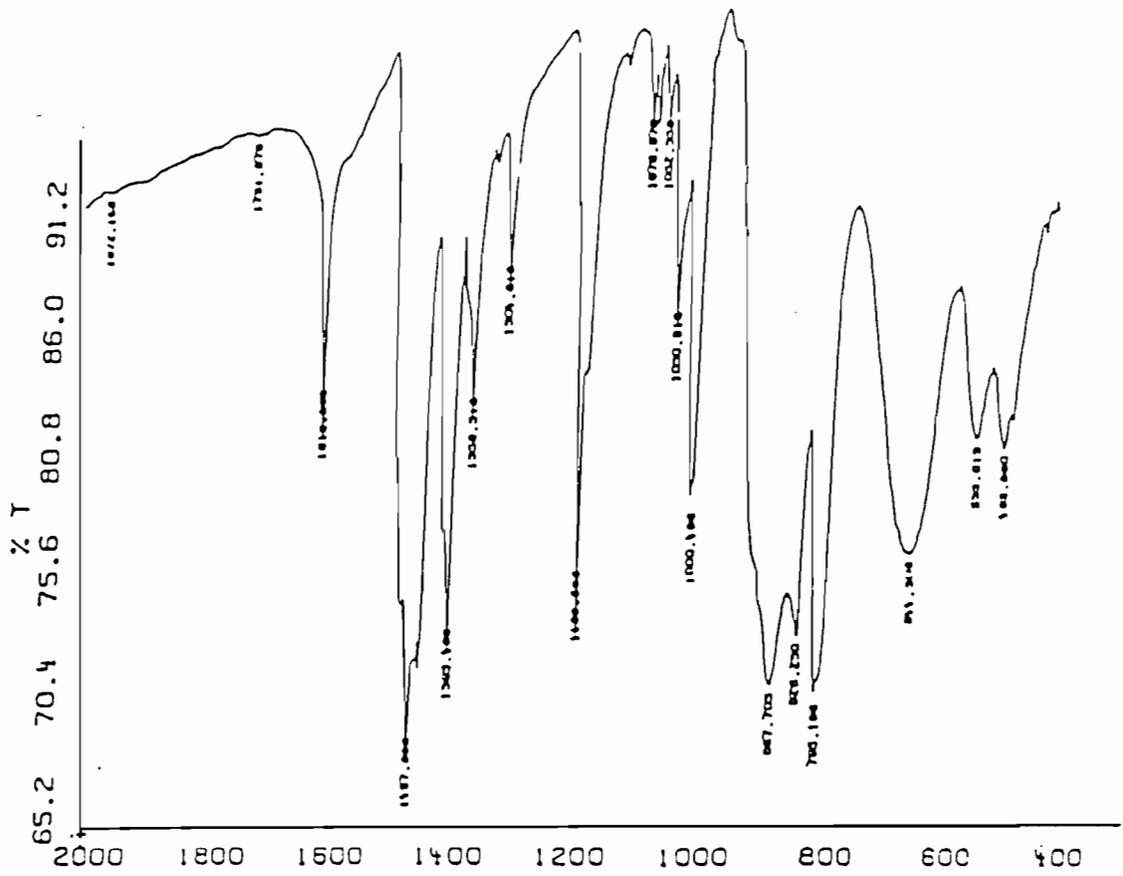
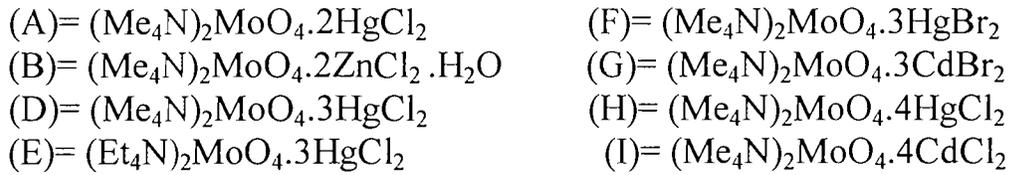


TABLEAU VI

Attributions des bandes fondamentales des complexes :



Attributions	FREQUENCES (cm ⁻¹)							
	(A)	(B)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
ν_1	---	---	---	910ep	901m	---	---	---
ν_3	814F	883F 804F	893F	867F 828m 644F	883F 825TF 770ep	841m	880F 830F 800F	770F 738F
ν_2	---	---	---	533F 489m	539F 493m	----	---	---
ν_4	464m	450m	448m	395m 354m 338m	367m 339m	341m	450m	355m
ν_{M-O}	300f	330ep	300m	290m	303F	300F	320m	315F
ν_{M-X}	270m	275F	270F	270m	271m	153F	270F	200F
Symétrie de l'anion	T _d	T _d	T _d	C _{3v}	C _{3v}	T _d	T _d	T _d

Avec M = Hg ; Cd ; Zn

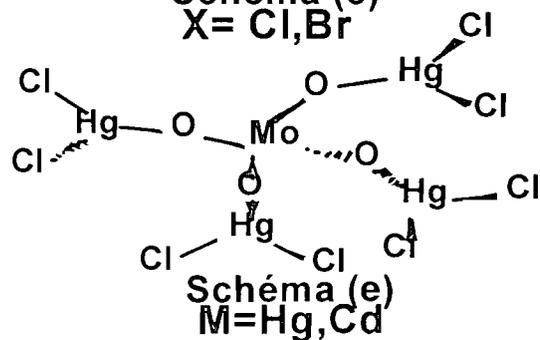
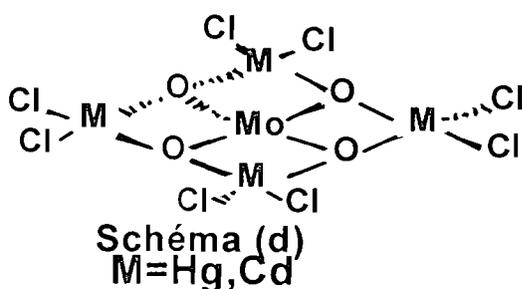
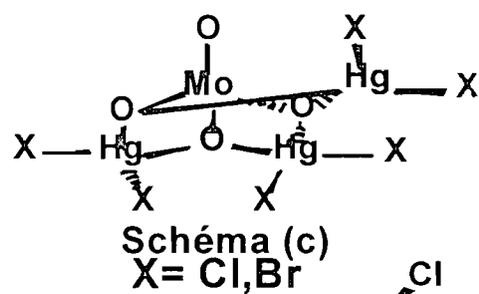
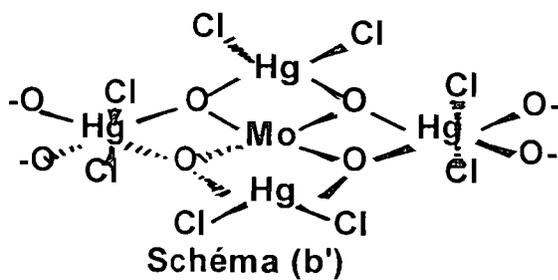
X = Cl ; Br

TF= très forte

F= forte

m= moyenne

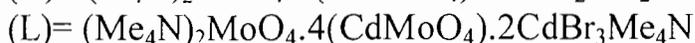
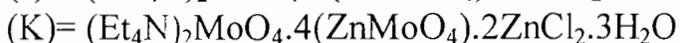
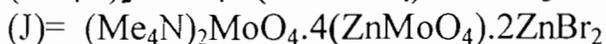
ep = épaulement



I-2) Complexes de substitution-addition avec les dihalogénures métalliques

I-2-1) $(R_4N)_2MoO_4 \cdot 4(ZnMoO_4) \cdot 2ZnX_2$

(R= Me ; Et X= Cl ; Br) et



Sur les figures (2), (3) et (4) nous avons reproduit les spectres infrarouge des complexes (J), (K) et (L) respectivement ; les attributions des bandes fondamentales sont sur le tableau VII.

Le chevauchement des bandes dans le domaine des vibrations de valence ne permet pas de faire la différence entre deux molybdates différents mais de symétrie T_d avec effet de cristal et la présence simultanée d'un molybdate T_d et d'un molybdate de symétrie C_{2v} ; tout choix serait arbitraire.

Nous attribuons les bandes de valence aussi bien que les vibrations de déformation aux deux molybdates sans prévoir avec exactitude quelle bande appartient à quel molybdate .

-a) Dans l'hypothèse de deux molybdates de symétrie T_d nous pouvons proposer une structure infinie dans laquelle un molybdate central tétrachélatant est lié par chélation à quatre $ZnMoO_4$ qui sont liés chacun à un ZnX_2 partagé (schéma f). Dans le cas du cadmium les deux molécules de Me_4NBr peuvent se lier directement aux atomes de cadmium liés au molybdate central par liaison dative simple.

-b) Dans l'hypothèse de la présence simultanée d'un molybdate de symétrie T_d et d'un molybdate de symétrie C_{2v} , nous proposons une structure discrète avec un molybdate tétrachélatant central lié à deux groupements $CdMoO_4CdBr_3NMe_4$ et à deux groupements $CdMoO_4$ (schéma g). (Dans le cas des composé du zinc on trouve les structures en remplaçant les $CdBr_3$ par des ZnX_2).

Schéma (f)

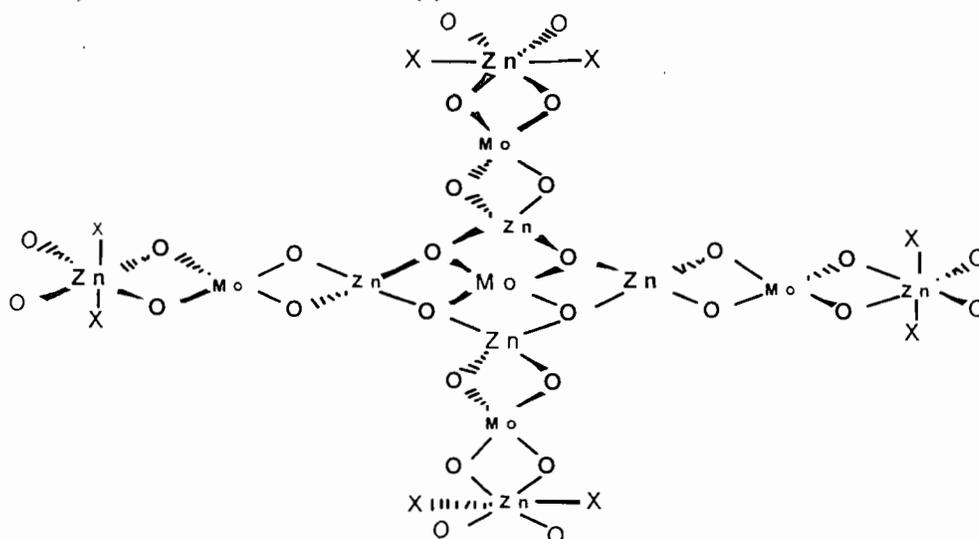


Figure (2) : Spectre infrarouge du complexe
 $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 4(ZnMoO_4) \cdot 2ZnBr_2$

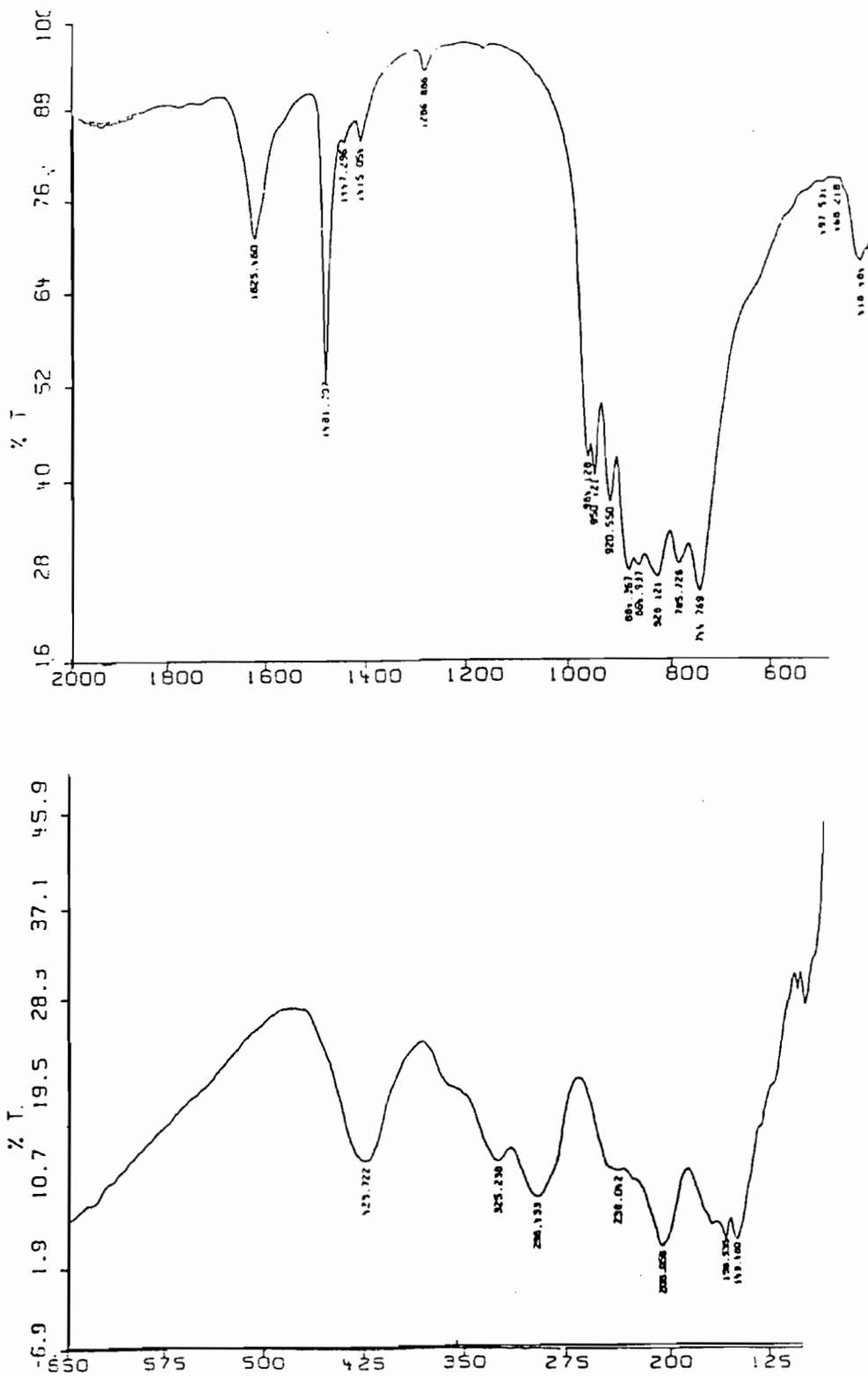


Figure (3) : Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 4(ZnMoO_4) \cdot 2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$

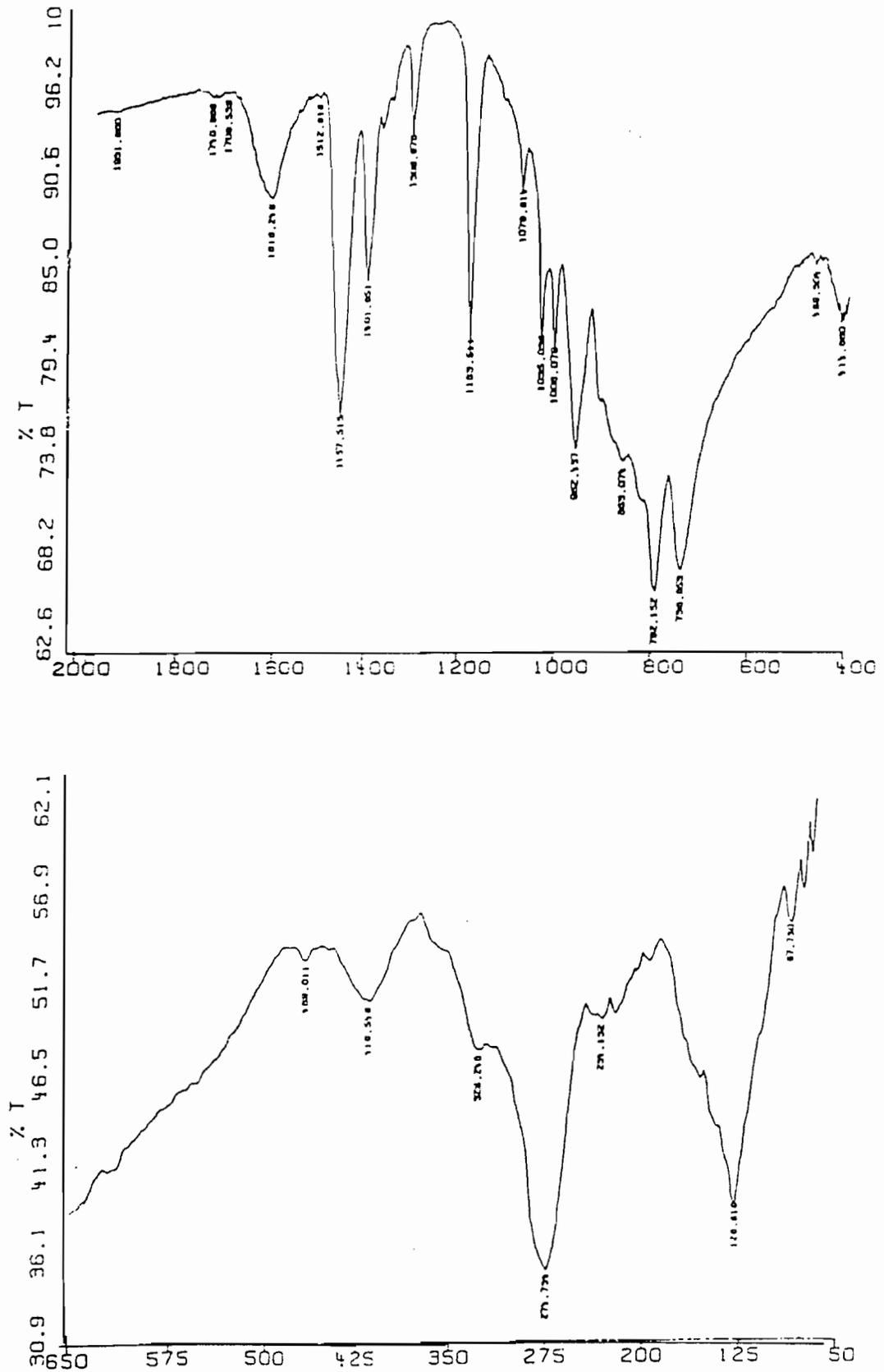


Figure (4) : Spectre infrarouge du complexe
 $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdBr}_3(\text{Me}_4\text{N})$

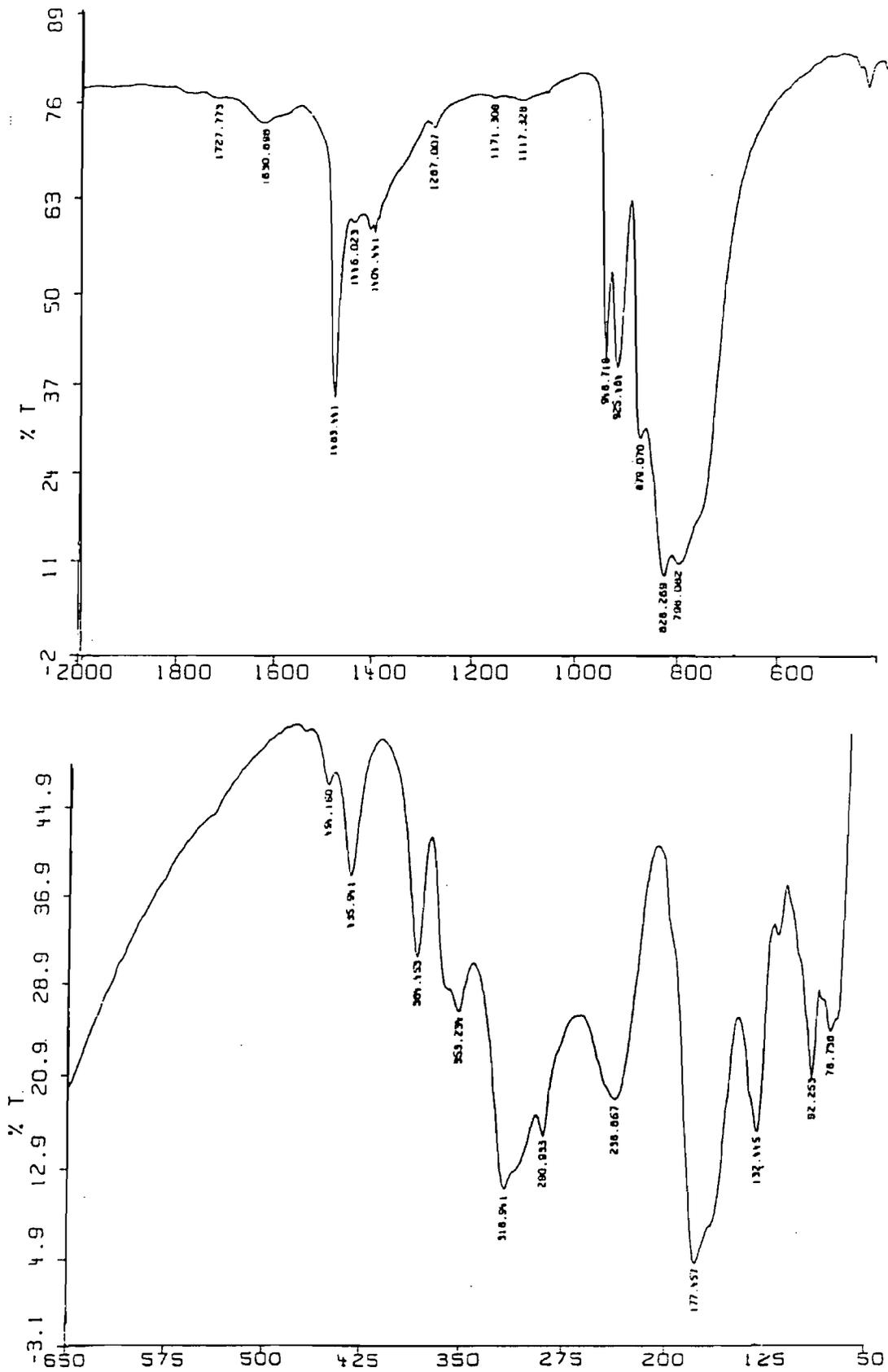


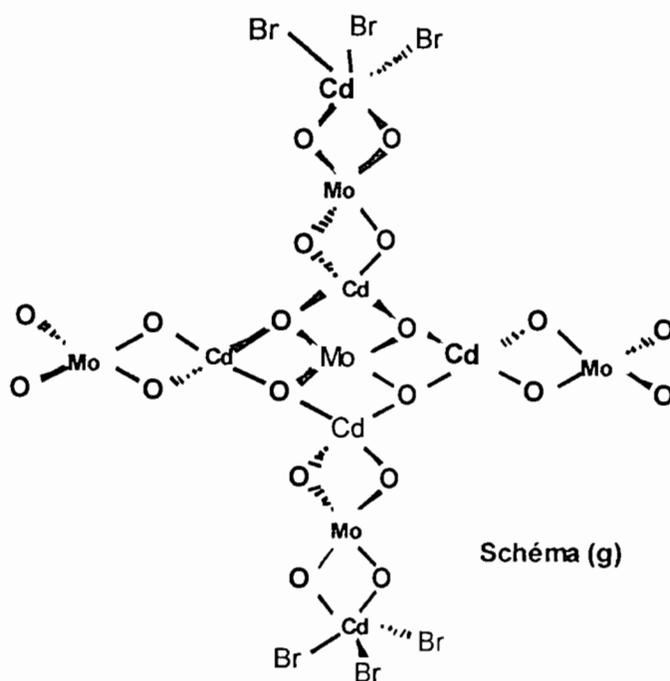
Tableau VII

Attributions des bandes fondamentales des complexes :

(J)= $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnBr}_2$ (K)= $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L)= $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdBr}_3\text{Me}_4\text{N}$

Attributions	FREQUENCES (cm^{-1})		
	(J)	(K)	(L)
Vibrations de valence de MoO_4	920	962m	925m
	884	792m	879m
	864	738m	828TF
	828	863m	798F
	795		730F
	744		
ν_2	423m	469f	435m
ν_4	360ep	416m	384m
	325m		360m
			353m
			318F
$\nu_{\text{M-O}}$	296m 325m	329ep	290m 238m
$\nu_{\text{M-X}}$	206m	274F	177TF
Symétrie de l'anion	T_d ou $T_d + C_{2v}$	T_d ou $T_d + C_{2v}$	T_d ou $T_d + C_{2v}$

TF= très forte F= forte m=moyenne f=faible ep=épaulement



I-2-2) $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot (\text{ZnMoO}_4) \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure (5) nous avons reproduit le spectre infrarouge de ce complexe et sur le tableau VIII, les attributions des bandes fondamentales.

L'apparition de ν_1 sous forme de trace, le non éclatement de ν_3 et l'absence de ν_2 , permettent de conclure à une symétrie T_d pour le molybdate. La structure proposée est une chaîne infinie avec des molybdates bichélatants schéma (h).

Cependant rien n'empêche a priori de considérer le complexe dans sa composition triviale $\text{Me}_4\text{NMoO}_4 \cdot \text{ZnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, la structure serait une chaîne infinie avec un molybdate bichélatant, l'environnement autour du zinc étant pyramidal à base carrée schéma (i). Il faut noter que l'existence de deux bandes dues au $\nu\text{Zn-O}$ favorise la première structure.

I-2-3) $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 2\text{CdCl}_2$

Sur le tableau VIII sont reportées les attributions des bandes fondamentales du spectre infrarouge de ce complexe ainsi que la symétrie de l'anion. La non apparition de ν_1 et ν_2 , le non éclatement de ν_3 permettent de conclure à un molybdate de symétrie T_d . Le spectre RMN du solide de ce complexe est reporté sur la figure (R1). Il indique l'existence de deux types de Cd à différents environnements dans le rapport 2 : 1 (rapport de aires).

La structure proposée, dérivant des données spectroscopiques est discrète avec des molybdates bichélatants, l'environnement autour du métal étant tétraédrique schéma (j). Ce type de structure avait déjà été retrouvé dans des complexes de substitution addition par DIASSE-SARR(28).

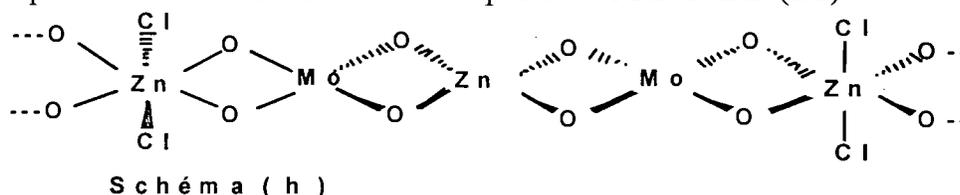


Schéma (h)

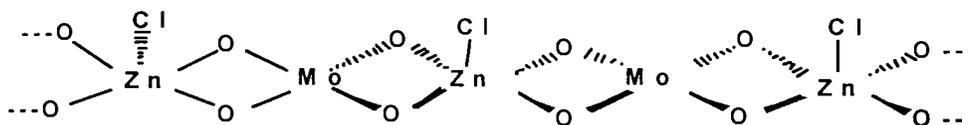


Schéma (i)

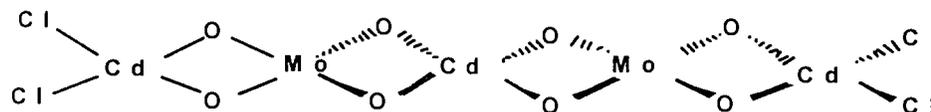


Schéma (j)

Figure (5) : Spectre infrarouge du complexe
 $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot ZnMoO_4 \cdot 2ZnCl_2 \cdot 2H_2O$

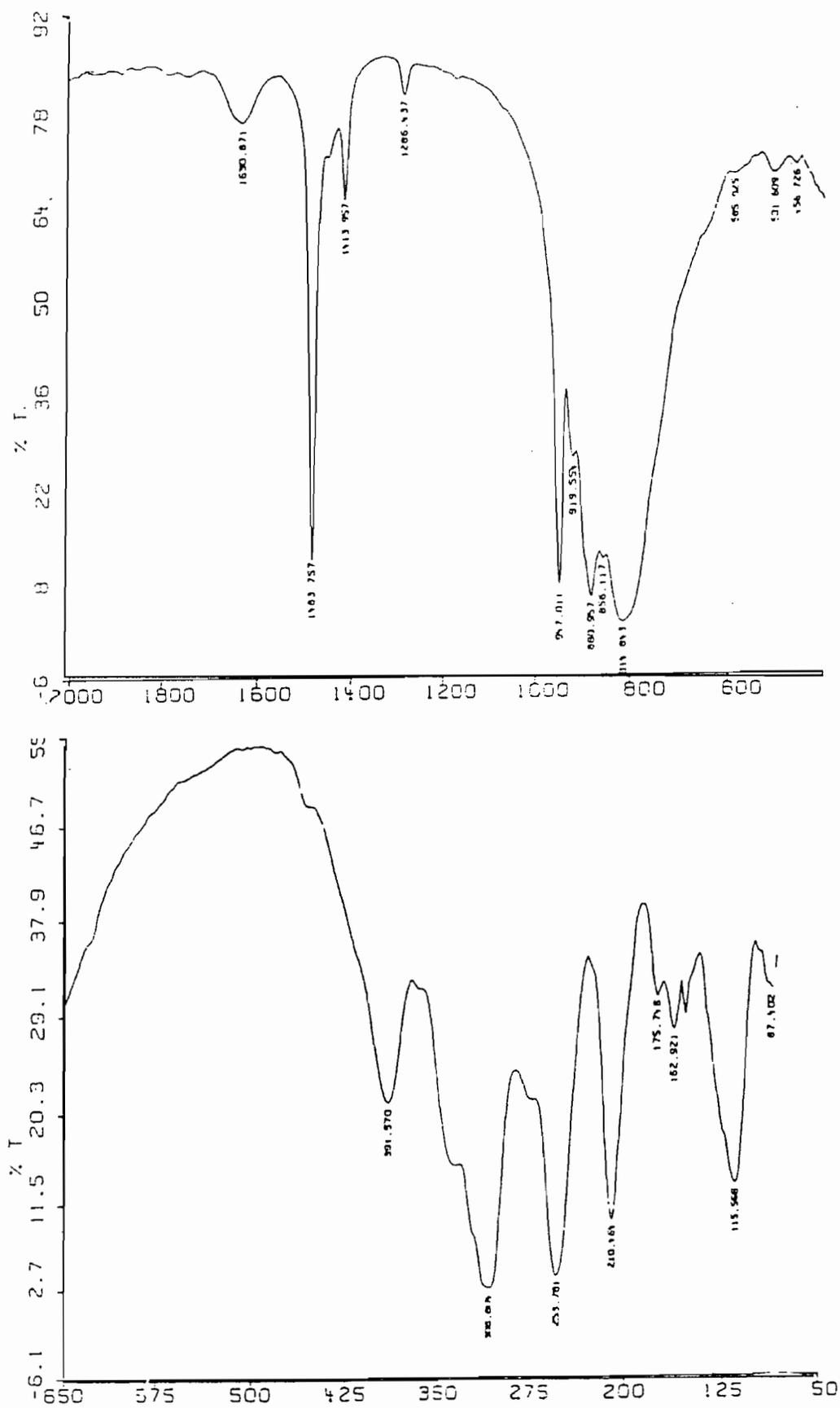
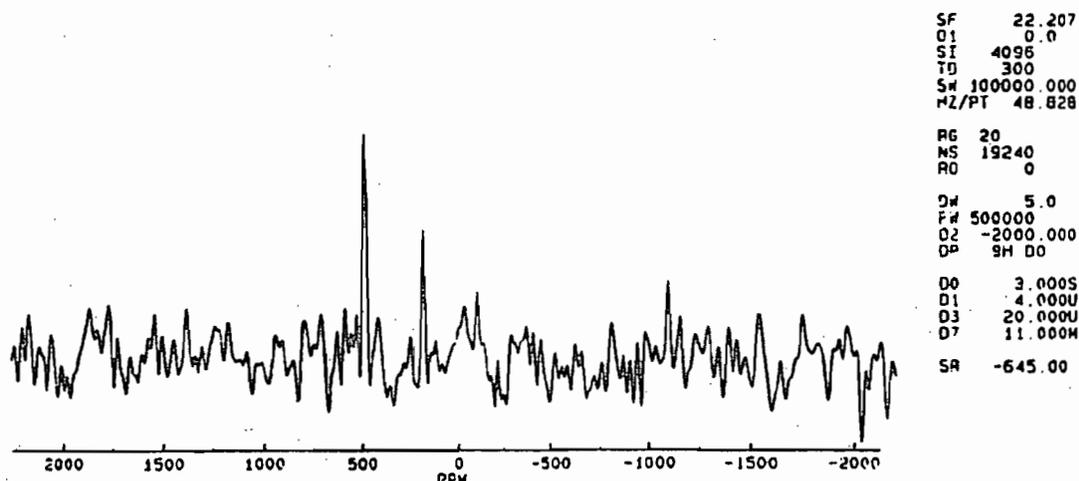


Figure (R1) : Spectre R.M.N du solide pour le complexe

I-2-4) $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot (\text{HgMoO}_4) \cdot 4\text{HgBr}_2$

et



Sur la figure (6) nous avons reproduit le spectre infrarouge du complexe bromé et les attributions sur le tableau VIII.

L'apparition de ν_1 à 907 cm^{-1} sous forme d'une bande faible et le non éclatement de ν_3 , permettent de conclure à un groupe ponctuel T_d pour le molybdate. La structure proposée est une chaîne infinie avec des molybdates tétrachélatants. L'environnement autour du Hg central, dans le cas du complexe chloré, est octaédrique (schéma k); alors que dans le cas du complexe bromé, l'environnement autour du Hg central est tétraédrique (schéma l). L'approche des chlorures est sûrement plus aisée que celle des bromures; cependant il est difficile d'exclure le rôle du cation stabilisateur.

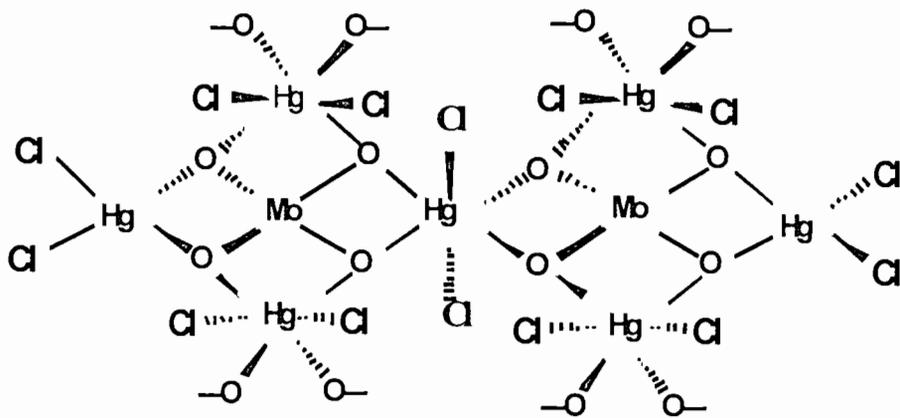


Schéma (k)

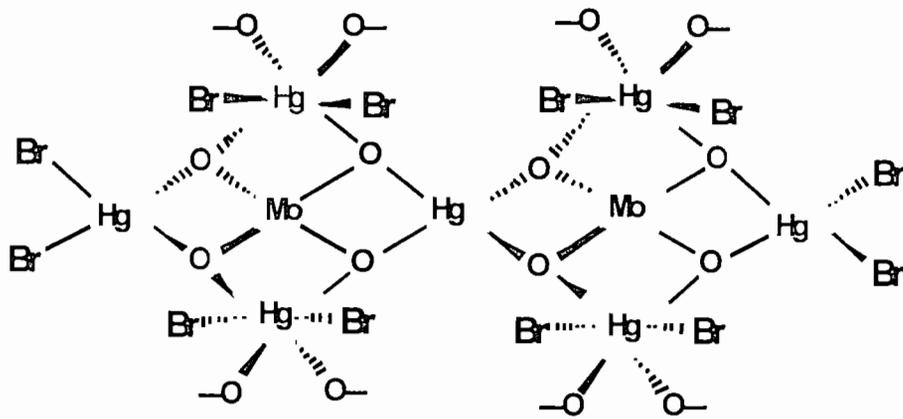


Schéma (l)

Figure (6) : Spectre infrarouge du complexe $(Et_4N)_2MoO_4.HgMoO_4.4HgBr_2$

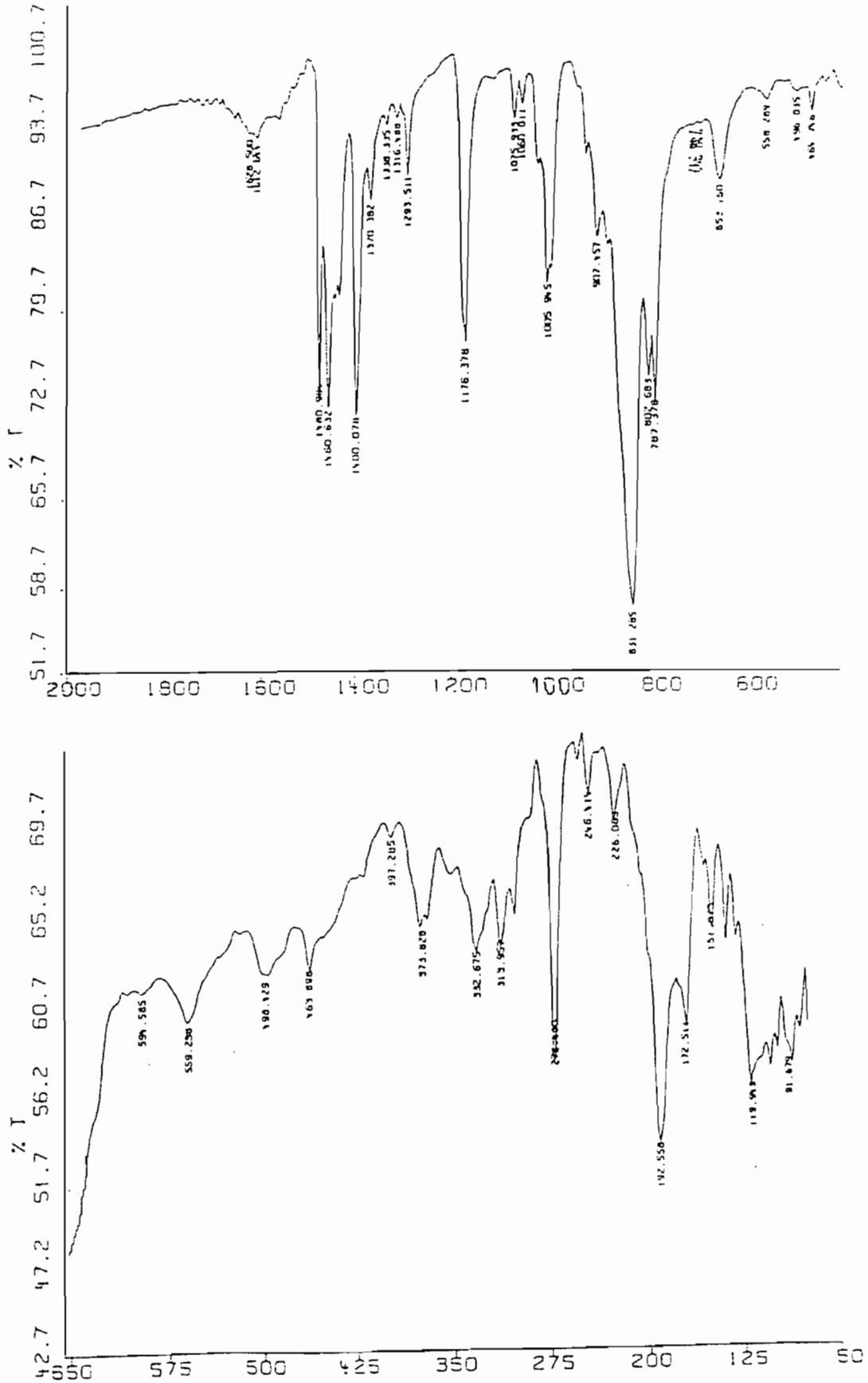


TABLEAU VIII

Attributions des bandes fondamentales des complexes :

(M)= (Me₄N)₂MoO₄.(ZnMoO₄).ZnCl₂.2H₂O

(N)= (Me₄N)₂MoO₄.CdMoO₄.2CdCl₂

(O)= (Et₄N)₂MoO₄.(HgMoO₄).4HgBr₂

(P)= (Me₄N)₂MoO₄.(HgMoO₄).4HgCl₂.2Me₄NCl

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (cm ⁻¹)			
	(M)	(N)	(O)	(P)
v1	919Tf	----	----	----
v3	880F 856Tf 814 m	839F	831F	806F
v2	----	----	----	----
v4	391 m	435 f	498m 463m 373m	450m
vM-O	316ep 308F	308 F	332m 313m	320ep
vM-X	253f	250F	272F	270F
Symétrie de l'anion	T _d	T _d	T _d	T _d

Tf= très faible F= forte m=moyenne f=faible ep=épaulement

I-2-5) 2[(Me₄N)₂MoO₄].CdMoO₄.3CdBr₂

et

(Me₄N)₂MoO₄. 3(CdMoO₄).2CdCl₂.Me₄N

Sur le tableau IX sont reportées les attributions des bandes fondamentales de ces complexes ainsi que les symétries des anions.

L'absence de la vibration de valence symétrique v1 dans le cas du complexe bromé et le non éclatement de v3 permettent de conclure à un groupe ponctuel T_d pour le molybdate. La vibration de valence antisymétrique v4 apparaît à 306 cm⁻¹. Partant de ces données spectrales, nous proposons, une structure discrète avec des molybdates bichélatants et le Cd central étant hexacoordiné, schéma (m).

Pour le complexe chloré v1 apparaît sous forme de trace. L'absence de v2 et le non éclatement de v3, nous poussent à attribuer une symétrie T_d au molybdate. Les deux bandes à 240 et 205cm⁻¹ sont dues respectivement à vCd-O et vCd-Cl. Nous proposons une structure discrète avec un molybdate bichélatant, schéma (n).

TABLEAU IX

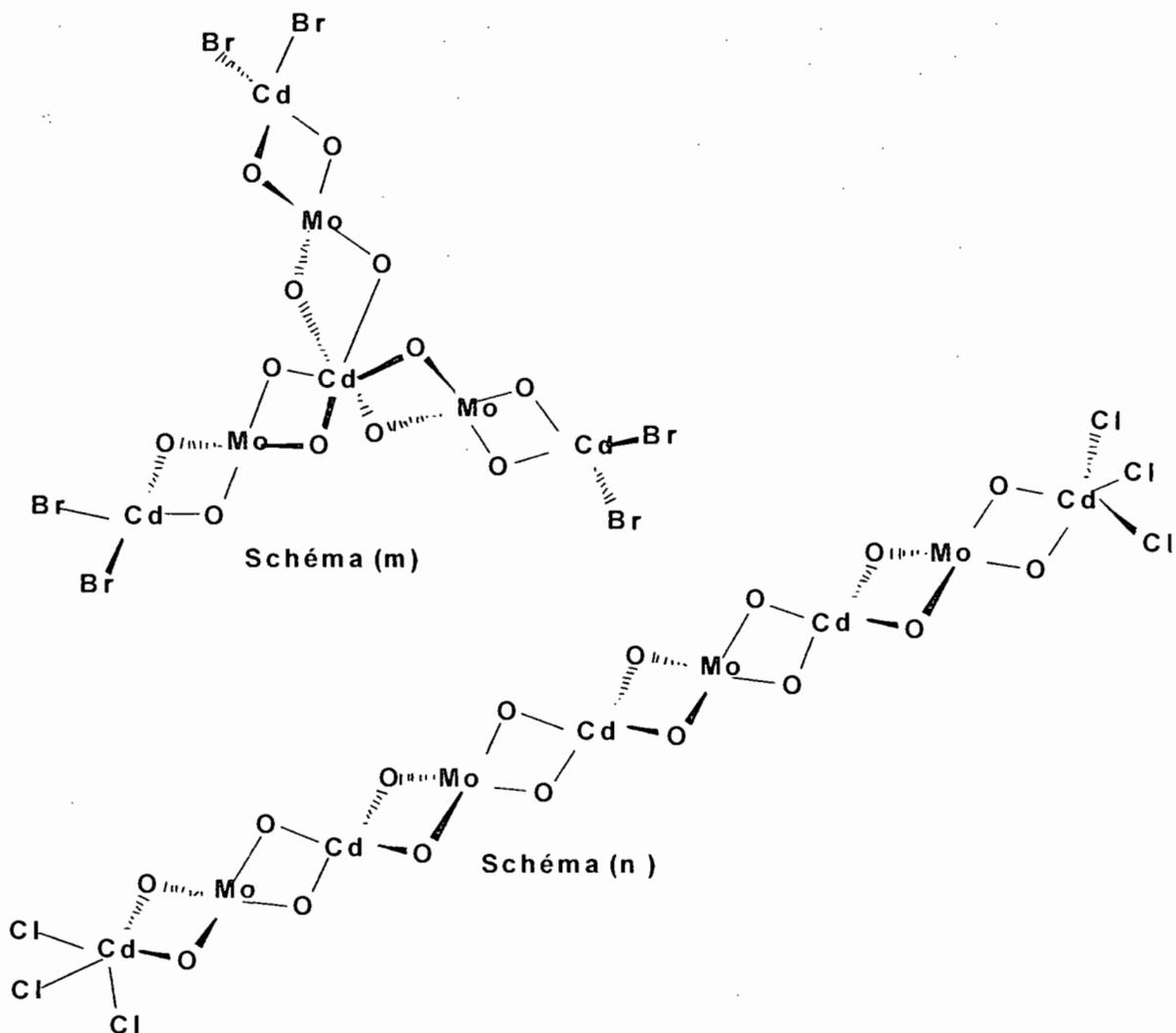
Attributions des bandes fondamentales des complexes :

(Q)= $2(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 3\text{CdBr}_2$

(R)= $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdCl}_3\text{Me}_4\text{N}$

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (cm^{-1})	
	(Q)	(R)
ν_1	----	960Tf
ν_3	821TF	844TF
ν_2	436f	-----
ν_4	306TF	310F
$\nu_{\text{Cd-O}}$	240m	240ep
$\nu_{\text{Cd-X}}$	176TF	205F
Symétrie de l'anion	T_d	T_d

Tf= très faible TF= très forte m=moyenne f=faible ep=épaulement



I-2-6) $3[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4] \cdot \text{ZnMoO}_4 \cdot 4\text{ZnBr}_2$

Et

 $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3(\text{ZnMoO}_4) \cdot 3/2\text{ZnCl}_2$

Les attributions des bandes fondamentales des deux complexes ci-dessus sont reportées sur le tableau X. Pour le complexe bromé, le très faible éclatement de ν_4 et l'absence de ν_1 , permettent de considérer l'éclatement de ν_3 comme étant dû à un effet de cristal et de conclure à un molybdate de symétrie T_d .

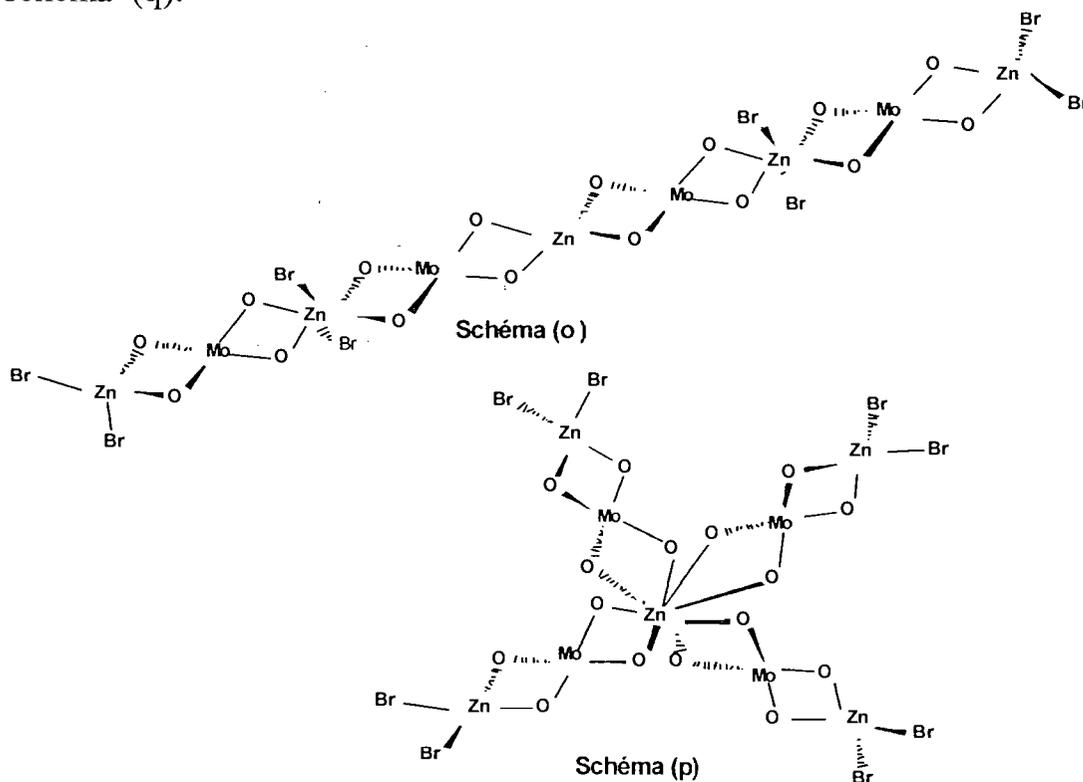
Partant de ces données spectrales nous proposons :

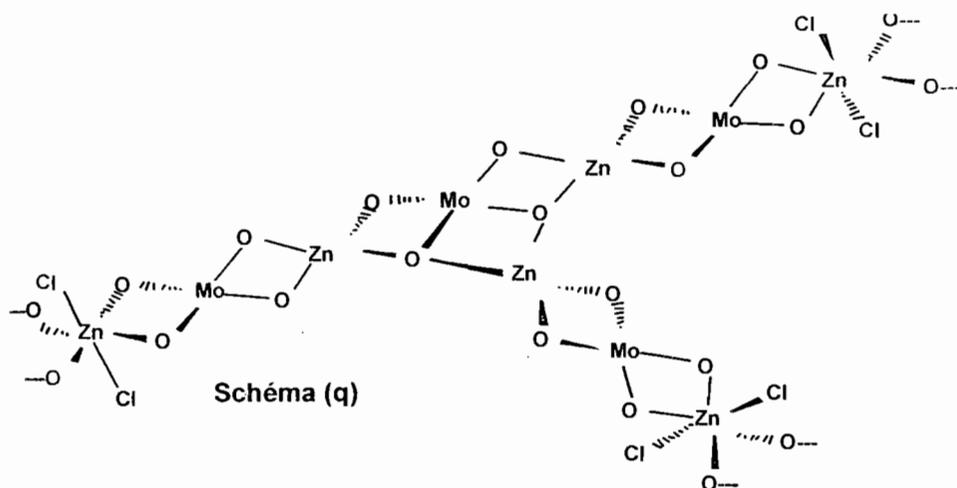
-une structure discrète avec des molybdates bichélatants, et un Zn central tétraédrique schéma (o)

-une structure discrète avec des molybdates bichélatants, le Zn étant octacoordiné (schéma p). DIASSE-SARR a proposé le même type de coordination dans le complexe $3(\text{Me}_4\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot 4\text{CdBr}_2$ (29) .

Ce deuxième type devrait entraîner une grande différence au niveau des vibrations de ZnO du fait de l'encombrement autour de Zn d'ou l'apparition de deux forte bandes à 255 et 230 cm^{-1} attribuées à $\nu_{\text{Zn-O}}$.

Concernant le complexe chloré, l'apparition de ν_1 à 960 cm^{-1} , l'éclatement de ν_3 et le nombre de bande permettent d'envisager l'existence de deux types de molybdate de symétrie T_d et C_{2v} . Les trois bandes d'intensité moyenne associées à la bande à 960 cm^{-1} seraient certainement dues au molybdate de symétrie C_{2v} ; alors que la bande très intense à 795 cm^{-1} serait due à ν_3 du molybdate de symétrie T_d . La structure rendant compte de ces données spectrales est tridimensionnelle avec un molybdate central de symétrie C_{2v} , schéma (q).





I-2-7) $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnBr}_2$

et

$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{ZnMoO}_4) \cdot 3\text{ZnBr}_2$

Sur le tableau X sont reportées les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes ci-dessus, sur la figure (7) le spectre infrarouge du complexe obtenu avec le tétraéthylammonium.

Dans le cas du premier complexe (U), la non apparition de ν_1 et le très faible éclatement de ν_3 , permettent de conclure à un molybdate de symétrie T_d . La structure proposée est discrète avec un molybdate bichélatant schéma (r).

Pour le complexe obtenu avec le tétraéthylammonium, ν_1 apparaît à 945cm^{-1} ; l'éclatement de ν_3 et le nombre de bandes dans la zone de valence permettent d'envisager l'existence de deux types de molybdate :

-l'un de symétrie C_{2v}

-l'autre de symétrie T_d

Les trois bandes d'intensité moyenne associées à la bande à 945cm^{-1} seraient dues au molybdate de symétrie C_{2v} ; alors que la bande très intense à 793cm^{-1} serait due à ν_3 du molybdate de symétrie T_d . La structure rendant compte de ces données spectrales est discrète, schéma (s).

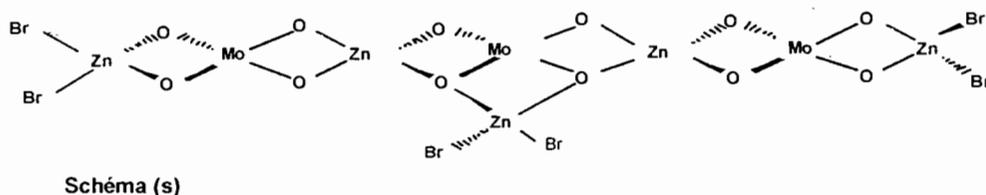
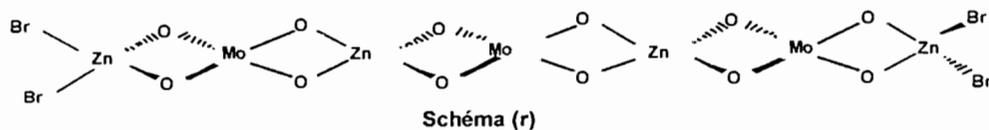


Figure (7) : Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2(ZnMoO_4) \cdot 3ZnBr_2$

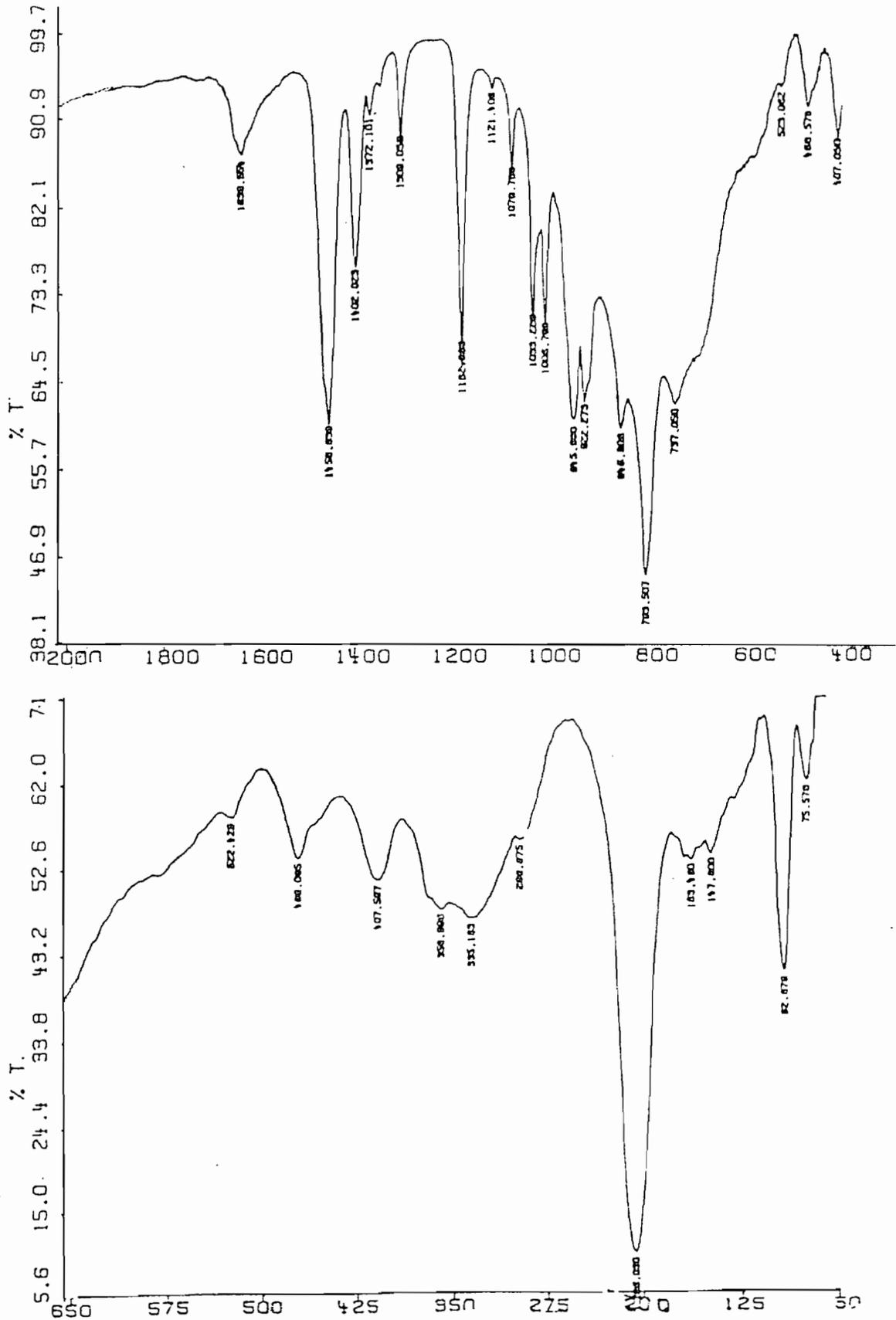
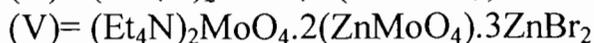
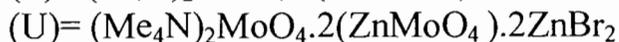
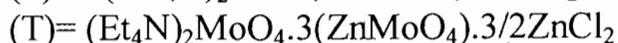


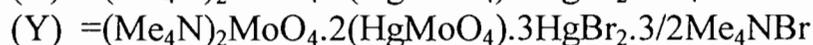
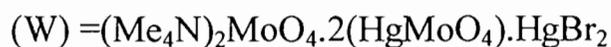
TABLEAU X

Attributions des bandes fondamentales des complexes :



ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (cm ⁻¹)			
	(S)	(T)	(U)	(V)
v1	960m	---	945F
v3	887F	947F	949	922 m
	821F	915m	918 TF	846 m
		850ep	868	793 F
		795TF	742	737 m
v2	...	455m	----	522 tf
v4	320m	410m	306 f	407 m
		390ep		370
		355m		358
				355
vZn-O	255F	260ep	295 m	296 ep
	230F		240 ep	
vZn-X	205TF	270TF	210 TF	206 TF
Symétrie de l'anion	T _d	T _d +C _{2v}	T _d	T _d +C _{2v}

Tf= très faible TF= très forte m=moyenne f=faible ep=épaulement

I-2-8) $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{HgMoO}_4) \cdot n\text{HgBr}_2 \cdot n'\text{Me}_4\text{NBr}$
(n= 1 ; 2 ; 3) (n'= 0 ; 1 ; 3/2)

Sur le tableau XI nous avons reporté les attributions des bandes fondamentales ainsi que la symétrie des anions. Le très faible éclatement de v4 et l'absence de v1, dans tous les cas, permettent d'expliquer l'éclatement de v3 comme étant dû à un effet de cristal et de conclure à un molybdate de symétrie T_d

Le complexe (W) peut être considéré comme dérivant du complexe $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{HgMoO}_4)$ par addition d'une molécule de HgBr₂. Nous pouvons logiquement envisager une structure du type P₄O₆ en considérant la formule dimère $(\text{MoO}_4)_6(\text{HgMe}_4\text{N})_4 \cdot 2\text{HgBr}_2$; les quatre Hg seraient aux

sommets d'un tétraèdre et reliés entre eux par des molybdates bichélatants. On peut imaginer la cage en interactions certes faibles avec les HgBr_2 externes qui seraient partagées entre deux faces. La structure proposée, schéma (t), est tridimensionnelle avec quatre HgBr_2 pontants.

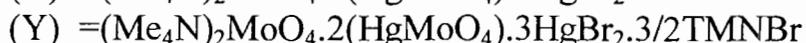
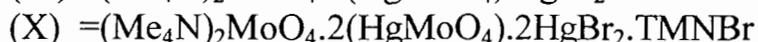
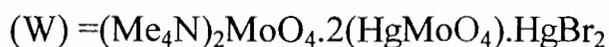
Pour le complexe (X), nous proposons une structure tridimensionnelle avec un HgBr_2 sur chacune des faces, les bromures seraient des ponts entre deux cages.

Enfin pour le complexe (Y) les HgBr_2 seraient en interaction suivant les six côtés de la cage avec les molybdates et seraient liés aux HgBr_2 d'une autre cage grâce à un pont Br^- ; la structure proposée est tridimensionnelle.

Ce type de structure similaire à P_4O_6 a déjà été synthétisée dans notre laboratoire dans le cas du sulfate par Diasse-Sarr (28) et dans le cas du tungstate par Debarros (30).

Tableau XI

Attributions des bandes fondamentales des complexes :



Attributions	FREQUENCES (cm^{-1})		
	(W)	(X)	(Y)
ν_1	----	----	----
ν_3	895 862 F 779	898 F 858 m 779 TF 667 m	910 m 898 m 877 m 837 F 788 F
ν_2	453 f	455 f	457 f
ν_4	339 F 332 m 322 m	369 m 352 m 339 m 322 m	419 m 345 F 322 f
$\nu_{\text{Hg-O}}$	287m	299 TF 273 m	301 m 274 m
$\nu_{\text{Hg-X}}$	188 TF	187 TF	188 TF
Symétrie de l'anion	T_d	T_d	T_d

TF= très forte F= forte m=moyenne f=faible ep=épaulement

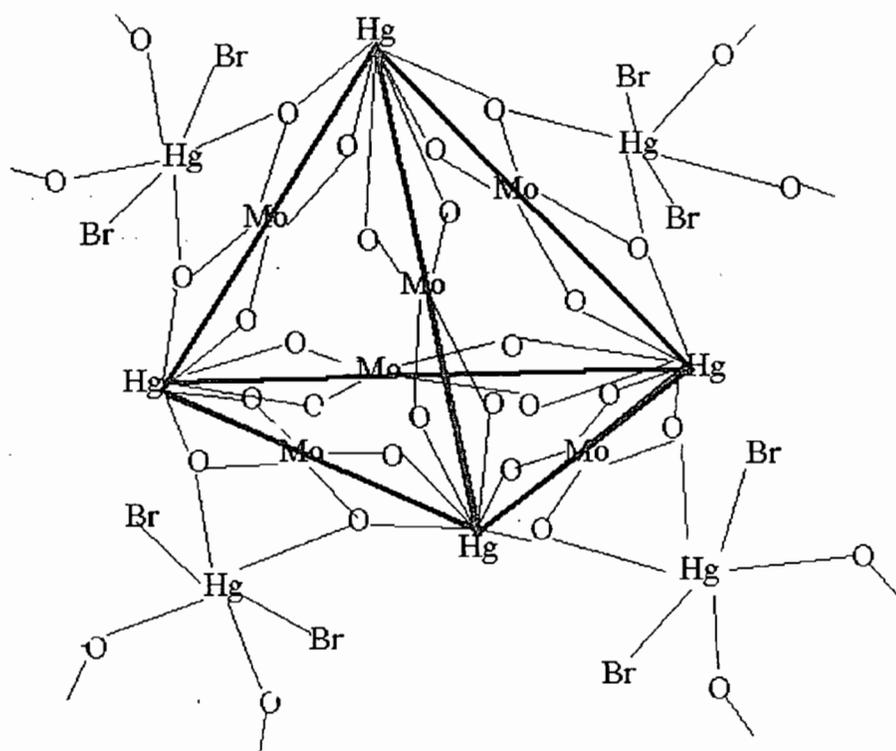


Schéma (t)

II -) COMPLEXES STANNIQUES

II-1) $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2(SnPh_2MoO_4)$

Sur la figure (8) nous avons reproduit le spectre infrarouge de ce complexe, sur le tableau XII les attributions des bandes fondamentales ainsi que la symétrie de l'anion.

La vibration de valence symétrique ν_1 apparaît à 931cm^{-1} . L'éclatement de ν_3 et le nombre de bandes permettent de conclure à deux type de molybdate de symétrie T_d et C_{2v} .

Dans $SnPh_2(H_2PO_2)_2$, Sall(8) localise $\nu_{as}SnC_2$ à 300cm^{-1} alors que Debarros (30) localise $\nu_{as}SnC_2$ à 275cm^{-1} dans $(Me_4N)_2WO_4 \cdot 2(SnPh_2WO_4)$. Ceci nous permet d'attribuer la bande à 274cm^{-1} à $\nu_{as}SnC_2$.

Les bandes moyennes à 230 et 222cm^{-1} sont attribuées à $\nu_{s}SnC_2$ et ν_{Sn-O} respectivement ; ce qui permet de conclure à un SnC_2 coudé. La structure proposée est discrète avec un molybdate bichélatant au centre (T_d) et deux molybdates terminaux (C_{2v}). Le groupement SnC_2 est angulaire schéma (u). Cependant rien n'empêche d'envisager un développement de type infini avec un environnement octaédrique autour de Sn et un SnC_2 coudé.

II-2) $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 3SnPh_3Cl$

Sur le tableau XII nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales de ce complexe ainsi que la symétrie de l'anion.

Nous notons l'apparition de ν_1 à 932cm^{-1} et l'éclatement de ν_3 en plusieurs composantes. La vibration de valence antisymétrique $\nu_{as}SnC_3$ apparaît à 271cm^{-1} . L'absence de $\nu_{s}SnC_3$ corrobore un groupement SnC_3 plan.

Sur la figure (m1) est représenté le spectre Mössbauer du complexe. La valeur du déplacement isomérique $\delta = 1.23\text{mm.s}^{-1}$; permet de conclure à un seul type de Sn IV organométallique. L'éclatement quadripolaire $\Delta E = 3.21\text{mm.s}^{-1}$ est supérieur à celui de $SnPh_3Cl$ (2.48mm.s^{-1}) (29) ce qui confirme la coordination. En effet dans $Et_4NNO_3 \cdot 3SnPh_3Cl$ (31) les paramètres Mössbauer sont $\delta = 1.64\text{mm.s}^{-1}$, $\Delta E = 3.14\text{mm.s}^{-1}$. Partant de ses données spectrales, nous proposons un environnement bipyramidal trigonal autour de Sn la structure proposée est discrète, avec un molybdate tri-unidentate schéma (v).

II-3) $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 3(SnPh_3)_2MoO_4$

Sur le tableau XII nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales de ce complexe ainsi que la symétrie de l'anion.

La vibration de valence symétrique ν_1 apparaît à 929cm^{-1} . L'éclatement de ν_3 et le nombre de bandes permettent d'envisager l'existence de molybdate de symétries C_{3v} avec effet cristal.

La présence de la bande intense à 275 cm^{-1} due à ν_{asSnC_3} d'après Wharf et coll. (32) et Lahlou et Diop (33) l'absence de bande à 213 cm^{-1} permettent de conclure à un groupement SnC_3 de symétrie D_{3h} .

Les valeurs du déplacement isomérique $\delta = 1.20\text{ mm.s}^{-1}$ et de l'éclatement quadripolaire $\Delta E = 3.06\text{ mm.s}^{-1}$, indiquées sur la figure (m2), permettent de conclure à un seul type de Sn IV organométallique trans-coordiné comme dans $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2(\text{SnPh}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (16). La structure proposée est discrète schéma(w).

Tableau XII

Attributions des bandes fondamentales des complexes :

(Z1) $= (\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{SnPh}_2\text{MoO}_4)$

(Z2) $= (\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$

(Z3) $= (\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3(\text{SnPh}_3)_2\text{MoO}_4$

Attributions	FREQUENCES (cm^{-1})		
	(Z1)	(Z2)	(Z3)
ν_1	931 m	932 m	929 m
ν_3	910F 840 f 810 tf 786 TF 657 F	873 f 855 f 793 f	868 m 849m 784 F
ν_2	575 m	435 ep	435 ep
ν_4	415 m 373 m 323 TF	397 f 340 F	395 f
ν_{asSnC_3}		273 TF	275 TF
ν_{asSnC_2}	274 F		
ν_{sSnC_3}		---	---
ν_{sSnC_2}	230 F		
$\nu_{\text{Sn-O}}$	222 F	325 F	326 F
$\nu_{\text{Sn-Cl}}$		273 TF	
Symétrie de l'anion	$T_d + C_{2v}$	C_{3v}	C_{3v}

TF= très forte F= forte m=moyenne f=faible ep=épaulement

Figure (8) : Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 2SnPh_2MoO_4$

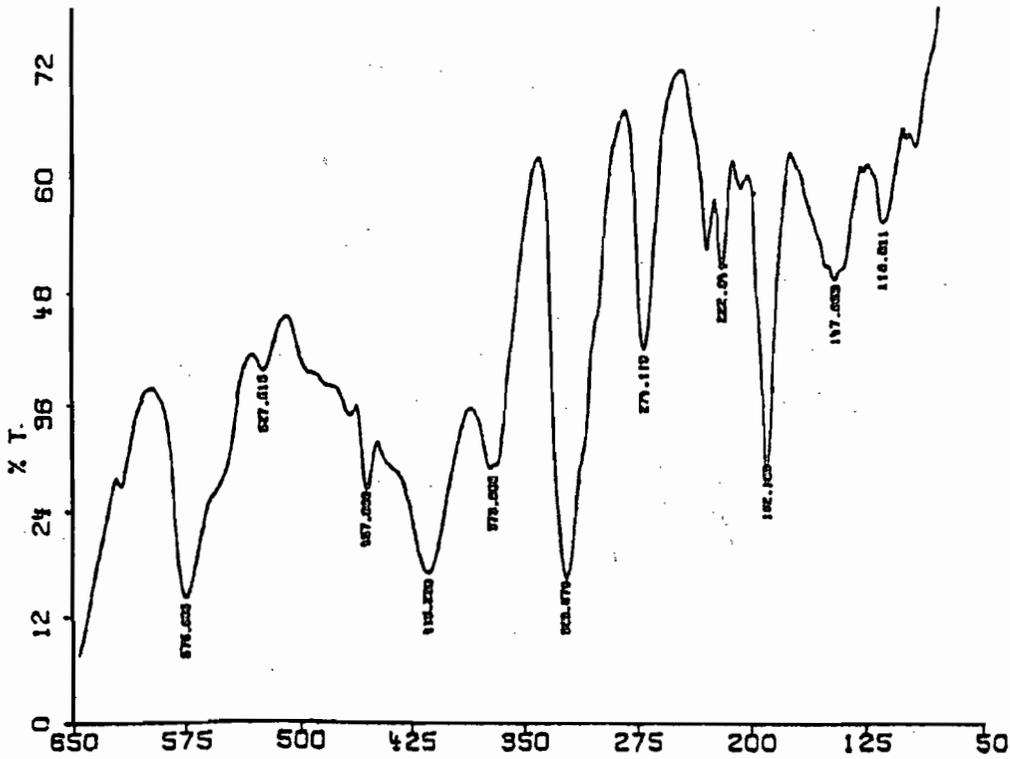
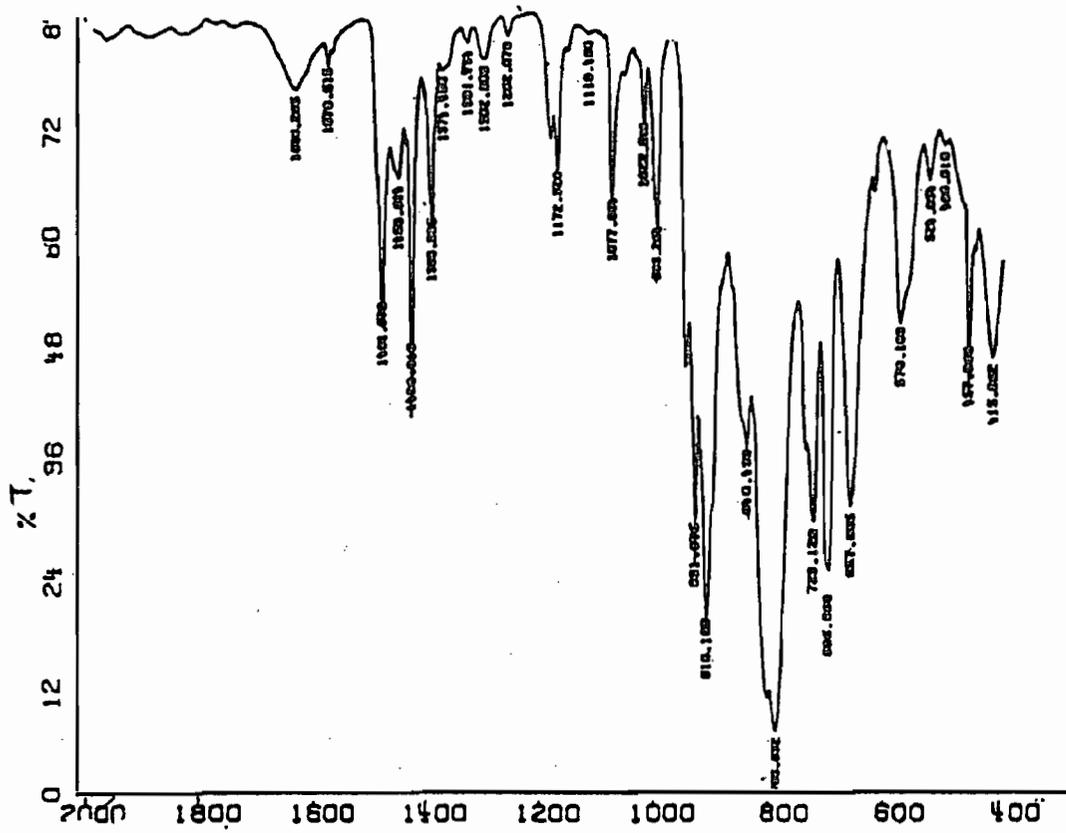
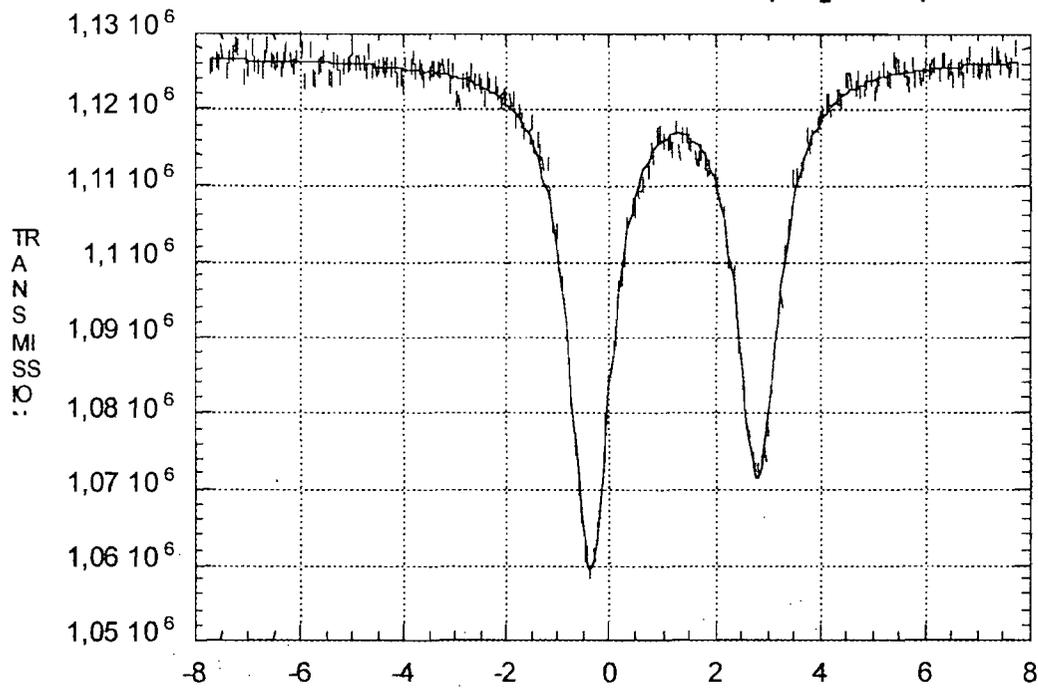
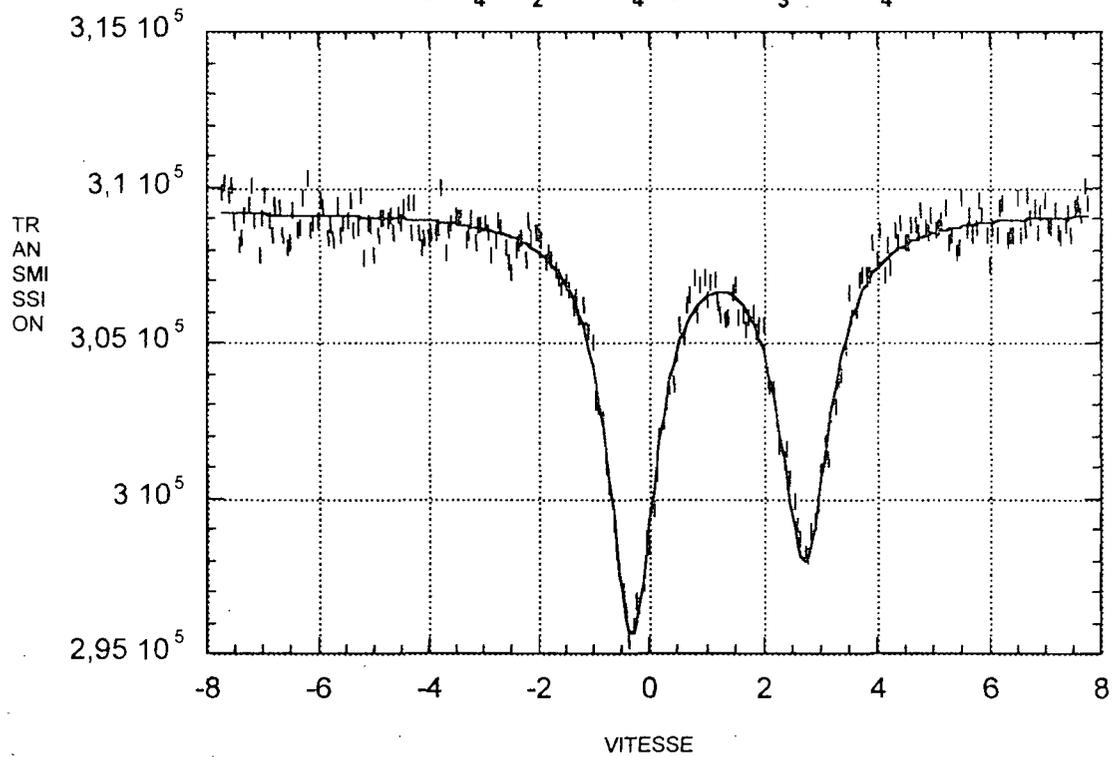


Figure (m1)
 Spectre Mössbauer du complexe : $(Me_4N)_2MoO_4 \cdot 3SnPh_3Cl$



CH2= 1.1830			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	1126225.1250	1126823.2500	+ 95.0152
Q.S.	3.2000	3.2127	+ 0.0055
IS	1.2000	1.2333	+ 0.0024
LARG1	0.9000	0.9562	+ 0.0117
LARG2	0.9000	0.9849	+ 0.0036
PROF1	0.0400	0.0478	+ 0.0004
PROF2	0.0500	0.0590	+ 0.0004
VMAX= 7.7800 FOLDINGPOINT= 258.0127			

Figure (m2) Spectre Mössbauer du complexe:
 $(Et_4N)_2MoO_4 \cdot 3(SnPh_3)_2MoO_4$



0HA1039y			
CH2= 1.0035			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	493617.6250	493515.0625	+ - 59.8001
Q.S.	3.0000	2.8627	+ - 0.0533
I.S.	1.3000	1.2482	+ - 0.0282
LARG1	0.9000	0.7537	+ - 0.1157
LARG2	0.9000	0.8386	+ - 0.0432
PROF1	0.0200	0.0069	+ - 0.0006
PROF2	0.0200	0.0067	+ - 0.0006
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT = 257.5082	

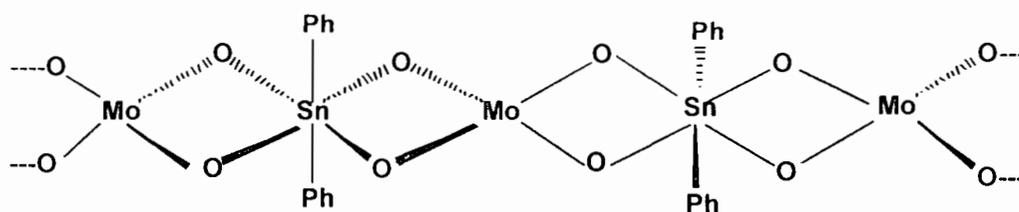


Schéma (u)

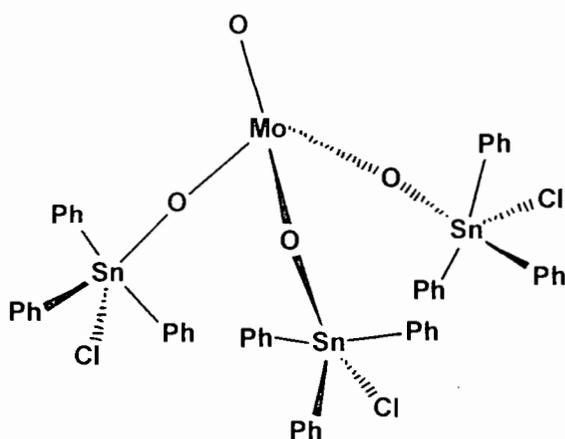


Schéma (v)

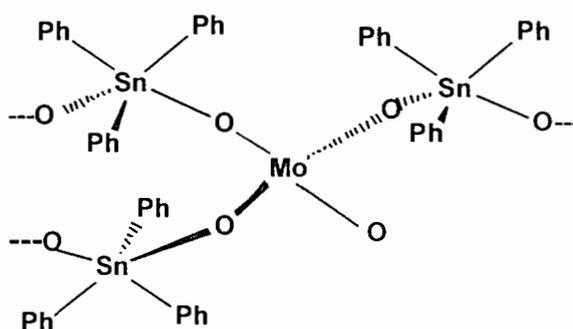


Schéma (w)

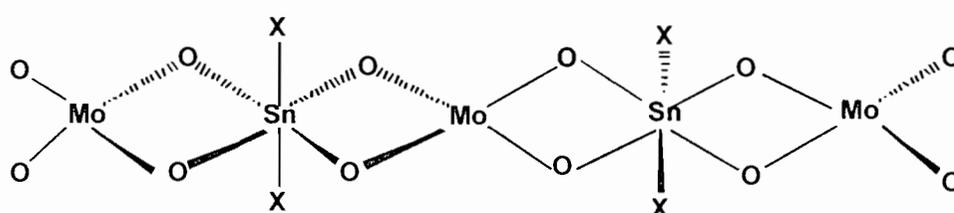


Schéma (x) X= Cl, Br

II-4) $(R_4N)_2MoO_4 \cdot 2(SnX_2MoO_4)$
(R=Et, Me; X=Cl, Br)



Le tableau XIII rassemble les attributions des bandes fondamentales des complexes ainsi que les symétries des anions. Les spectres infrarouge des complexes montrent l'existence d'une bande forte vers 964cm^{-1} que nous pouvons attribuer à ν_1 du molybdate de symétrie C_{2v} . Les nombres de bandes dans la zone de valence permettent d'envisager l'existence d'un autre molybdate de symétrie T_d . Les paramètres Mössbauer de ces complexes portés sur le tableau XIII A permettent de conclure à un seul type de Sn (IV) covalent.

Tableau XIII A des paramètres Mössbauer des complexes (Z4), (Z5) et (Z6)

Complexes	(Z4)	(Z5)	(Z6)
δ (mm.s ⁻¹)	0.45	0.39	0.61
ΔE (mm.s ⁻¹)	0.20	0.21	0.25

Les valeurs obtenues pour l'éclatement quadripolaire ΔE indiquent que l'environnement autour de Sn est octaédrique comme l'ont souligné Gueye et coll(16) dans $(Et_4N)_2C_2O_4 \cdot 2SnCl_4$. La structure proposée pour ces trois complexes est discrète avec un molybdate de symétrie T_d au centre et deux molybdates terminaux de symétrie C_{2v} , schéma (x) (page précédente)..

Tableau XIII : Attributions des bandes fondamentales des complexes : (Z4), (Z5) et (Z6)

Attributions	FREQUENCES (cm ⁻¹)		
	(Z4)	(Z5)	(Z6)
ν_1	964 TF	964 TF	964 TF
ν_3	895 ep 800 F	895 ep 800 F	897 ep 798 F
ν_2	434 m	434 m	457 m
ν_4	356 m 311 ep	356 m 311 ep	356 m 315 ep
ν_{Sn-O} +	295 F	295 F	295 F
ν_{Sn-X}		222 f	269 f
Symétrie de l'anion	$T_d + C_{2v}$	$T_d + C_{2v}$	$T_d + C_{2v}$

TF= très forte F= forte m=moyenne f=faible ep=épaulement

CONCLUSION

Au terme de cette série de complexes synthétisés, la nature polychélatante du molybdate MoO_4^{2-} a été confirmée. Les composés obtenus sont de type addition simple $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{MX}_2$ ($\text{M}=\text{Hg}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) et de type substitution-addition $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot m(\text{MMoO}_4) \cdot n\text{MX}_2$ avec ou sans R_4NX d'addition ($m=1,2,3$; $n=1,2,3,4$).

Nous remarquons qu'avec le cation tétraméthylammonium il se forme beaucoup de composés d'addition du type $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{MX}_2$ (avec $n=2,3,4$) alors qu'avec l'ion tétraéthylammonium seul le composé $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$ est obtenu.

Dans la série de composés de substitution-addition obtenus avec les molécules de type MX_2 seuls quatre l'ont été en utilisant le cation tétraéthylammonium comme cation stabilisateur.

Dans le cas de SnPh_3Cl le molybdate donne un composé d'addition(1-3) quand le cation stabilisateur est le tétraméthylammonium, alors qu'avec le tétraéthylammonium on obtient un composé de substitution-addition.

Vis-à-vis de SnCl_4 le molybdate donne un composé de substitution-addition avec les deux cations, alors que les composés de SnX_4 ont été synthétisés jusqu'ici avec les autres anions tétraédriques ou pas SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , H_2PO_2^- , MeAsO_2^- , étaient des composés d'addition du type $(\text{Me}_4\text{N})\text{H}_2\text{PO}_2\text{SnX}_4$, $(\text{Me}_4\text{N})\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnX}_4$ ou $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{H}_2\text{PO}_2(\text{SnX}_4)_{1,5}$. Ce n'est qu'avec l'oxalate que l'on a obtenu $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{SnX}_4)_2$.

Il semble alors se dégager une influence très nette de la taille du cation par rapport au type de composé formé par le ligand molybdate. La présence du petit cation Me_4N^+ favorise la formation prépondérante de composés d'addition de différentes stéchiométries et dans de rares cas de substitution-addition, les composés cristallisent avec des fractions plus ou moins importantes de Me_4NX . Alors que dans le cas du cation stabilisateur Et_4N^+ plus volumineux, on a la formation prépondérante de composés de substitution-addition. Les très rares cas de composés d'addition obtenus le sont avec de gros acides de Lewis du type HgX_2 .

2^{ème} PARTIE

**COMPLEXES OBTENUS AVEC LES
LIGANDS DICARBOXYLATO**

INTRODUCTION

L'étude du pouvoir coordonnant des dicarboxylates tel que l'oxalate a conduit à la synthèse de plusieurs nouveaux complexes (1). Dans notre laboratoire, l'étude des interactions de l'ion oxalato et des acides de Lewis organostanniques tels que $\text{SnR}_a\text{X}_{4-a}$ ($a=2; 3; 4$. $\text{X}=\text{Cl}; \text{Br}$ et $\text{R}=\text{Me}; \text{Bu}; \text{Ph}$) a été initiée depuis quelques années par Gueye(9). Il a confirmé la nature polychélatante de l'ion oxalate et sa tendance à se comporter en anion bichélatant pour donner des complexes binucléaires à structures discrètes.

D'importantes études dans le domaine du magnétisme et de la conduction électrique ont été réalisées, dans le cadre de l'étude des complexes oxalato. Ainsi pour le magnétisme on peut citer entre autres les travaux de VERDAGUER et coll (54-56) dans les complexes du type $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. De même il a été mis en évidence dans les complexes bis oxalato platine, des ligands oxalato N^4 chélatants avec un environnement plan carré autour du platine comme dans $\text{K}_{1,6}\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ où des plans carrés se superposent avec des distances Pt-Pt de l'ordre de 2,75 Å. Ces composés à empilement colonnaire ont une très haute conductivité électrique dans la direction de l'axe Pt-Pt (57).

Alors qu'il existe de nombreuses études structurales des complexes oxalato d'étain(IV), des structures de tels complexes avec comme oxoanion le malonate, le succinate ou le maléiate (cis) ont été moins étudiées TIEKINK dans un article récent (88) a passé en revue les différentes structures cristallographiques des carboxylates d'étain proposées dans la littérature.

Nous avons initié l'étude des dicarboxylates précédemment cités, en utilisant comme cations stabilisateurs le tétraméthylammonium et le tétraéthylammonium afin de déterminer d'une part le rôle du cation et d'autre part celui de la longueur de la chaîne carbonée de l'oxoanion sur la stabilité des complexes formés. C'est ainsi que plusieurs complexes de substitution comme d'addition avec les halogénures organostanniques seront obtenus. Des structures seront proposées sur la base des spectroscopies infrarouge, Mössbauer et de résonance magnétique nucléaire. Deux composés obtenus sous forme de monocristaux feront l'objet d'une étude cristallographique.

Sur les figures (α) et (β) nous représentons les spectres infrarouge des ligands $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivement, et sur le tableau(XXII) les attributions des bandes fondamentales de tous les ligands dicarboxylato étudiés dans ce travail.

Figure (α) : Spectre infrarouge du ligand
 $(Et_4N)_2(CH_2COO)_2 \cdot H_2O$

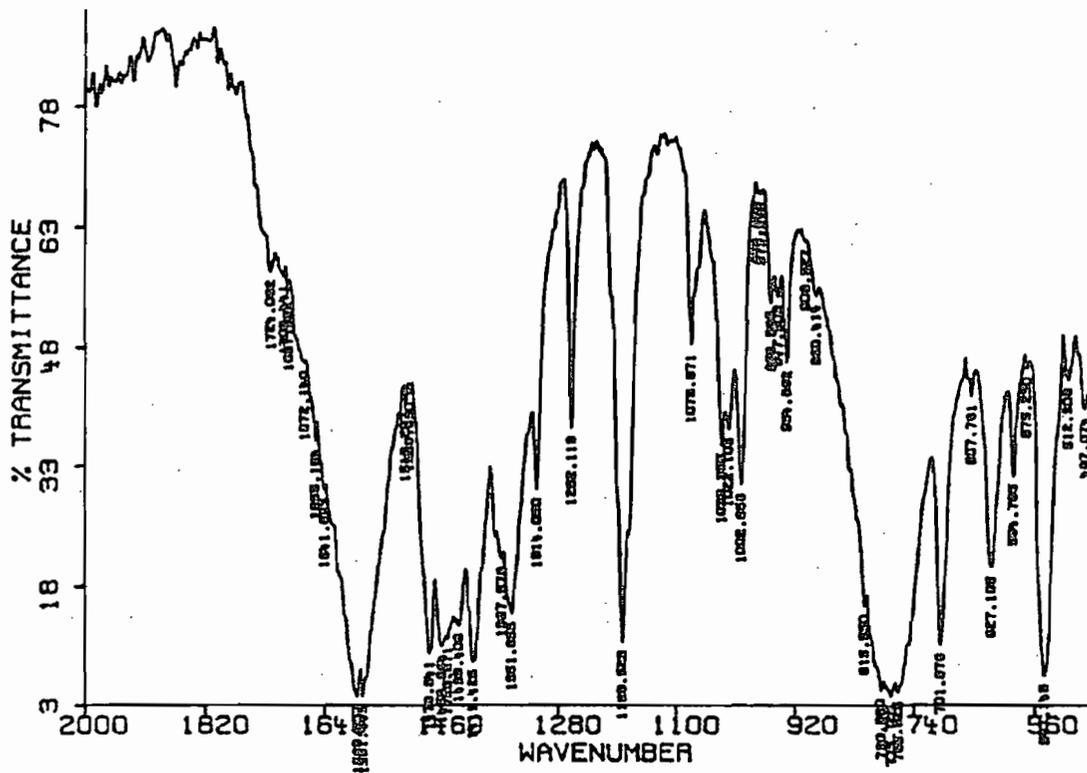


Figure (β) : Spectre infrarouge du ligand
 $(Et_4N)_2(CHCOO)_2 \cdot 2H_2O$

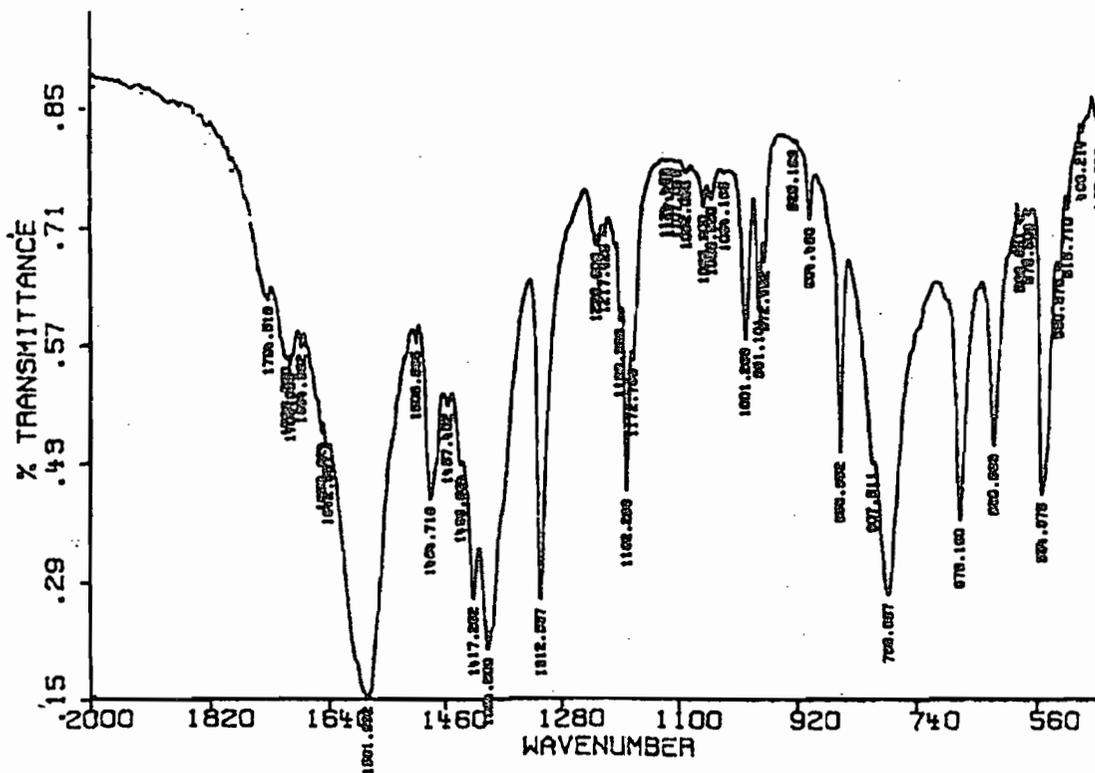
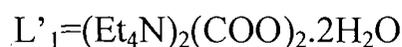
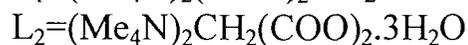
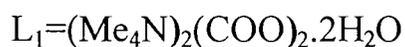


TABLEAU (XXII) : : Fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des ligands



Attributions	FREQUENCES (cm^{-1})							
	(L1)	(L2)	(L3)	(L4)	(L1')	(L2')	(L3')	(L4')
$\nu\text{C}=\text{O}$	1714m	1704m	1712m	1716m	1712f	1709m	1724m	1708m
νasCOO^-	1604F	1560F 1479m	1576F 1412m	1578F 1404m	1608F	1557F 1545f	1581F 1411m	1581F 1394F
νsCOO^-	1324F	1348F 1225m	1346m 1312f 1280f	1324m 1234f	1328F	1412m 1290m	1351F 1314m 1282m	1312m
$\nu\text{C}=\text{C}$	1655f	1658f	1667f	1655f	1667f	1656f	1655f	1653f
$\nu\text{C}-\text{C}$	810m	823m	824f	826m	812f	816f	815f	837f
$\delta(\text{COO}^-)$	776F	777m	765m	697Tf	774F	710f	701m	678m
$\rho(\text{COO}^-)$	530F	654m	697f	538f	527F	654m	627m	628m
$\omega(\text{COO}^-)$	519f	538f	----	520f	514m	598f	594f	554m

F= forte

m= moyenne

f= faible

Tf=très faible

I-) COMPLEXES DE SUBSTITUTION

I-) Complexes de substitution

Rappelons que les complexes dicarboxylato de substitution du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnPh_3$ obtenus dans ce travail, ont été synthétisés à partir des acides dicarboxyliques et de $SnPh_3OH$. Il faut cependant souligner que l'action de $SnPh_3Cl$ sur les ligands ayant comme cation stabilisateur le tétraéthylammonium permet d'obtenir les mêmes types de complexes de substitution.

Les complexes de substitution du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnR_3$ sont obtenus directement avec SnR_3Cl (avec $R = Bu, Me$). Pour le chlorure de triméthylétain $SnMe_3Cl$ les composés obtenus l'ont tous été avec les ligands ayant comme cation stabilisateur le tétraméthylammonium à l'exception du malonate $(Me_4N)_2CH_2(COO)_2 \cdot 3H_2O$, qui n'a donné aucun complexe. Glowacki et coll.(34) ont étudié la diffraction aux rayons X du complexe $(CH)_2(COO)_2 \cdot 2SnMe_3$. Cette étude sera confirmée dans ce travail. Rappelons également que certains ligands n'ont pas permis d'obtenir un composé avec $SnBu_3Cl$ de même qu'avec $SnMe_3Cl$.

I-1-) Complexes du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnPh_3$

(avec $n = 1, 2$ et $x = 0, 1, 2$)



Sur le tableau XIV nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes ci-dessus et sur la figure(9) le spectre infrarouge du complexe $CH_2(COO)_2 \cdot 2SnPh_3$.

$\nu(C=O)$ est absente sur les spectres infrarouge des complexes $(COO)_2 \cdot 2SnPh_3$ et $(CH_2COO)_2 \cdot 2SnPh_3$. Vu le nombre de bandes dans la zone de valence de l'oxoanion pour le complexe (A1), la symétrie D_{2h} peut être envisagée pour l'oxalate. ν_{SnC_3} est localisée entre 216 et 218 cm^{-1} sur tous ces spectres infrarouge ; ν_{asSnC_3} est localisée à 275 cm^{-1} : il existe au moins un groupement $SnPh_3$ de symétrie C_{3v} . Schlam et coll. (40) avaient localisé $\nu(C=C)$ à 1655 cm^{-1} dans $Cu_2(O_2CCH=CHCH_3)_4(DMF)_2$; ce qui nous permet d'attribuer la bande à 1653 cm^{-1} à $\nu(C=C)$ dans $(CHCOO)_2 \cdot 2SnPh_3$.

Les spectres RMN 1H , dans le chloroforme ($CDCl_3$), de ces complexes sont reportés sur les figures (R2), (R3), (R4) et (R5) respectivement. L'intégration des pics à partir de leurs aires permet de confirmer les stœchiométries proposées.

Les spectres Mössbauer des complexes (A1) et (A3) représentés respectivement sur les figures (m3) et (m4) confirment la présence d'un seul

type de Sn(IV) organométallique avec un environnement bipyramidal trigonal. Partant de ces données spectrales nous proposons une structure discrète avec un oxoanion bichélatant pour chacun des deux complexes (A1) et (A3) schémas(1) et (2) respectivement. Notons que des structures semblables avaient été trouvées par Gueye(9) dans lesquelles l'oxalate est chélatant. Cependant pour le complexe (A2) la présence d'un seul type de Sn(IV) organométallique avec un environnement bipyramidal trigonal, permet d'envisager une structure discrète chélatante (chélation faible) à cause de la présence de $\nu(\text{C}=\text{O})$. La structure proposée est discrète avec un malonate chélatant, schéma(3).

Enfin pour le complexe $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$ (A4) le spectre Mössbauer présenté sur la figure (m5) confirme la présence de deux type de Sn (dans des rapports 1/3 et 2/3). Les isomères shift 1.27 et 1.33 mms^{-1} confirment un Sn(IV) organométallique. Les valeurs de l'éclatement quadripolaire 2.49 et 3.54 mms^{-1} sont en accord respectivement avec un Sn à environnement T_d et un autre à environnement bipyramidal trigonal ce qui sera confirmé par l'étude cristallographique ci-dessous.

Etude cristallographique du complexe $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$

Les données de l'intensité des rayons X ont été mesurées à la température ambiante avec un MAR345 en utilisant $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Le détecteur est placé à la distance de 120 mm du cristal. Pour le complexe $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$ 100 images ont été collectées sous un angle de 3° pendant 300s ce qui nous a permis de mesurer au total 42552 réflexions dont 7216 indépendantes. Les paramètres de cellules d'unité ont été affinés par processus d'intégration en rassemblant toutes les tâches. Les données relatives au cristal sont énumérées sur le tableau (1a) ; les valeurs des longueurs et des angles sont reportées sur la tableau (2a). La structure proposée a été résolue par la méthode de Paterson avec SHELXL97. Les atomes d'hydrogène ont été calculés avec AFIX et affinés en les affectant un facteur d'agitation thermique isotrope uniforme. La structure proposée est infinie (schéma (4)) dans laquelle nous avons une double liaison qui introduit une certaine rigidité, ce qui augmente l'effet des gênes stériques de sorte que les structures les plus stables sont infinies. Le paramètre absolu de Flach (-0.001) très faible permet de confirmer l'existence d'une seule configuration (cis) pour le complexe $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$.

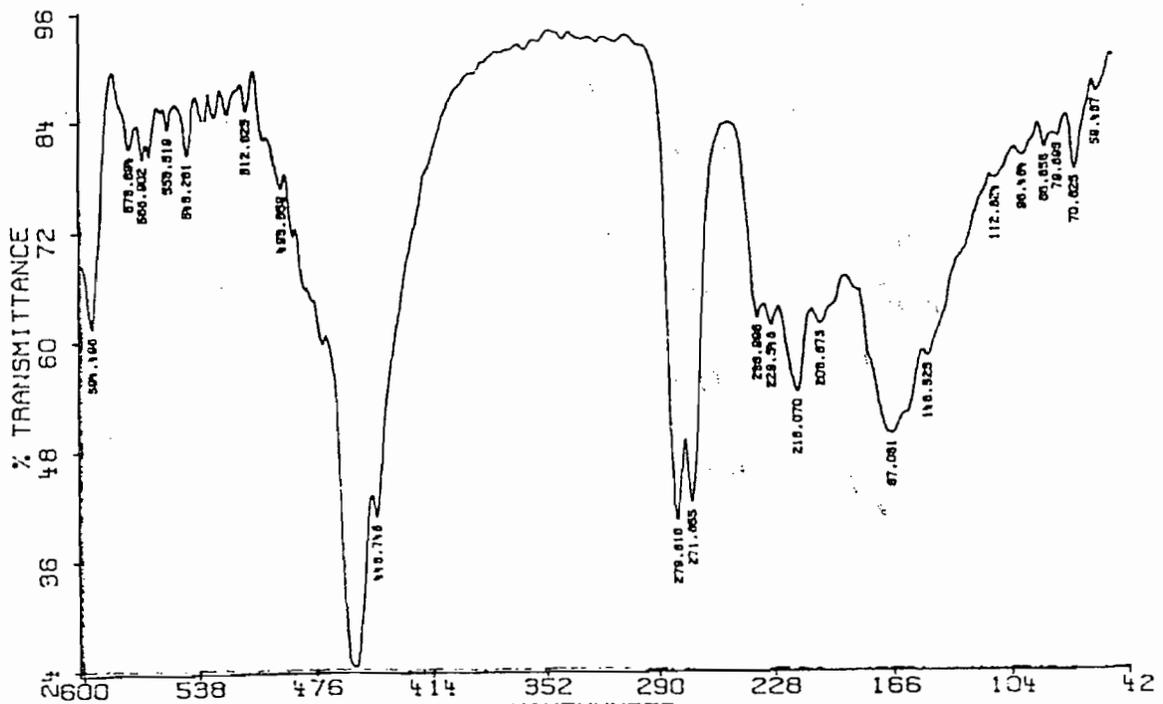
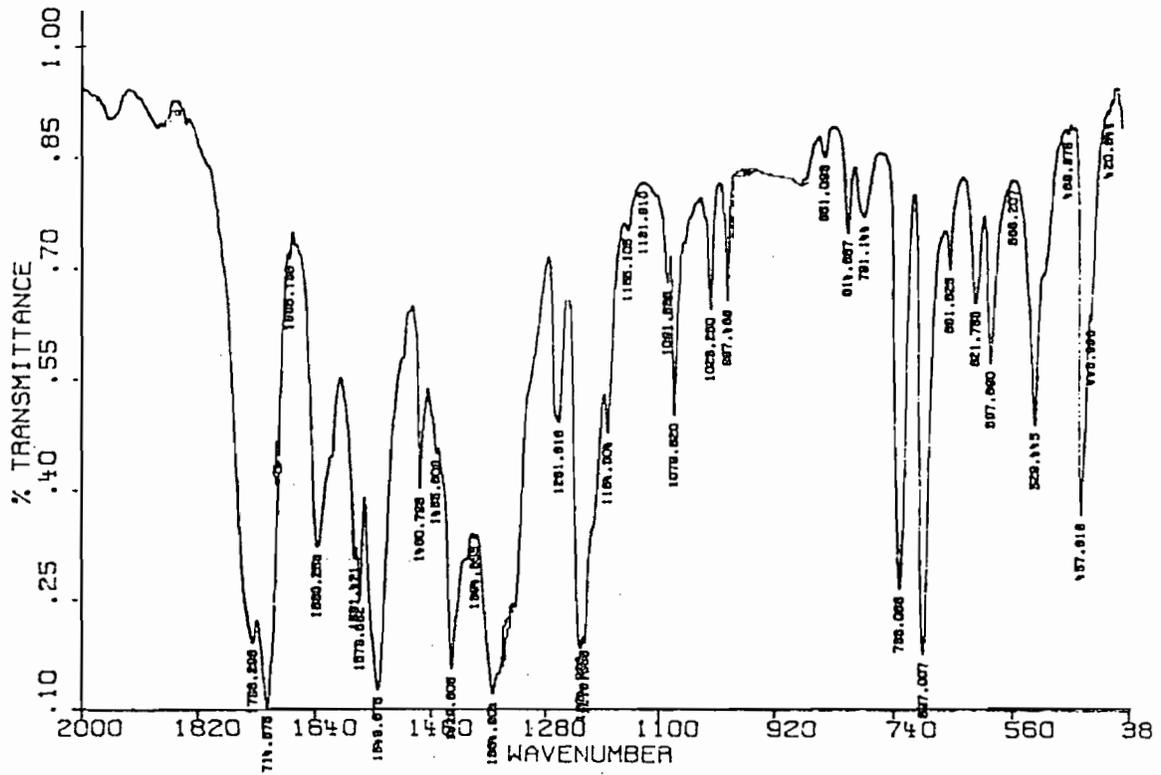
TABLEAU XIV: fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes



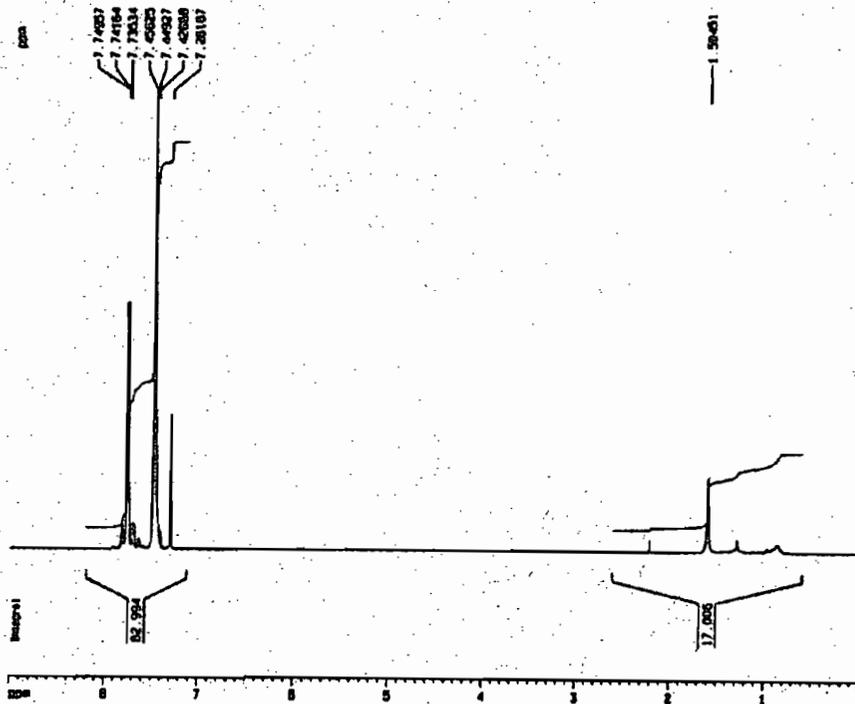
Attributions ▼	Fréquences (cm^{-1})			
	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1736ep 1714TF	...	1685m
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1377F 1332 m	1639m 1579m	1645f 1572ep	1630m 1585F
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1278F 1240F	1543F 1364F 1261m 1224TF	1527F 1470ep 1259f 1222f	1540F 1360m 1325F 1225F
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1653m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	794m	821m	830m	830F
$\delta(\text{COO}^-)$	443F	597m	443m	670m
$\rho(\text{COO}^-)$	385m	529m	389m	630m
$\omega(\text{COO}^-)$	350Tf	443ep		575m
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	274F	271F	275F	275F
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	218m	216m	219m	218m
$\nu\text{Sn-O}$	280F	279F	280F	290F

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

Figure (9) : Spectre infrarouge du complexe
 $\text{CH}_2(\text{COO})_2\cdot 2\text{SnPh}_3$



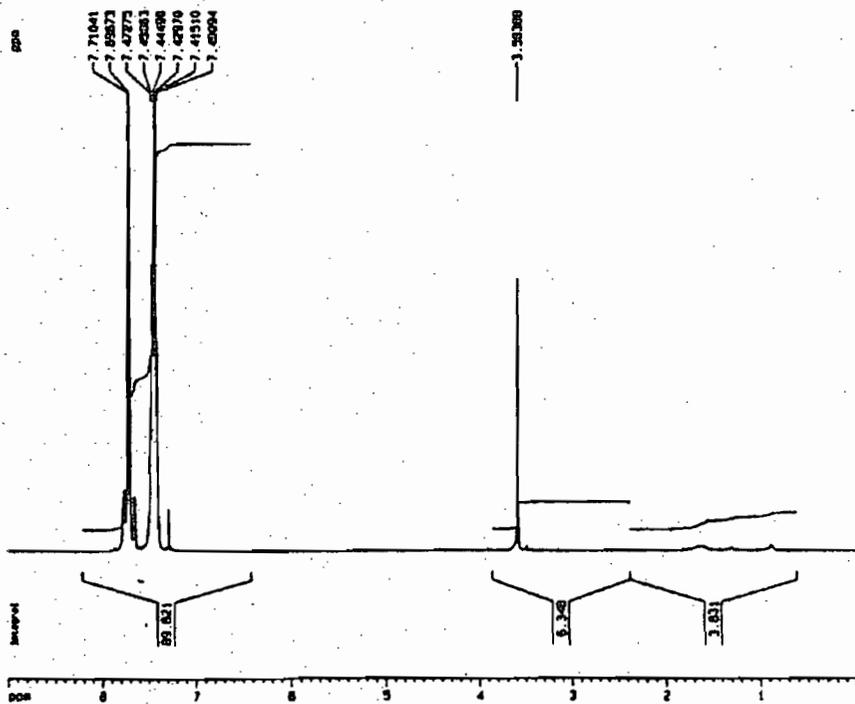
Figure(R2) : Spectre RMN ¹H du complexe (COO)₂.2SnPh₃



```

NAME          01249
EXPNO         0
PROCNO       1
F2 - Acquisition Parameters
Date_        20070224
Time         12.21
INSTRUM      spect
PROBHD      5 mm BBI 50-
PULPROG      zg
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           32
DS           04
SWH          6329.813 Hz
FIDRES      0.723233 Hz
AQ          0.074884 sec
RG           625.4
DQ          63.220 usec
DE          7.00 usec
TE          300.2 K
SI           3.0000000 usec
----- CHANNEL f1 -----
NUC1         1H
P1           3.00 usec
PL1         0.00 dB
SFO1        500.132441 MHz
F2 - Processing parameters
SI           16384
SF          500.132441 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.50 Hz
GB           0
PC           1.40
RG          25.00 cm
PPH          0.000 ppm
PT          4091.00 Hz
PZP          0.000 ppm
F2          0.00 Hz
SFOH        500.132441 MHz
WDCH        225.00000 MHz
    
```

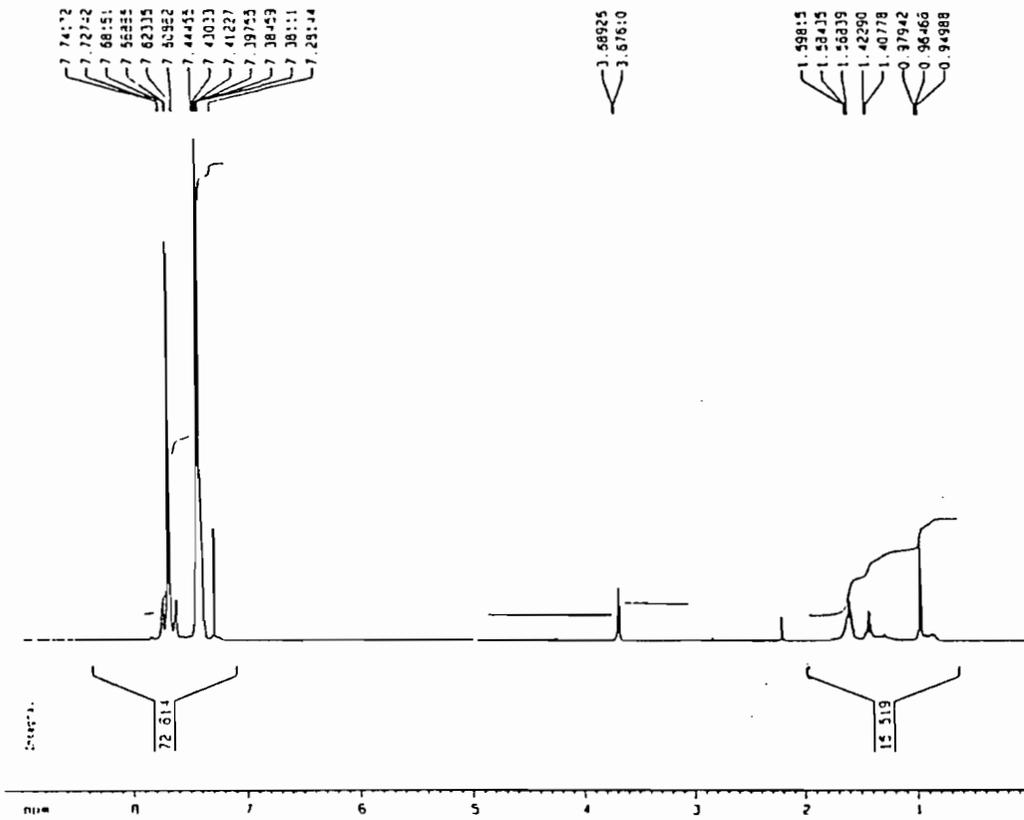
Figure(R3) : Spectre RMN ¹H du complexe CH₂(COO)₂.2SnPh₃



```

NAME          01248
EXPNO         11
PROCNO       1
F2 - Acquisition Parameters
Date_        20070224
Time         14.57
INSTRUM      spect
PROBHD      5 mm BBI 50-
PULPROG      zg
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           32
DS           04
SWH          6329.813 Hz
FIDRES      0.723233 Hz
AQ          0.074884 sec
RG           625.4
DQ          63.220 usec
DE          7.00 usec
TE          300.2 K
SI           3.0000000 usec
----- CHANNEL f1 -----
NUC1         1H
P1           3.00 usec
PL1         0.00 dB
SFO1        500.132441 MHz
F2 - Processing parameters
SI           16384
SF          500.132441 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.50 Hz
GB           0
PC           1.40
RG          25.00 cm
PPH          0.000 ppm
PT          4091.00 Hz
PZP          0.000 ppm
F2          0.00 Hz
SFOH        500.132441 MHz
WDCH        225.00000 MHz
    
```

Figure(R4) : Spectre RMN ¹H du complexe (CH₂COO)₂.2SnPh₃



```

Current Data Parameters
NAME          s12410
EXPNO        13
PROCNO       1

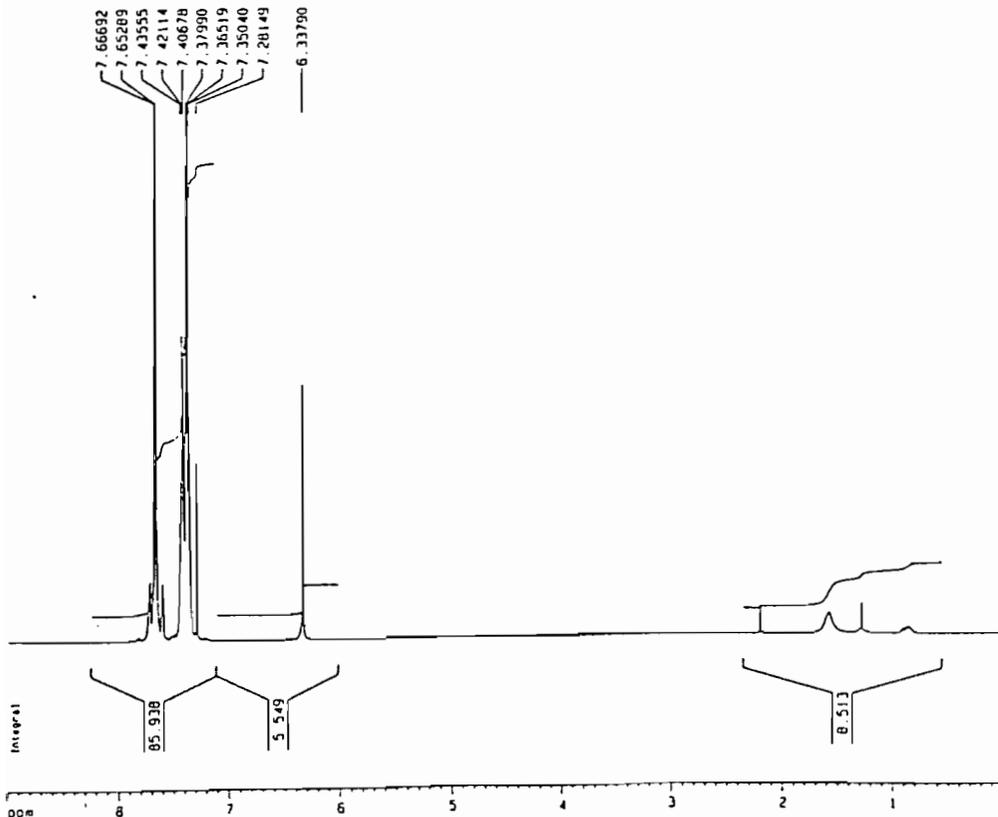
F2 - Acquisition Parameters
Date_        20001024
Time         15 15
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm BBI 1H-
PULPROG      zg
TD            8192
SOLVENT      CDCl3
NS           16
DS            4
SWH           6009.615 Hz
FIDRES       0.732596 Hz
AQ            0.5816244 sec
RG            114
ON            83.200 usec
OE            7.00 usec
TE            300.0 K
D1            3.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1          1H
P1            3.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1          500.2023441 MHz

F2 - Processing parameters
SI            16384
SF            500.1999999 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            1.40

1D NMR plot parameters
CZ            20.00 cm
FIP           9.000 ppm
F1            4501.80 Hz
F2P           0.000 ppm
F2            0.00 Hz
NUC2          0.45000 ppm/cm
HZCH          225.09000 Hz/cm
    
```

Figure(R5) : Spectre RMN ¹H du complexe (CHOO)₂.2SnPh₃



```

NAME          s12410
EXPNO        12
PROCNO       1

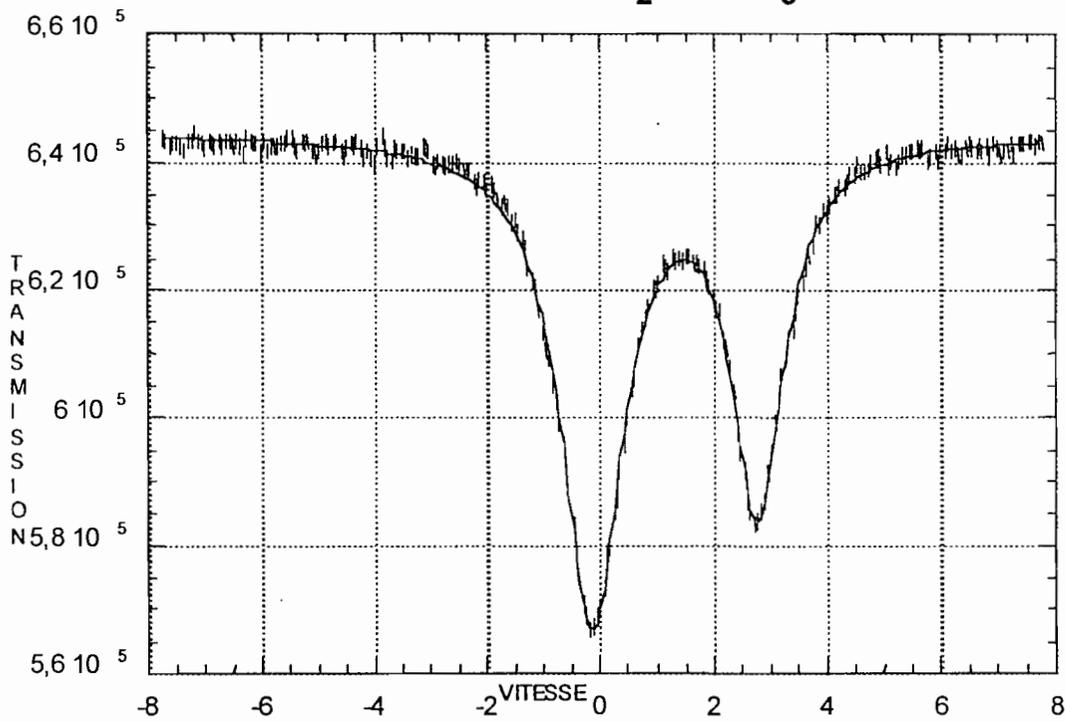
F2 - Acquisition Parameters
Date_        20001024
Time         15 05
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm BBI 1H-
PULPROG      zg
TD            8192
SOLVENT      CDCl3
NS           16
DS            4
SWH           6009.615 Hz
FIDRES       0.732596 Hz
AQ            0.5816244 sec
RG            114
ON            83.200 usec
OE            7.00 usec
TE            300.0 K
D1            3.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1          1H
P1            3.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1          500.2023441 MHz

F2 - Processing parameters
SI            16384
SF            500.1999999 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            1.40

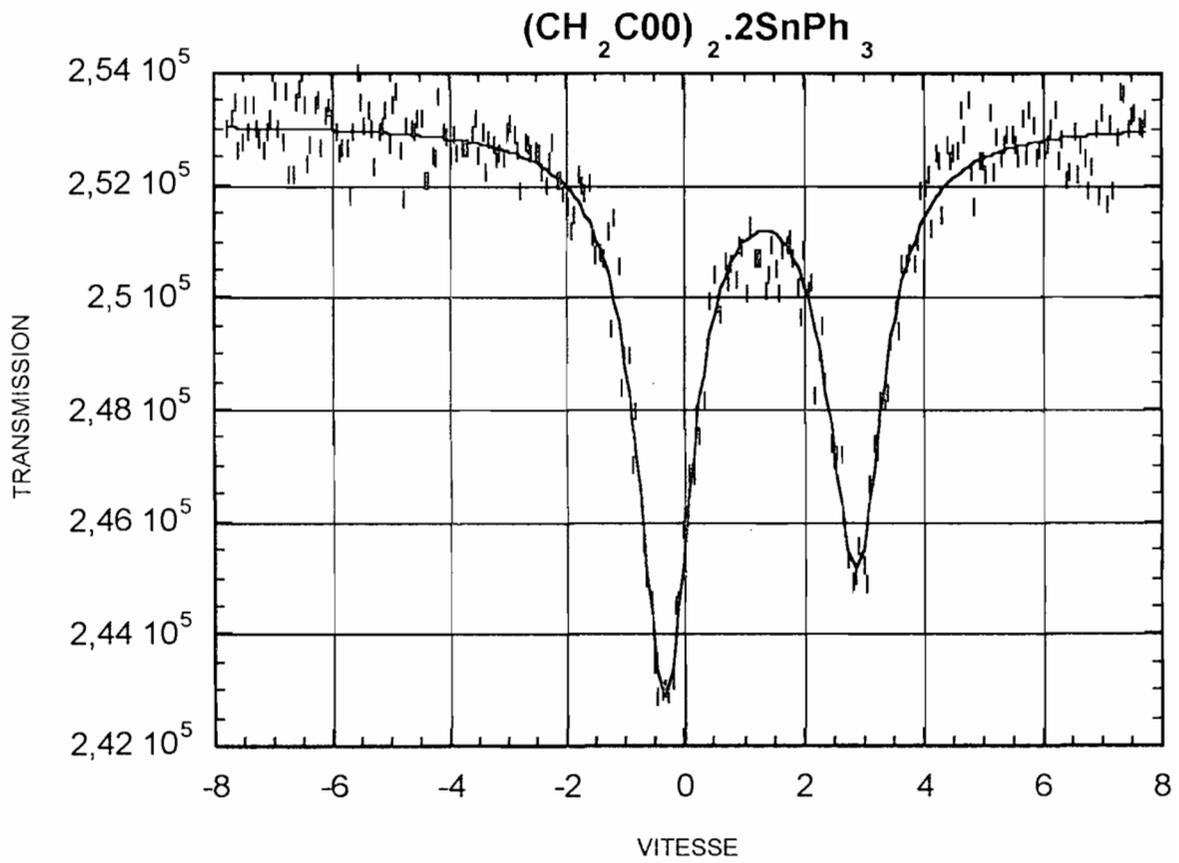
1D NMR plot parameters
CZ            20.00 cm
FIP           9.000 ppm
F1            4501.80 Hz
F2P           0.000 ppm
F2            0.00 Hz
NUC2          0.45000 ppm/cm
HZCH          225.09000 Hz/cm
    
```

Figure(m3) Spectre mössbauer du complexe:
 $(\text{COO})_2\cdot 2\text{SnPh}_3$



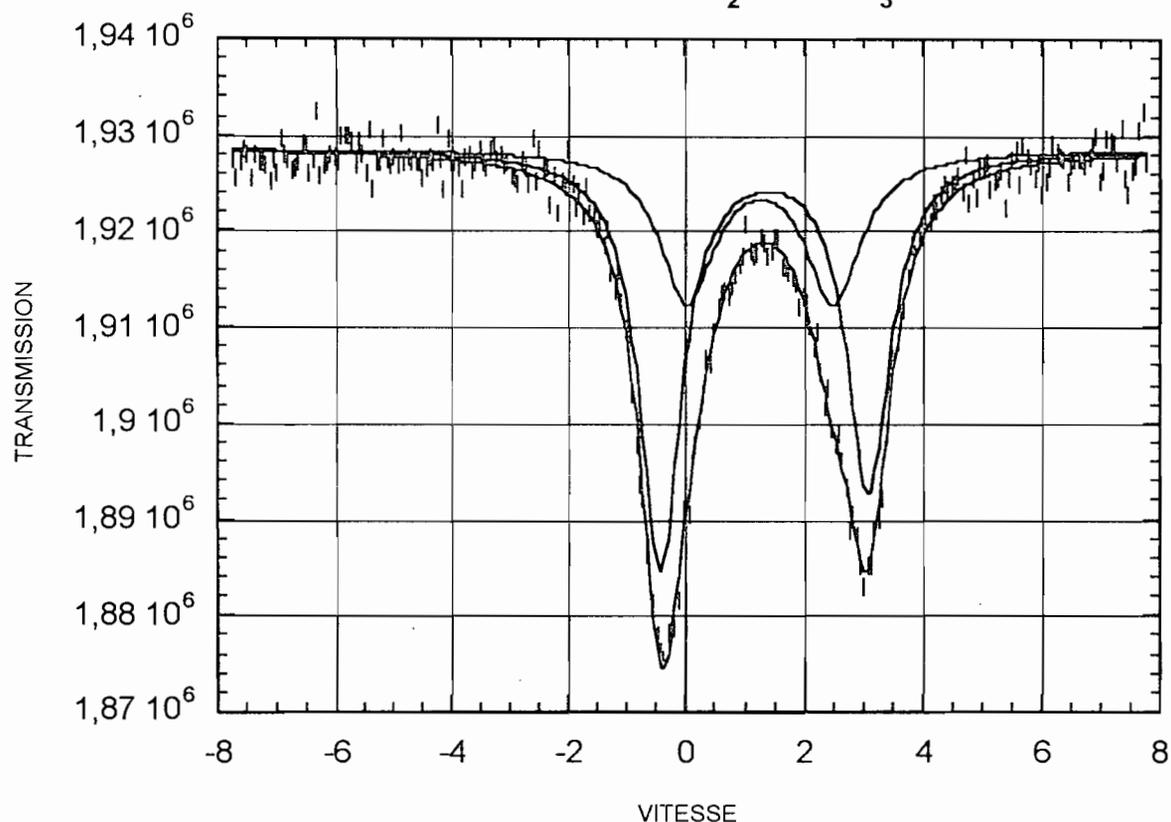
0HA1024			
CHI2= 1.7307			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	
YD=	642828.4375	644296.0625	+ - 75.6225
Q.S.	2.7000	2.9388	+ -
T.S.	1.4000	1.3221	+ -
LARG1	0.9000	1.1154	+ -
LARG2	0.9000	1.3321	+ -
PROF1	0.0200	0.0885	+ -
PROF2	0.0200	0.1175	+ -
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT =	
AIRE TOTALE = 0.40223E+07 (UNITES ARBITRAIRES)			

Figure(m4) Spectre mössbauer du complexe:



0HA1028			
CHI2= 0.9369			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	
YD=	253103.3281	253099.7813	+ - 47.4423
Q.S.	3.2000	3.2269	+ -
T.S.	1.5000	1.2696	+ -
LARG1	0.9000	1.1423	+ -
LARG2	0.9000	1.1245	+ -
PROF1	0.0200	0.0302	+ -
PROF2	0.0200	0.0393	+ -
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT =	

Figure(m5) Spectre mössbauer du complexe:
 $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$



VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	1928500.6250	1928543.7500	+ - 134.9436
Q.S.1	2.1000	2.4912	+ - 0.1074
I.S.1	1.2000	1.2724	+ - 0.0248
LARG1	0.9000	1.1277	+ - 0.1183
PROF1	0.0200	0.0080	+ - 0.0008
Q.S.2	3.5000	3.5406	+ - 0.0225
I.S.2	1.4000	1.3391	+ - 0.0061
LARG2	0.9000	0.8649	+ - 0.0265
PROF2a	0.0200	0.0183	+ - 0.0009
PROF2b	0.0200	0.0225	+ - 0.0009
VMAX = 7.7800 FOLDING POINT = 258.0155			
RAPPORT COMPOSANTE 2 / SURFACE TOTALE = 0.66345			
AIRE NUMERO 2 = 0.16915E+07			
RAPPORT COMPOSANTE 1 / SURFACE TOTALE = 0.33655			
AIRE NUMERO 1 = 0.85804E+06			

Tableau (1a) . Données cristallographiques et affinement des paramètres pour le complexe (CHCOO)₂.2SnPh₃

Formule	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ Sn
Masse moléculaire	407.02
Système cristallin	orthorhombic
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimension de la maille élémentaire	
a(Å)	11.370(3)
b(Å)	17.317(6)
c(Å)	17.913(6)
β(°)	107.78(5)
V(Å ³)	3527(2)
Z	8
Densité(gcm ⁻³)	1.53
λ	0.71069
F(000)	1616
μ(mm ⁻¹)	1.45
Dimension approximative du cristal (mm)	
	0.20x0.20x0.12
Intervalle de <i>kl</i>	
	0 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	0 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	0 ≤ <i>l</i> ≤ 22
N° de réfl. mesurées	42552
N° de réfl. indép. (Rint)	7216(0.052)
Perfection (%)	99.9
N° de réfl observées. (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	6984
N° de paramètres	417
<i>R</i>	0.029
<i>wR</i> ₂	0.078
weight	1/[σ ² (<i>F</i> _o ²)+(0.0562 <i>P</i>) ² +0.00 <i>P</i>]
<i>S</i> (on <i>F</i> ²)	1.06
Paramètre absolu de Flack	-0.001(19)
coefficient d'extinction	0.0229
(Δ/σ)	0.001
Δρ(max,min) (e/Å ³)	0.81 -0.56

Tableau (2a) : Longueurs des liaisons en (Å) et angles en (°) pour le Complexe (CHCOO)₂.2SnPh₃

Sn (1) -C (15)	2.123 (3)
Sn (1) -C (9)	2.125 (3)
Sn (1) -C (3)	2.128 (3)
Sn (1) -O (1)	2.205 (2)
Sn (1) -O (2) #1	2.3961 (19)
O (1) -C (1)	1.259 (4)
C (1) -O (2)	1.249 (3)
C (1) -C (2)	1.504 (4)
C (2) -C (22) #2	1.321 (5)
O (2) -Sn (1) #2	2.3961 (19)
C (3) -C (8)	1.376 (4)
C (3) -C (4)	1.383 (5)
C (4) -C (5)	1.375 (6)
C (5) -C (6)	1.387 (7)
C (6) -C (7)	1.354 (7)
C (7) -C (8)	1.395 (5)
C (9) -C (10)	1.381 (5)
C (9) -C (14)	1.391 (5)

C(10)-C(11)	1.402(6)
C(11)-C(12)	1.351(8)
C(12)-C(13)	1.350(8)
C(13)-C(14)	1.399(5)
C(15)-C(16)	1.376(5)
C(15)-C(20)	1.376(5)
C(16)-C(17)	1.375(7)
C(17)-C(18)	1.362(7)
C(18)-C(19)	1.363(7)
C(19)-C(20)	1.378(6)
Sn(2)-O(21)	2.093(3)
Sn(2)-C(29)	2.129(4)
Sn(2)-C(23)	2.136(4)
Sn(2)-C(35)	2.146(4)
C(21)-O(22)	1.234(4)
C(21)-O(21)	1.300(4)
C(21)-C(22)	1.461(5)
C(22)-C(2)#1	1.321(5)
C(23)-C(24)	1.360(6)
C(23)-C(28)	1.394(6)
C(24)-C(25)	1.401(6)
C(25)-C(26)	1.343(8)
C(26)-C(27)	1.359(9)
C(27)-C(28)	1.389(7)
C(29)-C(30)	1.342(7)
C(29)-C(34)	1.419(7)
C(30)-C(31)	1.407(9)
C(31)-C(32)	1.372(14)
C(32)-C(33)	1.353(13)
C(33)-C(34)	1.371(8)
C(35)-C(36)	1.374(8)
C(35)-C(40)	1.393(8)
C(36)-C(37)	1.379(8)
C(37)-C(38)	1.361(14)
C(38)-C(39)	1.331(13)
C(39)-C(40)	1.406(9)
C(15)-Sn(1)-C(9)	124.54(12)
C(15)-Sn(1)-C(3)	114.20(12)
C(9)-Sn(1)-C(3)	120.73(13)
C(15)-Sn(1)-O(1)	96.78(11)
C(9)-Sn(1)-O(1)	92.65(10)
C(3)-Sn(1)-O(1)	87.58(10)
C(15)-Sn(1)-O(2)#1	87.66(10)
C(9)-Sn(1)-O(2)#1	91.21(9)
C(3)-Sn(1)-O(2)#1	83.49(9)
O(1)-Sn(1)-O(2)#1	171.03(8)
C(1)-O(1)-Sn(1)	132.1(2)
O(2)-C(1)-O(1)	126.0(2)
O(2)-C(1)-C(2)	119.4(2)
O(1)-C(1)-C(2)	114.4(3)
C(22)#2-C(2)-C(1)	125.2(3)

C(1)-O(2)-Sn(1) #2	132.16(17)
C(8)-C(3)-Sn(1)	123.6(2)
C(4)-C(3)-Sn(1)	118.0(2)
C(10)-C(9)-Sn(1)	120.1(3)
C(14)-C(9)-Sn(1)	121.6(2)
C(16)-C(15)-Sn(1)	121.3(3)
C(20)-C(15)-Sn(1)	121.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	121.7(4)
C(18)-C(17)-C(16)	120.3(4)
C(17)-C(18)-C(19)	119.3(4)
C(18)-C(19)-C(20)	120.2(4)
C(15)-C(20)-C(19)	121.6(4)
O(21)-Sn(2)-C(29)	105.50(13)
O(21)-Sn(2)-C(23)	118.73(13)
C(29)-Sn(2)-C(23)	116.68(16)
O(21)-Sn(2)-C(35)	93.81(16)
C(29)-Sn(2)-C(35)	112.61(18)
C(23)-Sn(2)-C(35)	107.35(16)
O(22)-C(21)-O(21)	119.9(3)
O(22)-C(21)-C(22)	122.7(3)
O(21)-C(21)-C(22)	117.4(3)
C(21)-O(21)-Sn(2)	103.8(2)
C(2) #1-C(22)-C(21)	123.9(3)
C(24)-C(23)-C(28)	118.7(4)
C(24)-C(23)-Sn(2)	123.7(3)
C(28)-C(23)-Sn(2)	117.6(3)
C(23)-C(24)-C(25)	120.5(5)
C(26)-C(25)-C(24)	120.5(6)
C(25)-C(26)-C(27)	120.0(5)
C(26)-C(27)-C(28)	120.8(5)
C(27)-C(28)-C(23)	119.5(5)
C(30)-C(29)-C(34)	118.7(5)
C(30)-C(29)-Sn(2)	121.7(4)
C(34)-C(29)-Sn(2)	119.6(4)
C(29)-C(30)-C(31)	121.2(7)
C(32)-C(31)-C(30)	119.0(8)
C(33)-C(32)-C(31)	120.7(6)
C(32)-C(33)-C(34)	120.6(7)
C(33)-C(34)-C(29)	119.9(6)
C(36)-C(35)-C(40)	118.5(5)
C(36)-C(35)-Sn(2)	121.5(4)
C(40)-C(35)-Sn(2)	119.9(4)
C(35)-C(36)-C(37)	120.9(7)
C(38)-C(37)-C(36)	119.7(9)
C(39)-C(38)-C(37)	121.1(6)
C(38)-C(39)-C(40)	120.5(7)
C(35)-C(40)-C(39)	119.1(7)

Symétrie des transformations

#1 $x+1/2, -y+3/2, -z$ #2 $x-1/2, -y+3/2, -z$

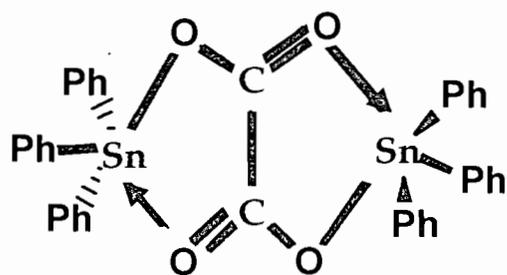


Schéma (1)

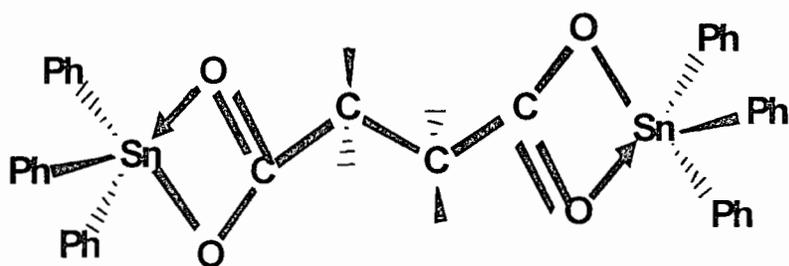


Schéma (2)

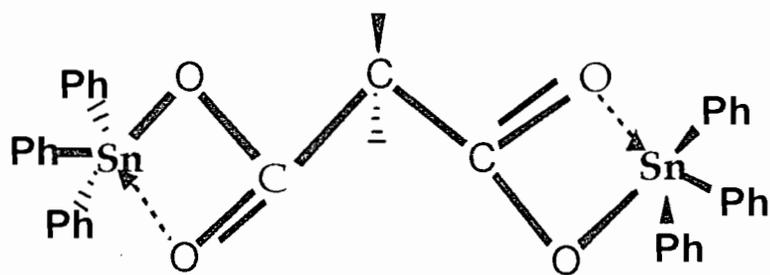


Schéma (3)

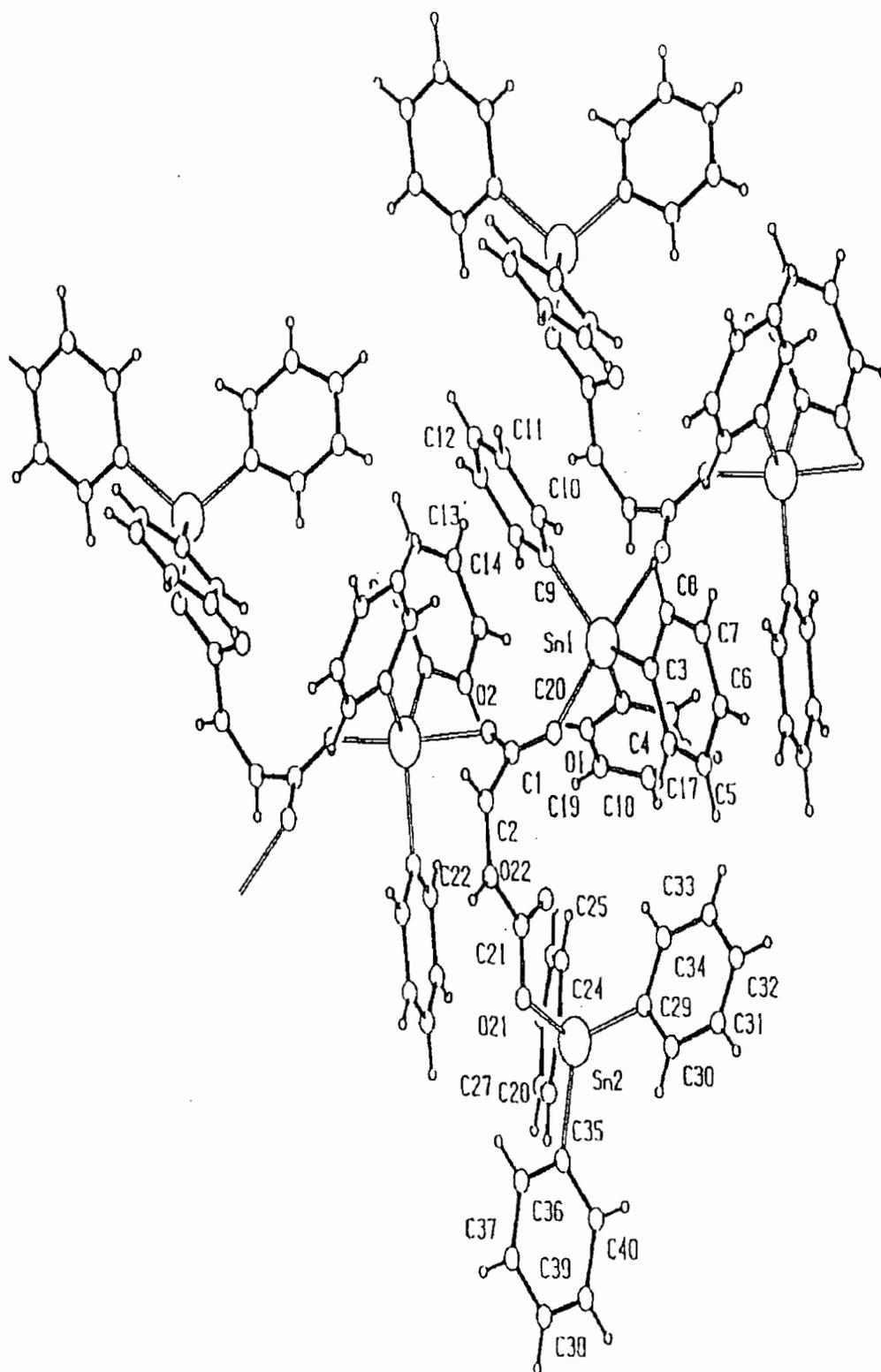


Schéma (4) : Structure cristallographique du complexe $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnPh}_3$

2-)- Complexes du type $(\text{CH}_n)_x(\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$

(avec $n = 1, 2$ et $x = 1, 2$)



Sur le tableau XV nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes ci-dessus et sur la figure(10) le spectre infrarouge du complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$.

L'absence de $\nu(\text{C}=\text{O})$ attendu au dessus de 1650 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du complexe $\text{CH}_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$ permet d'envisager de l'inexistence d'un $\text{C}=\text{O}$ libre. Alors que sur les spectres infrarouge des deux autres complexes, $\nu(\text{C}=\text{O})$ est bien présente à 1716 et 1714 cm^{-1} . La vibration de valence symétrique νSnC_3 n'apparaît pas sur les spectres infrarouge : les groupements SnBu_3 (malgré la longueur de la chaîne butylée) sont presque plans de symétrie D_{3h} . La vibration de valence antisymétrique du groupement SnC_3 est localisée vers 335 cm^{-1} sur tous les spectres.

L'intégration des pics à partir de leurs aires sur les spectres RMN ^1H , figures (R6) et (R7), des complexes (B1) et (B2) respectivement, permet de confirmer les stéchiométries proposées.

Sur la figure (m6) est reporté le spectre Mössbauer du complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$. Les valeurs du déplacement isomérique des complexes sont respectivement 1.54 , 1.44 et 1.52 mm^{-1} , celles de l'éclatement quadripolaire 3.57 , 3.73 et 3.71 mm^{-1} ; elles confirment un seul type de Sn(IV) organométallique à environnement bipyramidal trigonal ce qui est vérifié aisément sur les spectres RMN ^{119}Sn des complexes (B2) et (B3) reproduits sur les figures (R8) et (R9) respectivement.

Partant des données spectrales nous proposons des structures infinies pour tous les complexes. S'agissant du complexe (B1), le malonate est tétra-identate, l'environnement autour de Sn est bipyramidal trigonal schéma(5). Pour les complexes (B2) et (B3), à cause de la présence de $\text{C}=\text{O}$ libre d'une part, et la similitude des données spectrales d'autre part, nous proposons des structures semblables dans lesquelles l'oxoanion est polydentate avec un oxygène bidentate d'un côté lié à des SnBu_3 partagés et deux oxygènes monodentates toujours liés à des SnBu_3 pontants. L'environnement autour des groupements SnBu_3 reste bipyramidal trigonal schémas (6) et (7) respectivement.

Figure (10) : Spectre infrarouge du complexe $(CH_2COO)_2 \cdot 2SnBu_3$

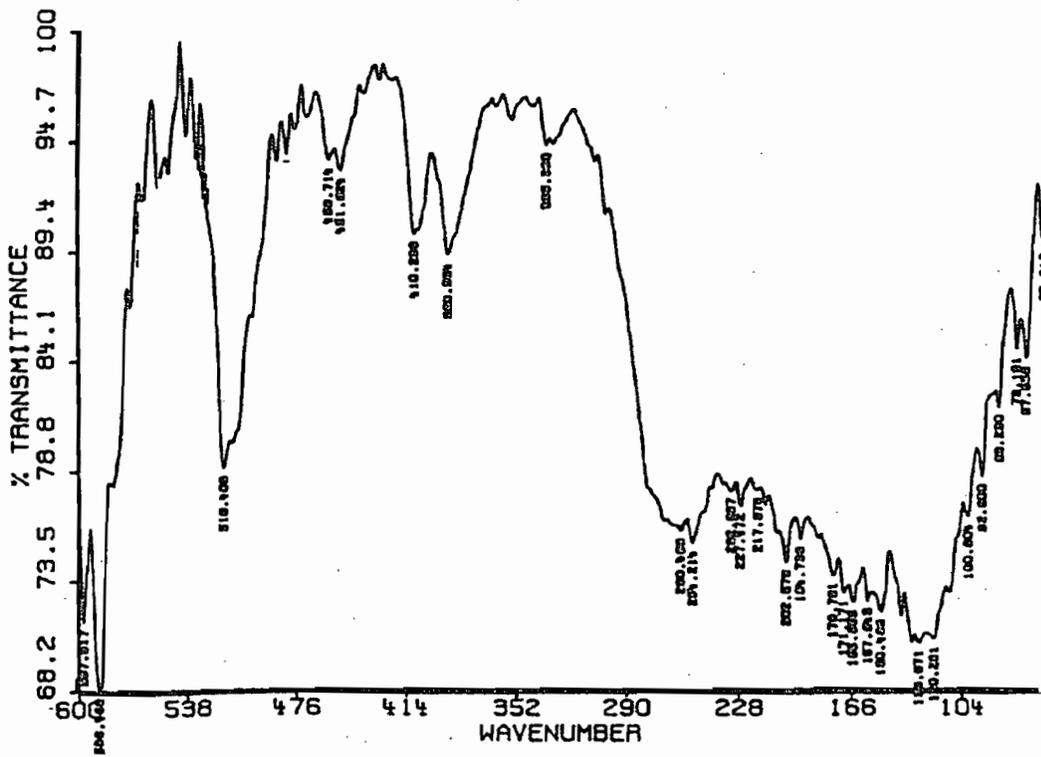
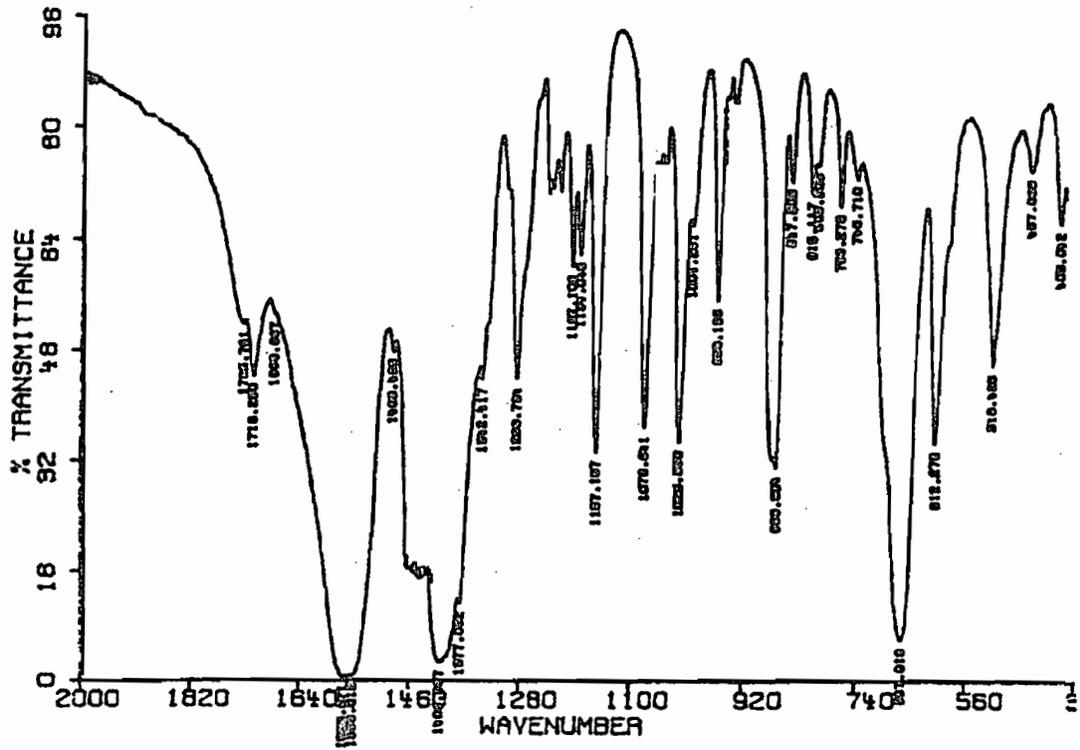


TABLEAU XV : fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes

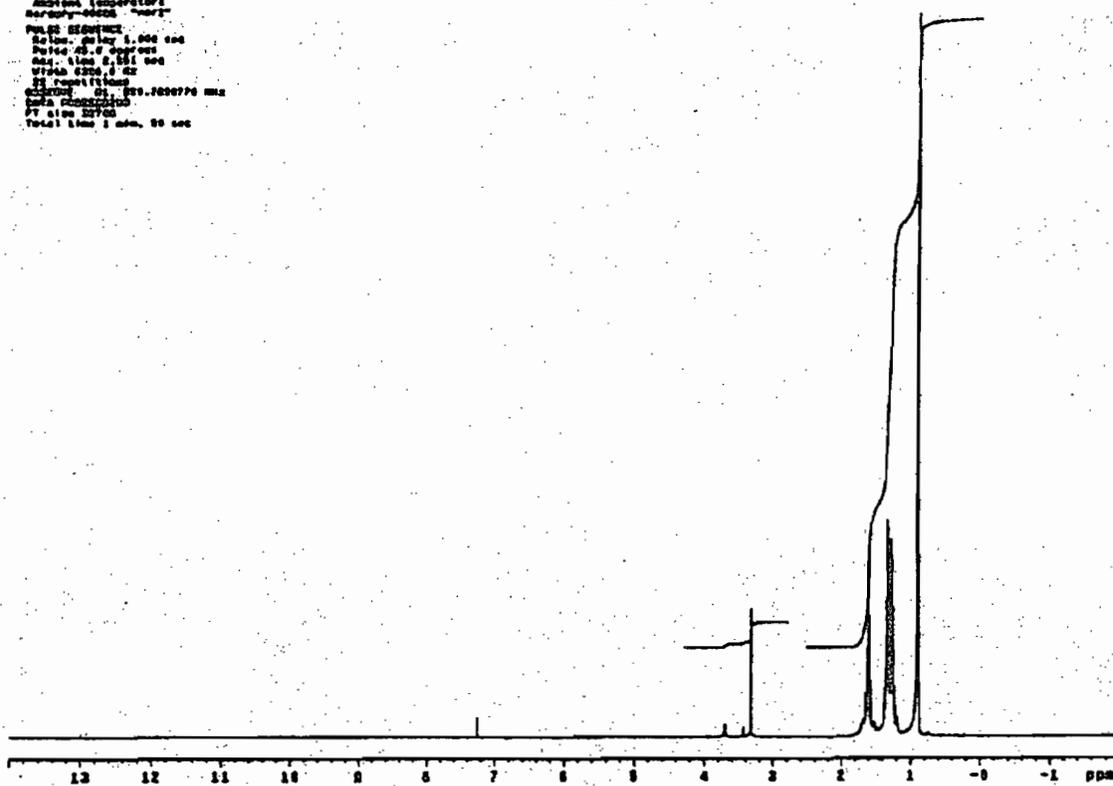


Attributions ▼	Fréquences (cm^{-1})		
	(B1)	(B2)	(B3)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1716m	1714m
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1505TF	1553TF	1606m
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1397m	1409TF	1418F
	1333F	1342 ep	1430m
	1269m	1286F	1234m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1654m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	813f	812F	814m
$\delta(\text{COO}^-)$	696m	667TF	654F
$\rho(\text{COO}^-)$	678m	518F	534m
$\omega(\text{COO}^-)$	604m	451m	459m
		410m	
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	335m	335 m	334m
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$
$\nu_{\text{Sn-O}}$	249m	260m	258m

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

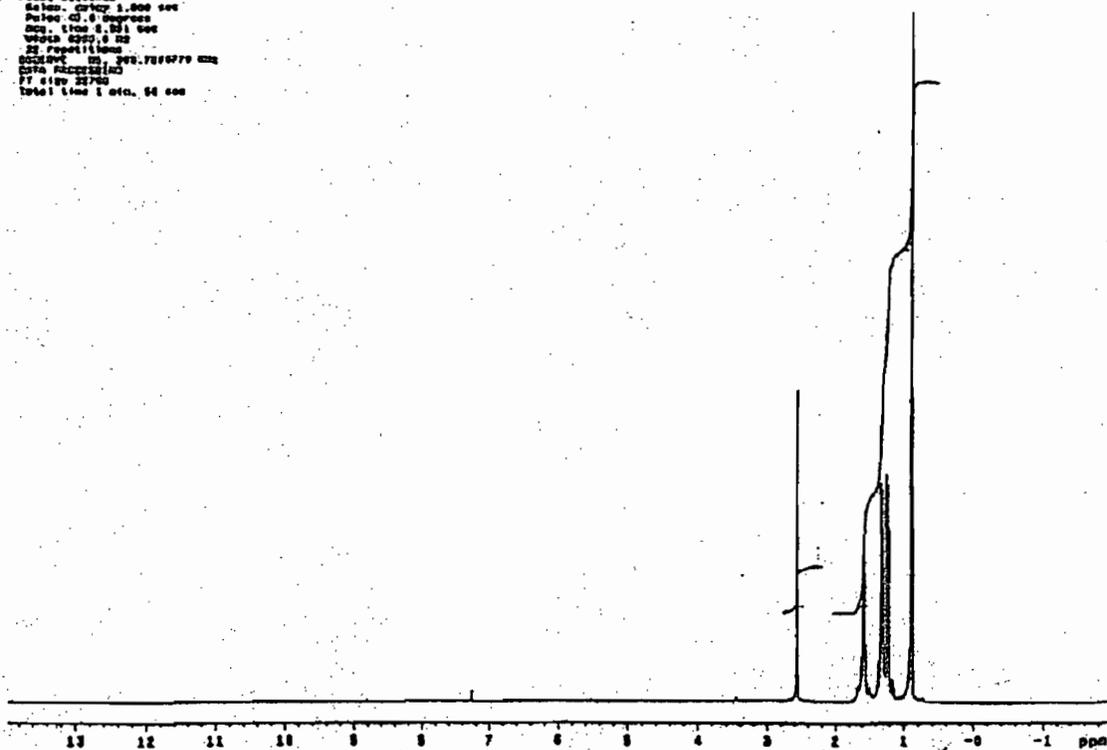
6000 6-4-00
 Pulse Sequence: zgpg30
 Date_Time: 06/17
 Acquisition Temperature: 300.0 K
 Solvent: CDCl3
 NS: 256
 DS: 4
 F2: 125.761 MHz
 AQ: 0.10000000 sec
 DE: 1.90000000 sec
 TE: 1.00000000 sec
 TD: 65536
 GB: 32768
 PC: 0.50000000 sec
 RE: 1.00000000 sec
 RT: 0.10000000 sec
 Total Time: 1 min, 50 sec

Figure(R6) : Spectre RMN ^1H du complexe $\text{CH}_2(\text{COO})_2 \cdot 2.2\text{SnBu}_3$

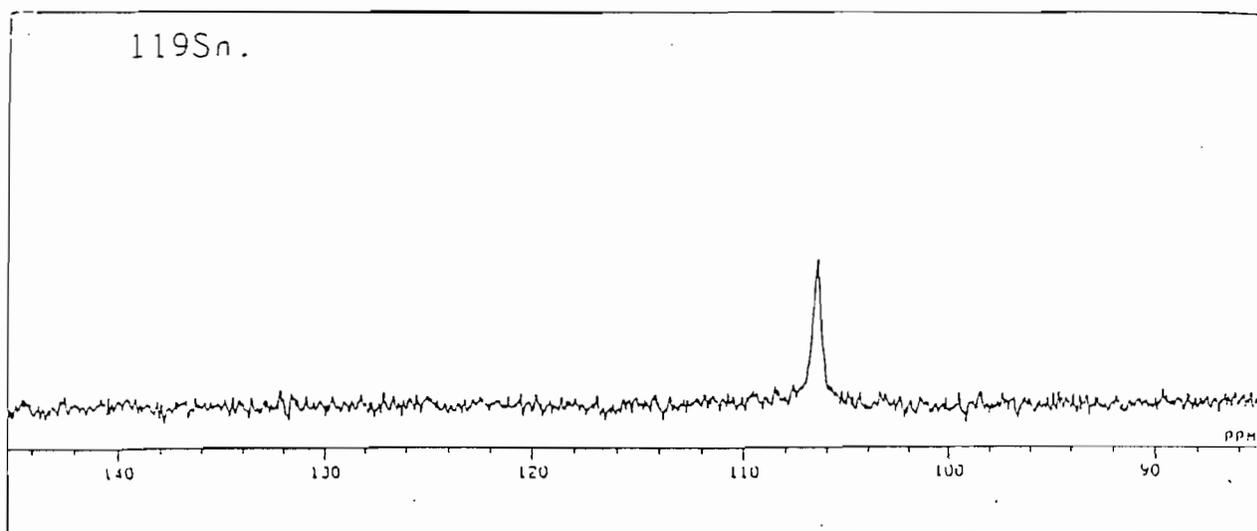


6000 6-4-00
 Pulse Sequence: zgpg30
 Date_Time: 06/17
 Acquisition Temperature: 300.0 K
 Solvent: CDCl3
 NS: 256
 DS: 4
 F2: 125.761 MHz
 AQ: 0.10000000 sec
 DE: 1.90000000 sec
 TE: 1.00000000 sec
 TD: 65536
 GB: 32768
 PC: 0.50000000 sec
 RE: 1.00000000 sec
 RT: 0.10000000 sec
 Total Time: 1 min, 50 sec

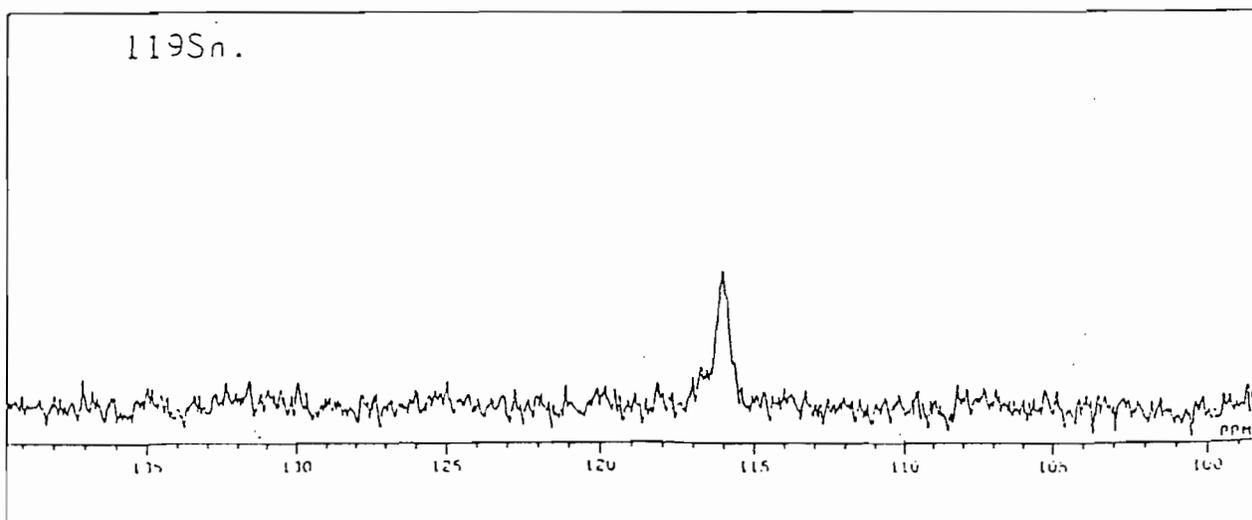
Figure(R7) : Spectre RMN ^1H du complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2.2\text{SnBu}_3$



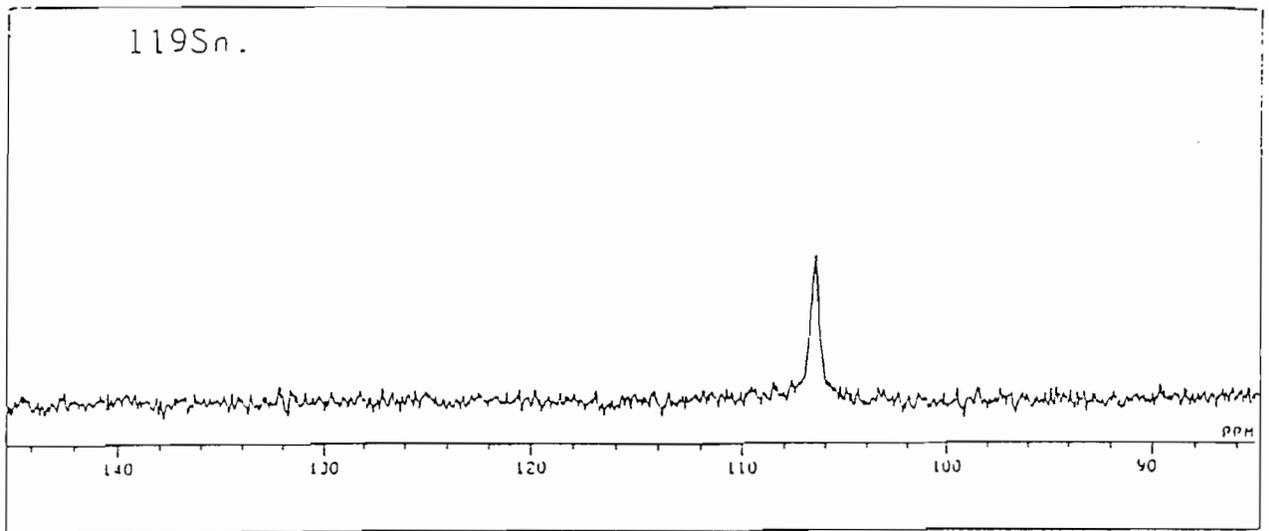
Figure(R8) : Spectre RMN ^{119}Sn du complexe
 $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$



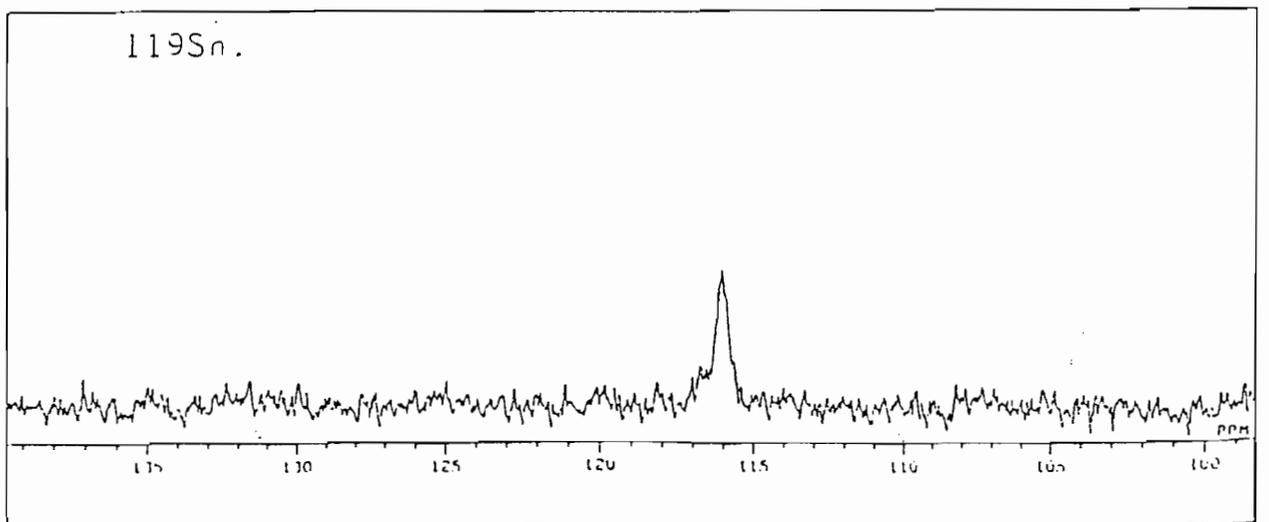
Figure(R9) : Spectre RMN ^{119}Sn du complexe
 $(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$



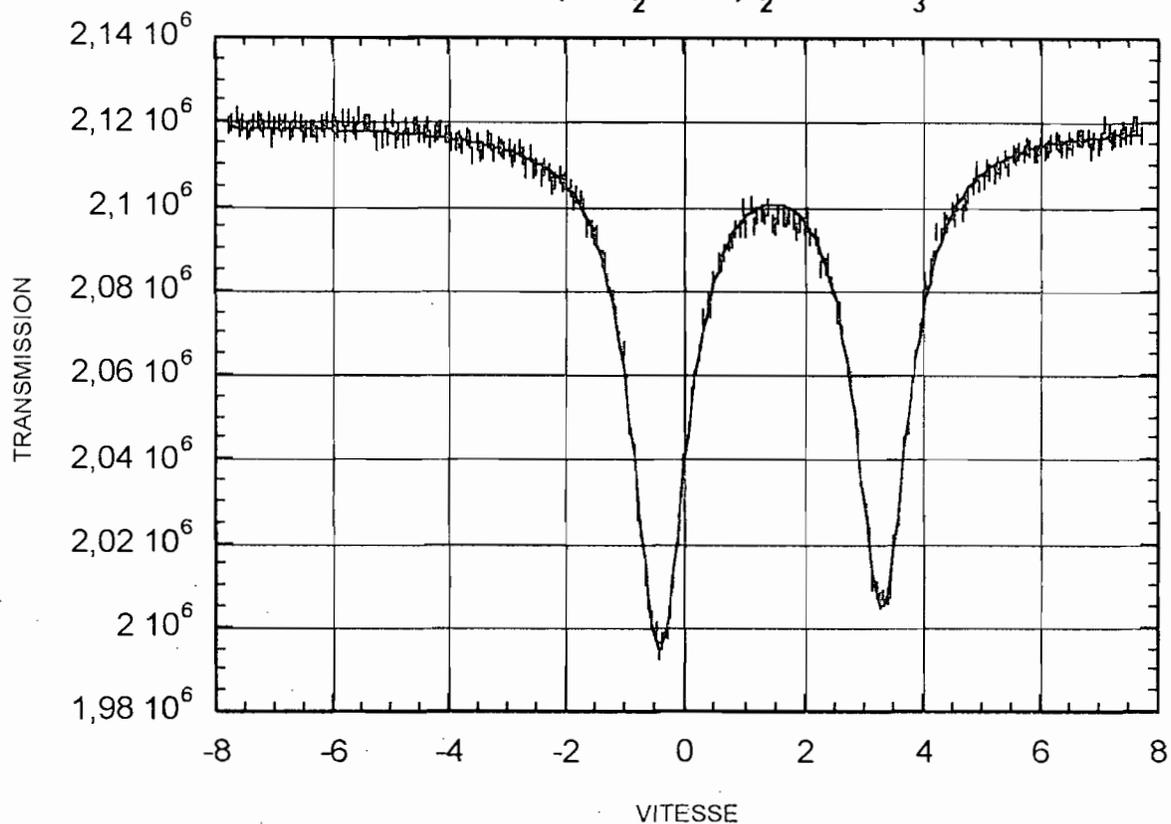
Figure(R8) : Spectre RMN ^{119}Sn du complexe
 $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$



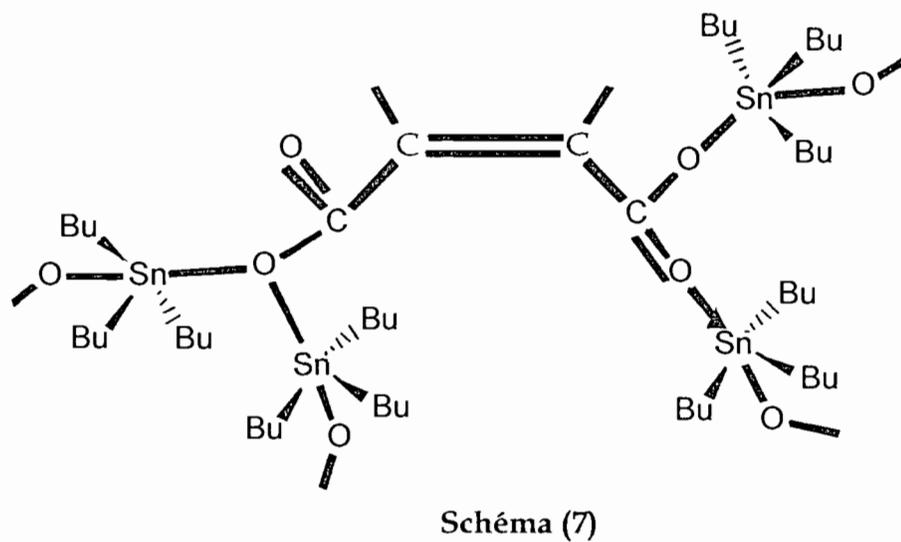
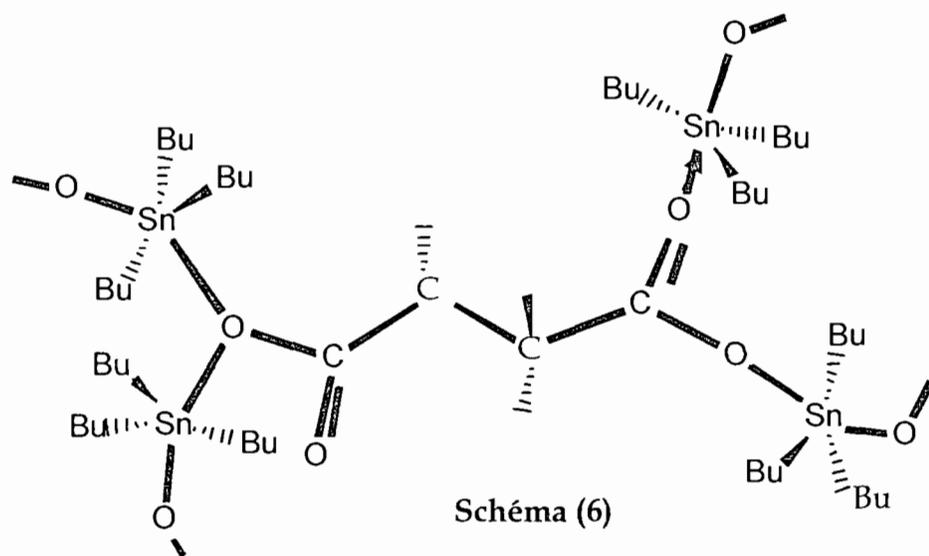
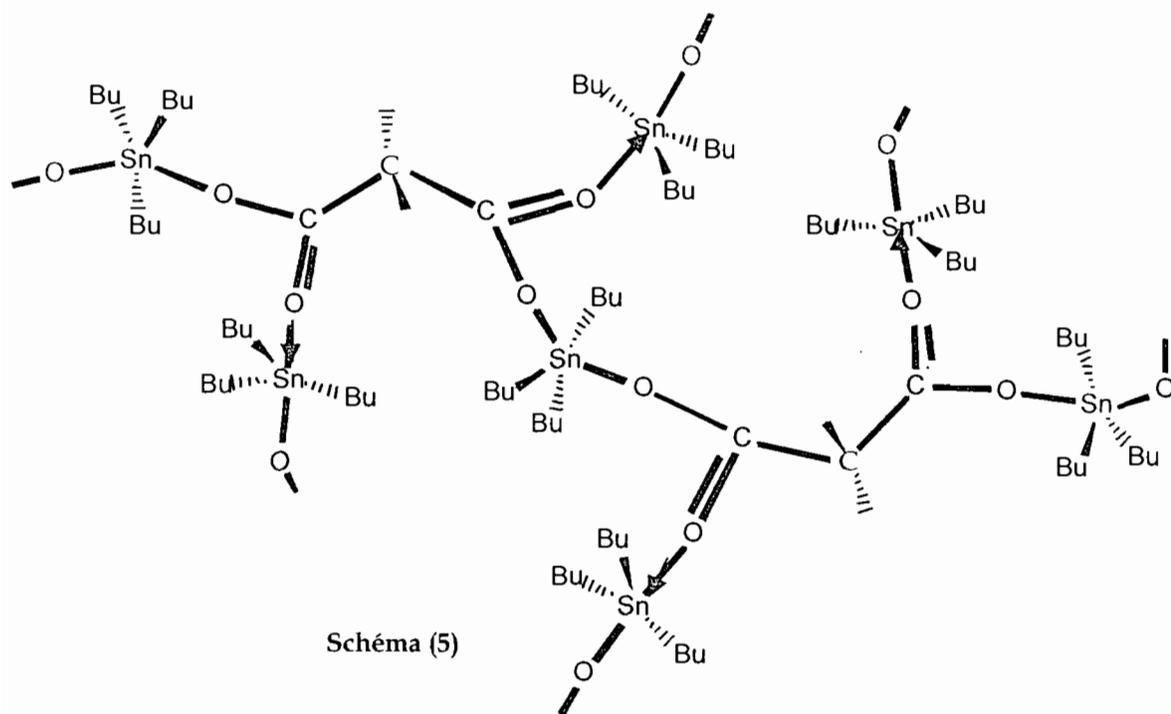
Figure(R9) : Spectre RMN ^{119}Sn du complexe
 $(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{SnBu}_3$



Figure(m6) Spectre mössbauer du complexe :
 $(\text{CH}_2\text{COO})_2\cdot 2\text{SnBu}_3$



0HB1071r			
CHI2= 1.5259			
VALUES OF			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	2119228.5000	2119590.0000	+ - 140.4528
Q.S.	3.7000	3.7383	+ - 0.0036
I.S.	1.5000	1.4492	+ - 0.0018
LARG1	1.1000	1.1026	+ - 0.0111
LARG2	1.1000	1.1201	+ - 0.0077
PROF1	0.0400	0.0528	+ - 0.0003
PROF2	0.0400	0.0578	+ - 0.0002
VMAX = 7.7800		FOLDING POINT = 257.9841	



3-) Complexes du type $(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 2SnMe_3$

(avec $n = 1, 2$ et $x = 0 ; 2$)



Sur le tableau XVI nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes ci-dessus et sur la figure (11) le spectre infrarouge du complexe $(CH_2COO)_2 \cdot 2SnMe_3$.

L'absence de bande au dessus de 1650 cm^{-1} sur les spectres infrarouge des complexes, confirme l'inexistence de $C=O$ libre : les oxoanions sont tétradentates. $\nu(Sn-C_3)$ est absente sur les trois spectres infrarouge; les groupements $SnMe_3$ sont plans transpentacoordinés, de symétrie D_{3h} . Partant de ces données spectrales il est impossible d'envisager une structure discrète.

Le spectre RMN (1H) du complexe $(CH_2COO)_2 \cdot 2SnMe_3$ représenté sur la figure (R10) révèle l'existence de deux types de proton avec des déplacements chimiques distincts. L'intégration des pics à partir de leurs aires est de 4.45 qui n'est pas loin du rapport du nombre de protons différents du complexe (18/4) ; il en est de même du complexe $(CHCOO)_2 \cdot 2SnMe_3$ dont le spectre RMN(1H) représenté sur la figure(R11).

Sur la figure(m7) est reporté le spectre Mössbauer du complexe (C3). Les paramètres Mössbauer des trois complexes sont présentés sur le tableau (m1). Ils sont pratiquement identiques d'un spectre à un autre. Ils permettent de conclure cependant à un seul type de Sn(IV) organométallique. Les valeurs obtenues pour l'éclatement quadripolaire ΔE indiquent que l'environnement autour de Sn est une bipyramide trigonale transcoordiné comme l'avait souligné Diassé-Sarr dans $SeO_3 \cdot 2SnMe_3$ (29). Toutes ses données spectrales permettent de proposer pour les composés C1 et C3 les structures infinies schémas (8) et (10) respectivement. Pour le complexe C2, le même type de structure infinie proposée est confirmée par la diffraction de rayons X schéma (9).

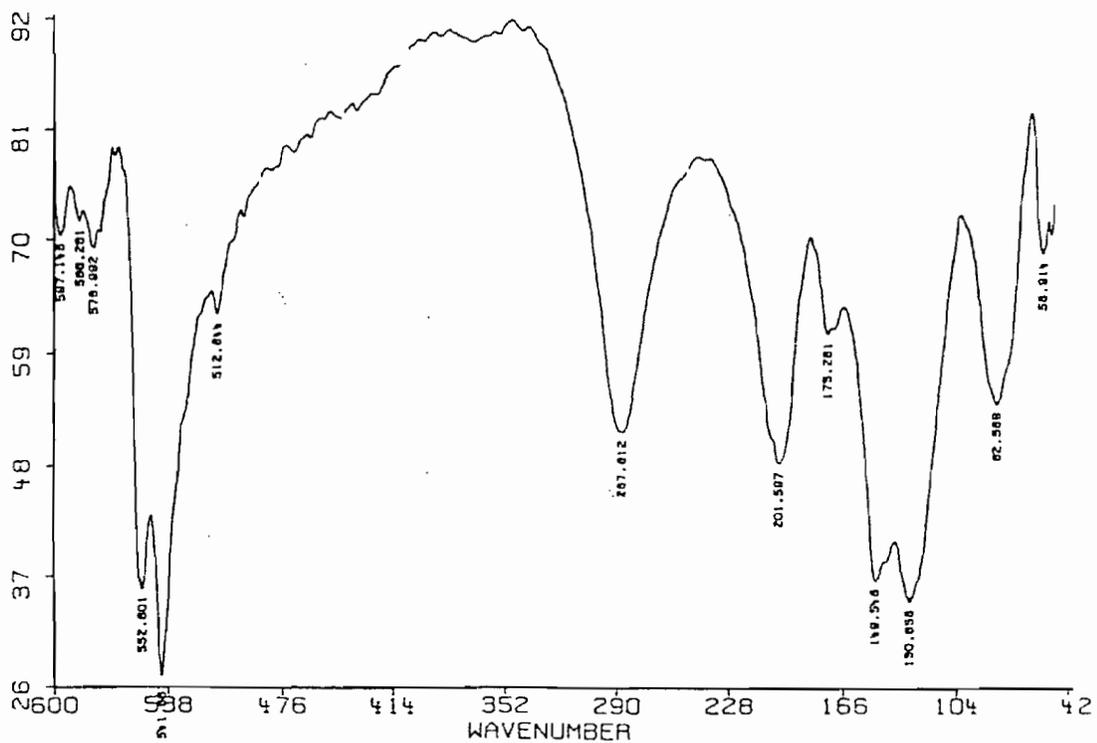
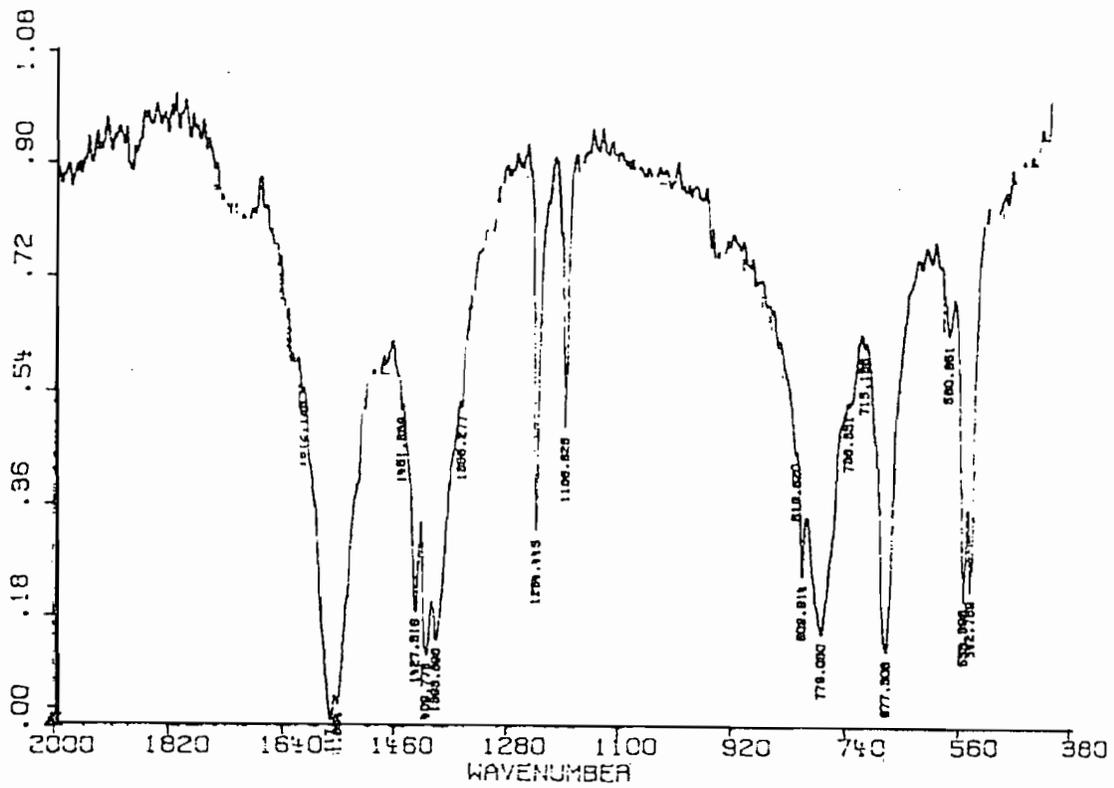
TABLEAU (m1) : Paramètres Mössbauer des complexes dicarboxylato de triméthyl étain

Complexes	(C1)	(C2)	(C3)
δ (mm/s)	1,30	1,32	1,31
ΔE (mm/s)	3,66	3,67	3,63

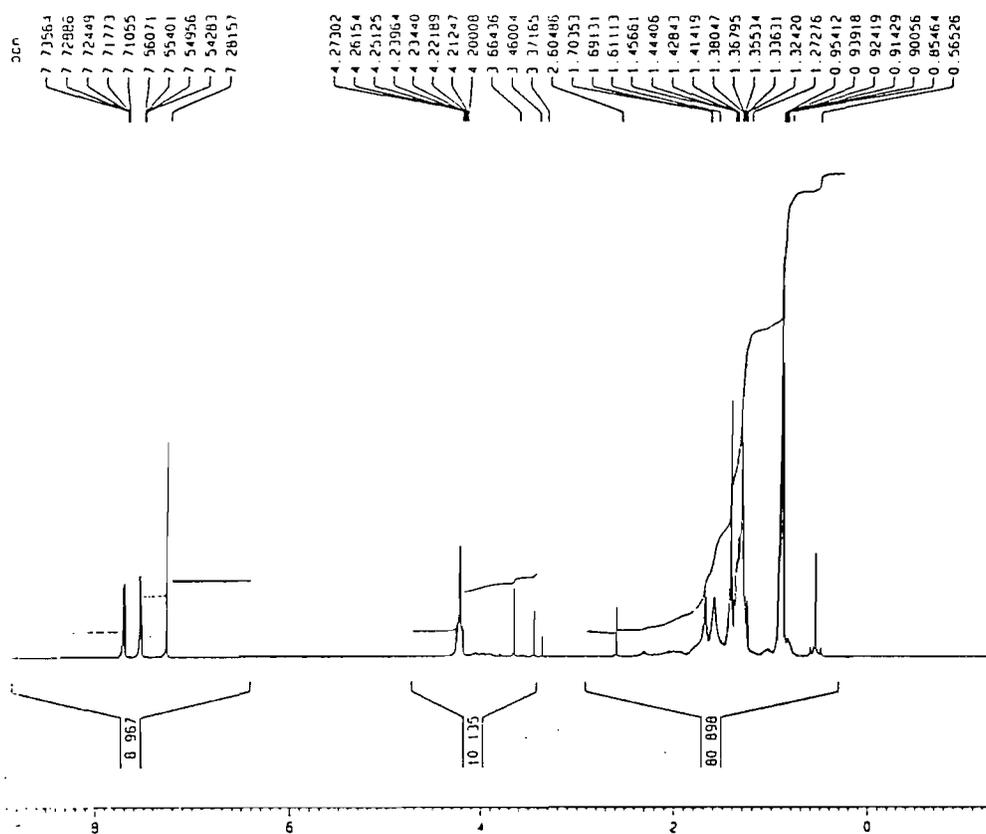
Etude cristallographique

Les données de l'intensité des rayons X ont été mesurées à la température ambiante avec un MAR345 en utilisant $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71069 \text{ \AA}$). Le détecteur est à la distance de 120 mm du cristal. Pour le complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2\cdot 2\text{SnMe}_3$, 160 images ont été collectées sous un angle de 3° pendant 120s ce qui nous a permis de mesurer au total 13181 réflexions dont 1683 indépendantes. Les paramètres de cellules d'unité ont été affinés par processus d'intégration en rassemblant toutes les tâches. Les données relatives au cristal sont énumérées sur le tableau (1b) ; les valeurs des longueurs et des angles sont reportées sur la tableau (2b). La structure proposée a été résolue par la méthode de Paterson avec SHELXL97. Les atomes d'hydrogène ont été calculés avec AFIX et affinés en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotrope uniforme. La structure proposée est représentée sur le schéma (9).

Figure (11) : Spectre infrarouge du complexe
 $(\text{CH}_2\text{COO})_2\cdot 2\text{SnMe}_3$



Figure(R10) : Spectre RMN ¹H du complexe (CH₂COO)₂.2SnMe₃



```

NAME          812410
EXPNO         2
PROCNO        1

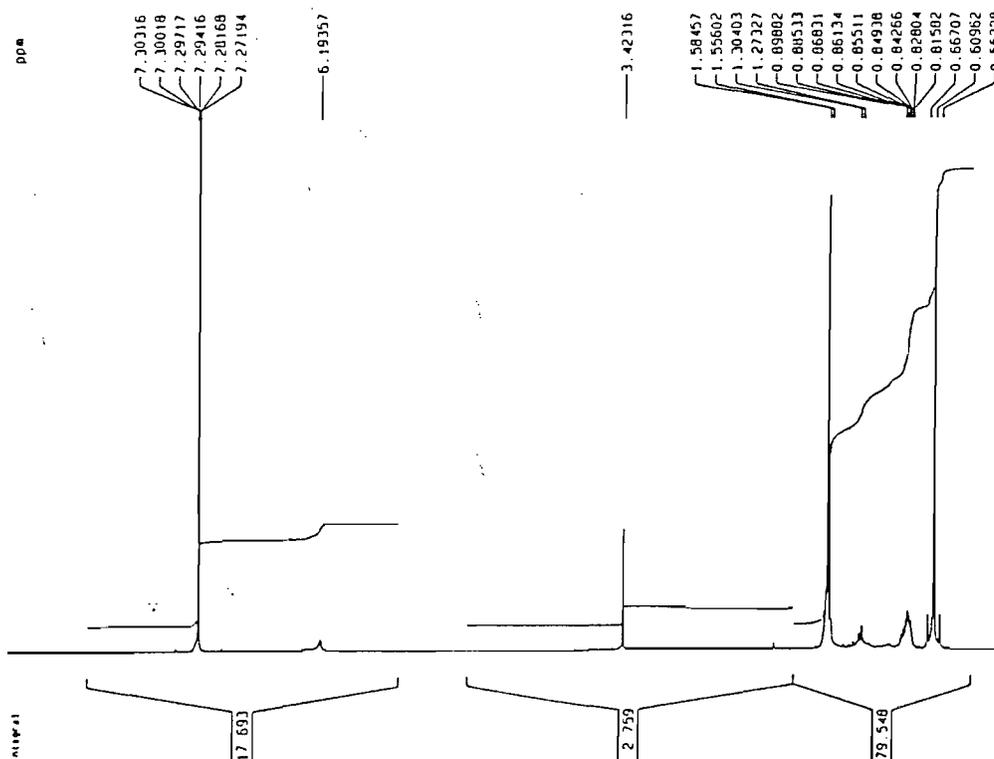
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20001024
Time          11 01
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBI 1H-
PULPROG       zg
TO            8192
SOLVENT       CDCl3
NS            16
DS            0
SWH           6009.615 Hz
FIDRES       0.733596 Hz
AQ           0.6816244 sec
RG           128
Dw           83.200 usec
DE           7.00 usec
TE           300.0 K
D1           3.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1          1H
P1            3.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1         500.2023441 MHz

F2 - Processing parameters
SI            16384
SF           500.1999998 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            1.40

10 MHz plot parameters
CX            20.00 cm
FIP           9.000 ppm
F1            4501.80 MHz
F2p          -1.320 ppm
F2            -660.50 MHz
P0MCM        0.51602 ppm/cm
M2CM         258.11511 MHz/cm
    
```

Figure(R11) : Spectre RMN ¹H du complexe (CHCOO)₂.2SnMe₃



```

NAME          812410
EXPNO         1
PROCNO        1

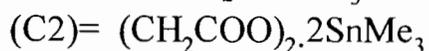
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20001024
Time          12 10
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm BBI 1H-
PULPROG       zg
TO            8192
SOLVENT       CDCl3
NS            32
DS            0
SWH           6009.615 Hz
FIDRES       0.733596 Hz
AQ           0.6816244 sec
RG           406.4
Dw           83.200 usec
DE           7.00 usec
TE           300.0 K
D1           3.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1          1H
P1            3.00 usec
PL1           0.00 dB
SFO1         500.2023441 MHz

F2 - Processing parameters
SI            16384
SF           500.1999998 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            1.40

10 MHz plot parameters
CX            20.00 cm
FIP           9.000 ppm
F1            4501.80 MHz
F2p           0.000 ppm
F2            0.00 MHz
P0MCM        0.45000 ppm/cm
M2CM         225.09000 MHz/cm
    
```

TABLEAU XVI: fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes :



Attributions ↓	Fréquences (cm^{-1})		
	(C1)	(C2)	(C3)
$\nu(\text{C=O})$
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1594 TF	1584 F	1543 F
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1269 F	1427 m 1409 m	1453 m 1345 m
$\nu(\text{C-C})$	819 Tf	821 f	816 f
$\nu(\text{C=C})$
$\delta(\text{COO}^-)$	773 F	779 F	776 F
$\rho(\text{COO}^-)$	563 m	677 F	654 m
$\omega(\text{COO}^-)$	392 m	553m	567 m
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	561 F	552 F	558 F
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	---	---	---
$\nu_{\text{Sn-O}}$	277 tf	287 m	288 m

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

Tableau (1b): Données cristallographiques et affinement des paramètres pour le complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnMe}_3$

Formule	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Sn}$
Masse moléculaire	221.83
Système cristallin	monoclinic
Groupe d'espace	C2/c
Dimension de la maille élémentaire	
a(Å)	13.052(3)
b(Å)	9.460(4)
c(Å)	13.411(4)
$\beta(^{\circ})$	110.76(2)
V(Å ³)	1548.4(9)
Z	8
Densité(g cm^{-3})	1.90
λ	0.71069
F(000)	856
$\mu(\text{mm}^{-1})$	3.22
Dimension approximative	

du cristal (mm)	0.20x0.20x0.12
Intervalle de hkl	$0 \leq h \leq 16$ $-17 \leq l \leq 16$
N° de réfl. mesurées	13181
N° de réfl. indépendantes (Rint)	1683(0.067)
Perfection (%)	94.1
N° de réfl. observées. ($I \geq 2\sigma(I)$)	1617
N° de paramètres	75
R	0.052
wR_2	0.117
weight	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.078P)^2+1.093P]$
S (on F2)	1.20
Paramètre absolu de Flach	-0.001(19)
coefficient d'extinction	0.038(2)
(Δ/σ)	0.001
$\Delta\rho(\text{max,min}) (e/\text{\AA}^3)$	2.25 -2.51

Tableau (2b) : Longueurs des liaisons en (Å) et angles en (°) pour le complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnMe}_3$

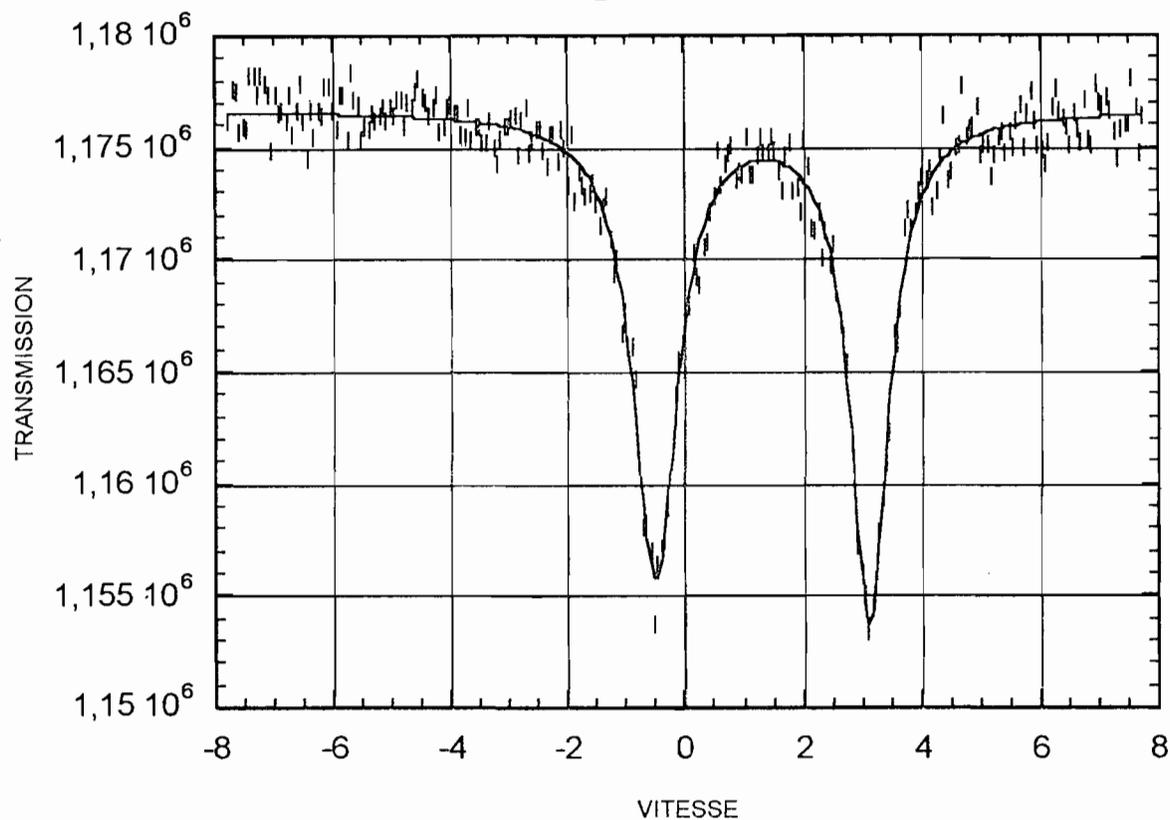
Sn(1)-C(3)	2.123(5)
Sn(1)-C(2)	2.124(4)
Sn(1)-C(1)	2.124(4)
Sn(1)-O(1)	2.203(2)
Sn(1)-O(2) #1	2.396(2)
O(1)-C(4)	1.272(4)
O(2)-C(4)	1.250(4)
O(2)-Sn(1) #2	2.396(2)
C(4)-C(5)	1.511(4)
C(5)-C(5) #3	1.518(6)
C(3)-Sn(1)-C(2)	127.0(2)
C(3)-Sn(1)-C(1)	116.1(2)
C(2)-Sn(1)-C(1)	115.21(17)
C(3)-Sn(1)-O(1)	95.03(15)
C(2)-Sn(1)-O(1)	95.90(13)
C(1)-Sn(1)-O(1)	91.83(14)
C(3)-Sn(1)-O(2) #1	85.26(15)
C(2)-Sn(1)-O(2) #1	87.08(13)
C(1)-Sn(1)-O(2) #1	84.46(13)
O(1)-Sn(1)-O(2) #1	175.99(8)
C(4)-O(1)-Sn(1)	114.9(2)
C(4)-O(2)-Sn(1) #2	143.6(2)
O(2)-C(4)-O(1)	122.3(3)
O(2)-C(4)-C(5)	119.2(3)
O(1)-C(4)-C(5)	118.5(3)
C(4)-C(5)-C(5) #3	115.0(3)

Symétrie des transformations :

#1 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ #2 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

#3 $-x, -y+2, -z$

Figure (m7) Spectre mössbauer du complexe :
 $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnMe}_3$



0HA1043..			
CHI2= 0.7444			
VALUES OF			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	1176730.7500	1176651.0000	+ - 95.7596
Q.S.	3.3000	3.6310	+ - 0.0129
I.S.	1.3000	1.3138	+ - 0.0021
LARG1	0.9000	0.7914	+ - 0.0226
LARG2	0.9000	0.9024	+ - 0.0274
PROF1	0.0600	0.0192	+ - 0.0004
PROF2	0.0600	0.0176	+ - 0.0004
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT =	

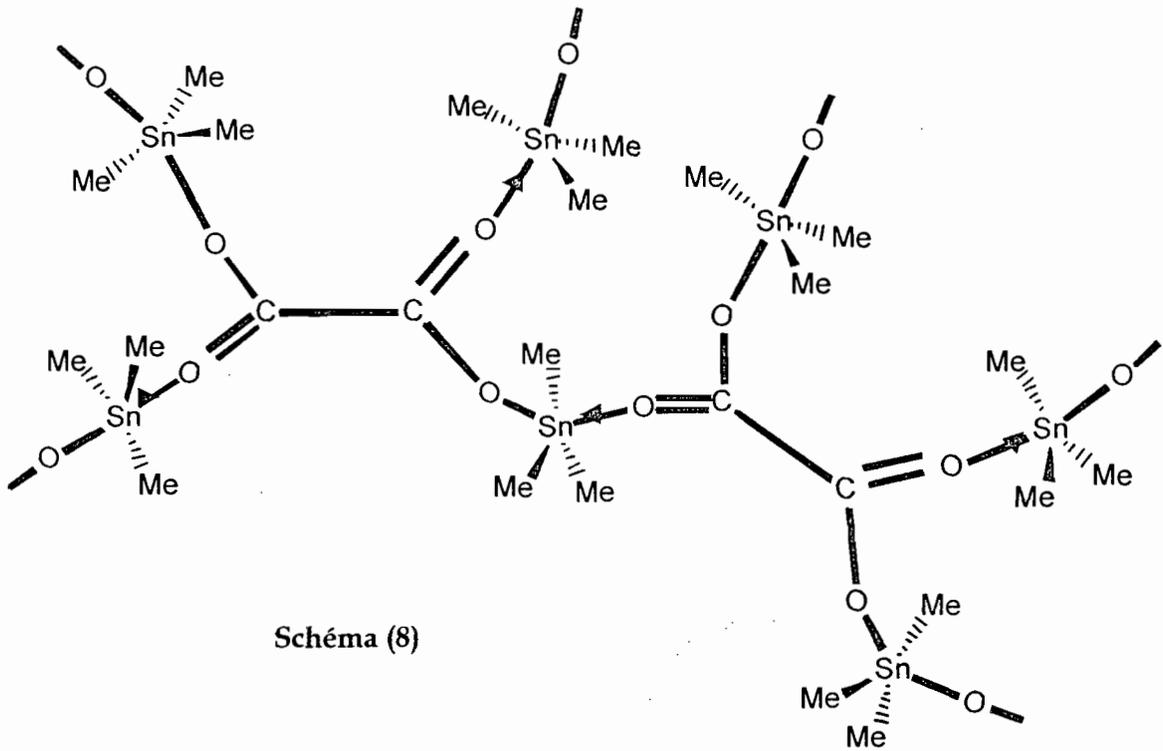


Schéma (8)

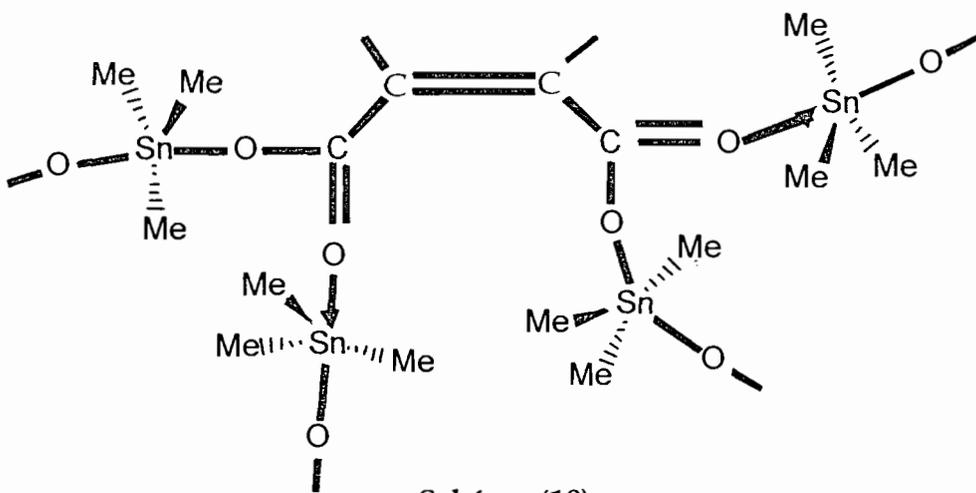


Schéma (10)

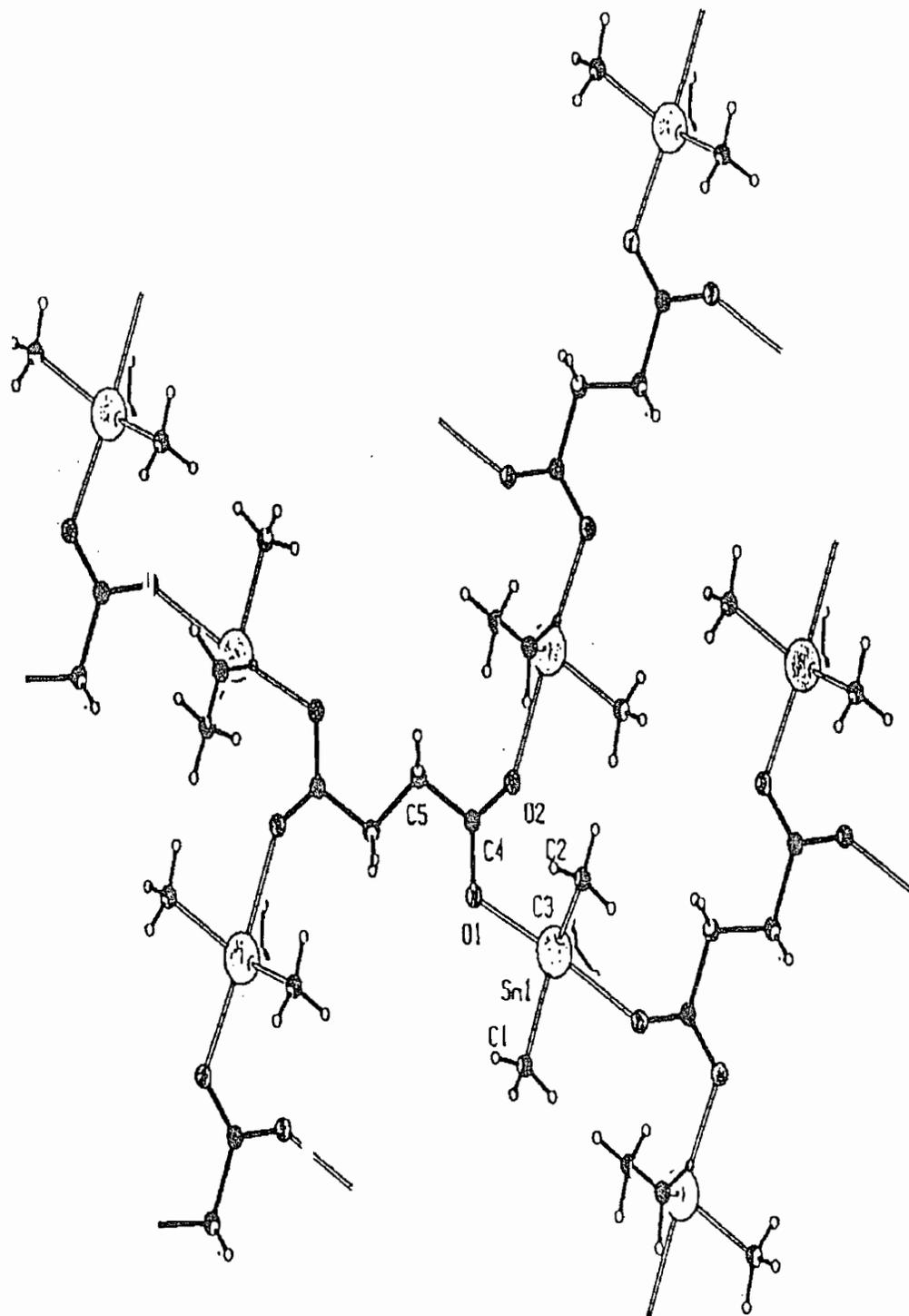


Schéma (9) : Structure cristallographique du complexe $(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnMe}_3$

Conclusion

A la suite de la série de complexes dicarboxylato d'organostannique de substitution synthétisés, nous avons proposé sur la base des spectroscopies infrarouge, Mössbauer et R.M.N , des structures discrètes dans lesquelles le ligand est chélatant et des structures tridimensionnelles infinies avec des SnR_3 partagés. Dans le cas des complexes formés avec l'organostannique SnPh_3^+ , les structures discrètes sont favorisées ; cependant la taille du groupement SnPh_3 comparée à celle de SnMe_3 et de SnBu_3 a certainement été prépondérante. Deux structures ont été proposées sur la base de la diffraction des rayons X. Une classification de toutes les structures obtenues permettra probablement de mettre en évidence le rôle de la nature de la chaîne carbonée sur la stabilité des complexes formés.

Avec l'acide de Lewis SnPh_3Cl , les ligands dicarboxylato donnent tous des composés d'addition (1-4) lorsque le cation antagoniste est le tétraméthylammonium. Avec le tétraéthylammonium, plus volumineux, les mêmes ligands donnent avec SnPh_3Cl des composés de substitution identiques à ceux obtenus par réaction directe entre SnPh_3OH et les acides dicarboxyliques.

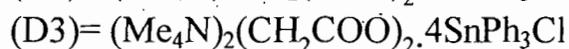
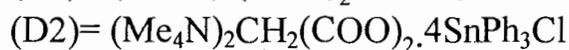
II-) COMPLEXES D'ADDITION

II- Complexes d'addition

Les complexes d'addition organostanniques obtenus dans ce travail sont de deux types. Des complexes du type $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CH}_n)_x(\text{COO})_2 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$ (avec $n=1 ; 2$; et $x= 0;1;2$) ayant comme cation stabilisateur le tétraméthylammonium; alors que les ligands ayant comme cation le tétraéthylammonium ont tous donné avec SnPh_3Cl des complexes de substitution. Nous avons obtenu d'autre part des complexes organostanniques d'addition du type $(\text{R}_4\text{N})_2(\text{CH}_n)_x(\text{COO})_2 \cdot m\text{SnX}_4$ (avec $\text{R} = \text{Me}$; Et et $\text{X} = \text{Cl}$; Br et $m = 1 ; 1,5 ; 2$) . Il faut noter que SnX_4 (dans la stéchiométrie de synthèse utilisée) ne donne que des complexes d'addition avec les dicarboxylates étudiés dans ce travail.

II-1) Complexes du type $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CH}_n)_x\text{-COO} \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$

(avec $n = 1 ; 2$ et $x = 0 ; 1 ; 2$)



Le spectre infrarouge du complexe $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CHCOO})_2 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$ est reporté sur la figure (12). Sur le tableau XVII nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes (D1), (D2), (D3) et (D4).

$\nu(\text{C}=\text{O})$ est absente sur les spectres infrarouge des complexes; ce qui indique des ligands avec tous les oxygènes liés. νSnC_3 est bien pointée entre 217 et 220cm^{-1} ; Wharf et coll. (32) ont localisé la bande νSnC_3 , dans leurs travaux , à 213cm^{-1} . L'apparition de cette bande permet d'envisager un groupement SnC_3 non plan de symétrie C_{3v} .

Les spectres Mössbauer des complexes (D1), (D2) et (D3) sont respectivement reportés sur les figures (m8), (m9) et (m10). Les valeurs de l'éclatement quadripolaire supérieures à celle de SnPh_3Cl (2.48mms^{-1}) sont caractéristiques d'un SnPh_3Cl coordonné comme l'ont montré G.M.BRAMCOFT et coll (35) dans leurs travaux. Les paramètres Mössbauer indique 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 (11), (12), (13) et (14) respectivement

Figure (12) : Spectre infrarouge du complexe
 $(\text{Me}_4\text{N})_4(\text{CHCOO})_2 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$

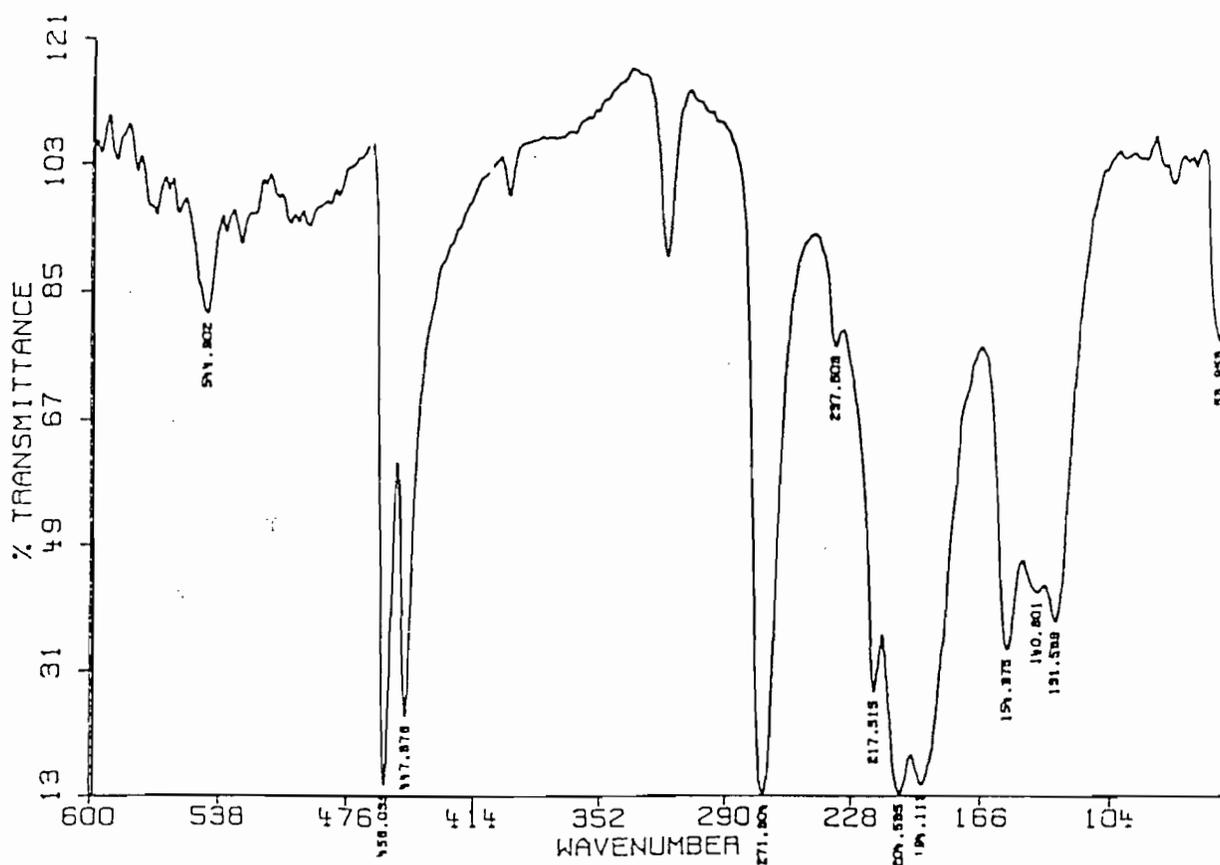
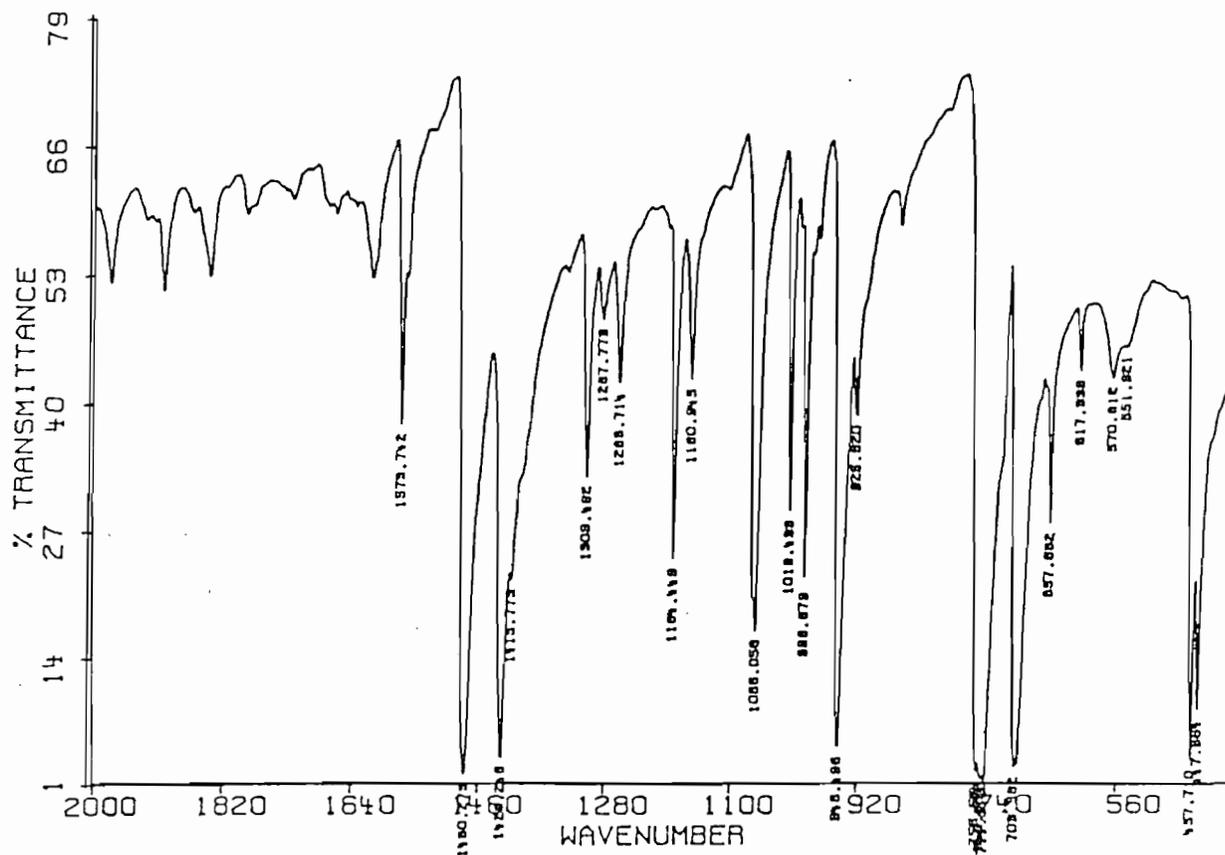
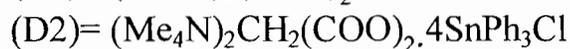


TABLEAU XVII : fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes :



Attributions ▼	Fréquences (cm^{-1})			
	(D1)	(D2)	(D3)	(D4)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	---	---	---	---
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1608F 1462F	1635m 1572f	1626m 1572f	1630m 1573m
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1267m 1251m	1543m 1340m	1531F 1429m	1480F
$\nu(\text{C}=\text{C})$	---	---	---	1650m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	820f	813Tf	820m	810F
$\delta(\text{COO}^-)$	748m	731F	731m	755F
$\rho(\text{COO}^-)$	690f	698f	698f	617f
$\omega(\text{COO}^-)$	580f	626f	661m	570m
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	271F	278F	271F	271F
$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	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.

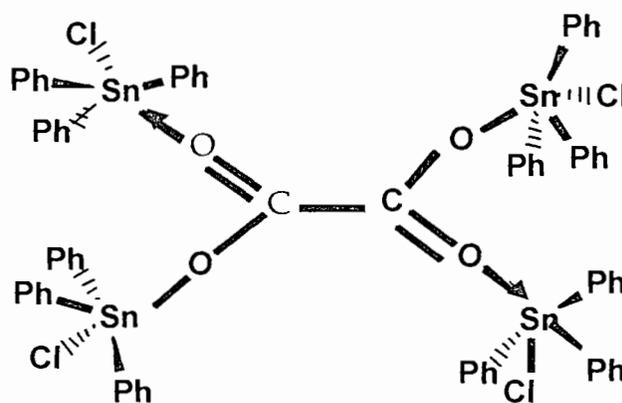
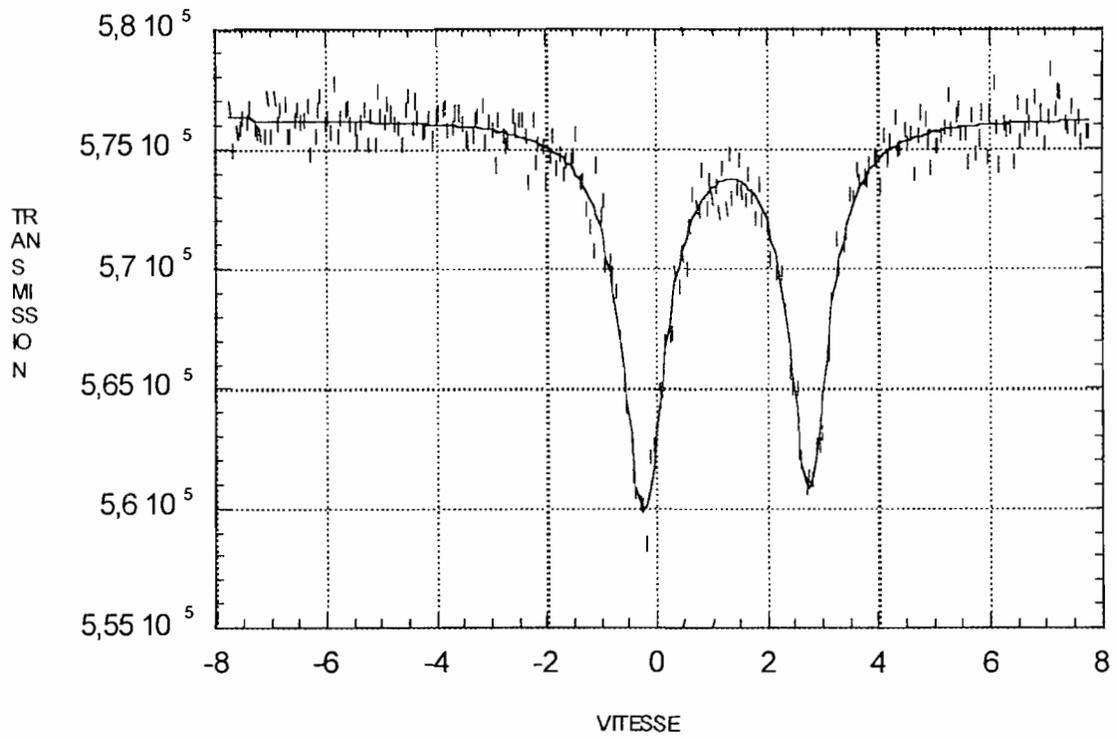


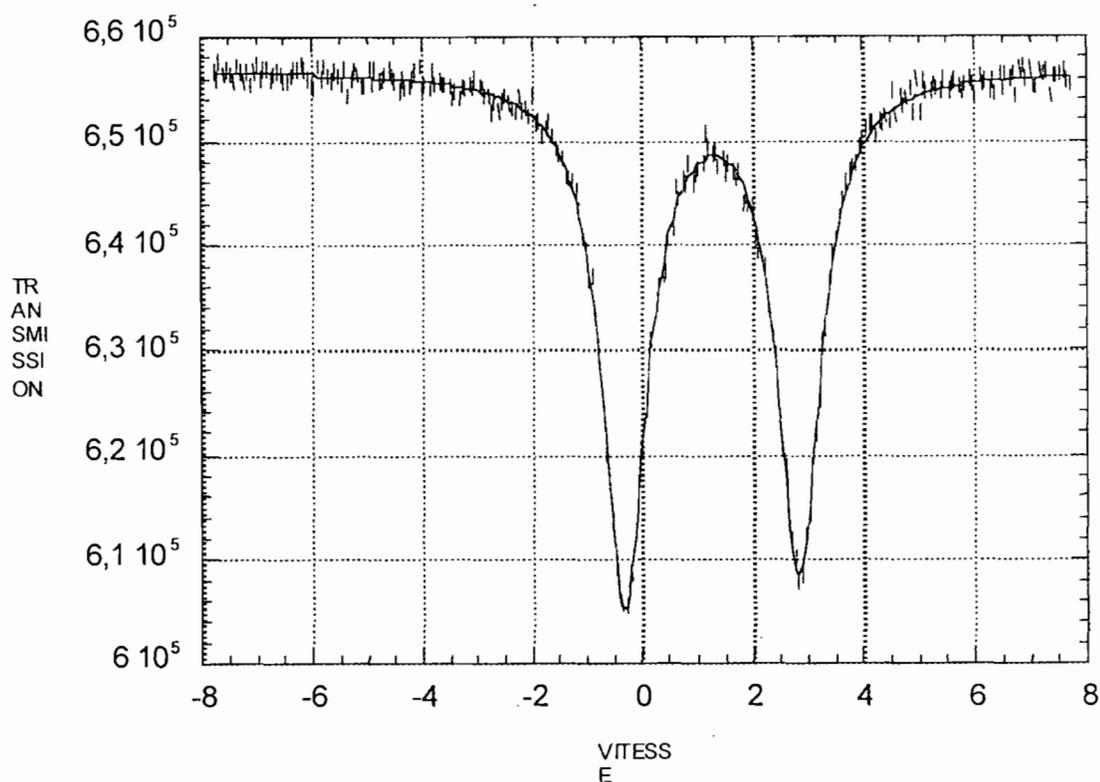
Schéma (11)

Figure (m8): Spectre mössbauer du complexe
 $(Me_4N)_2(COO)_2 \cdot 4SnPh_3Cl$



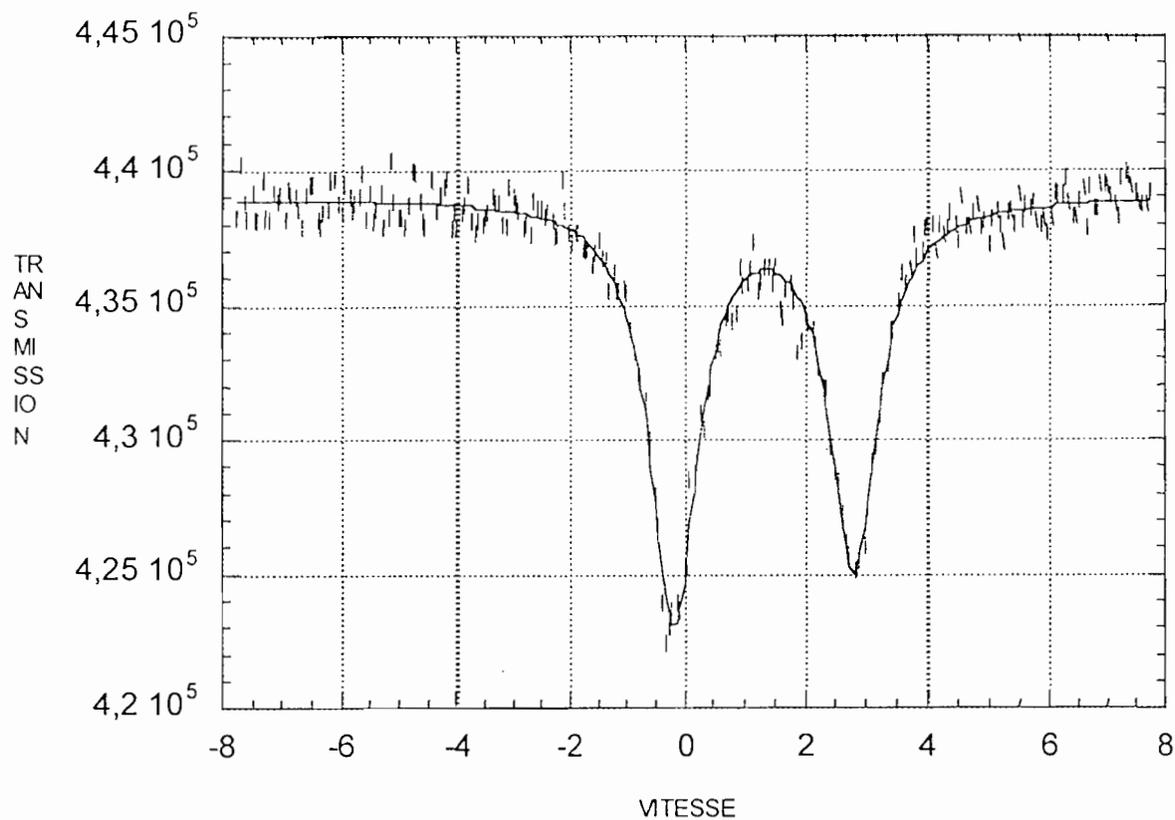
DHAT035..			
CHI2= 0.9848			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	575637.2500	576359.1875 +- 68.2073	
Q.S.	3.0000	3.0234 +- 0.0133	
I.S.	1.6000	1.2730 +- 0.0064	
LARG1	0.9000	0.8586 +- 0.0372	
LARG2	0.9000	0.9836 +- 0.0286	
PROF1	0.0200	0.0262 +- 0.0005	
PROF2	0.0200	0.0280 +- 0.0005	
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT = 257.9772	

Figure (m9) : Spectre mössbauer du complexe
 $(Me_4N)_2CH_2(COO)_2 \cdot 4SnPh_3Cl$

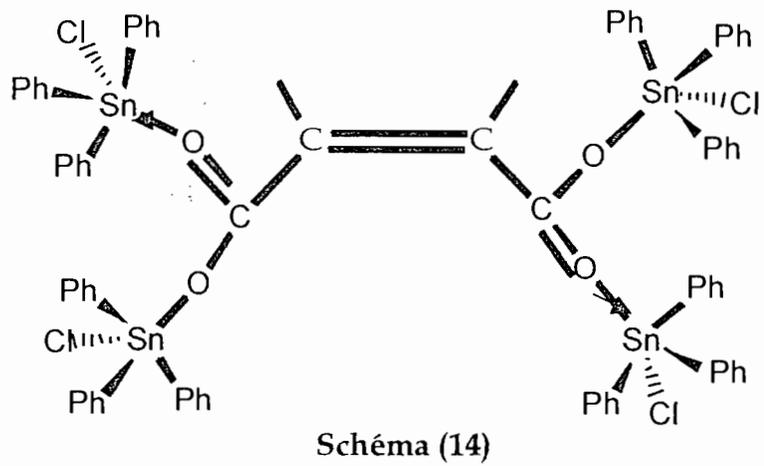
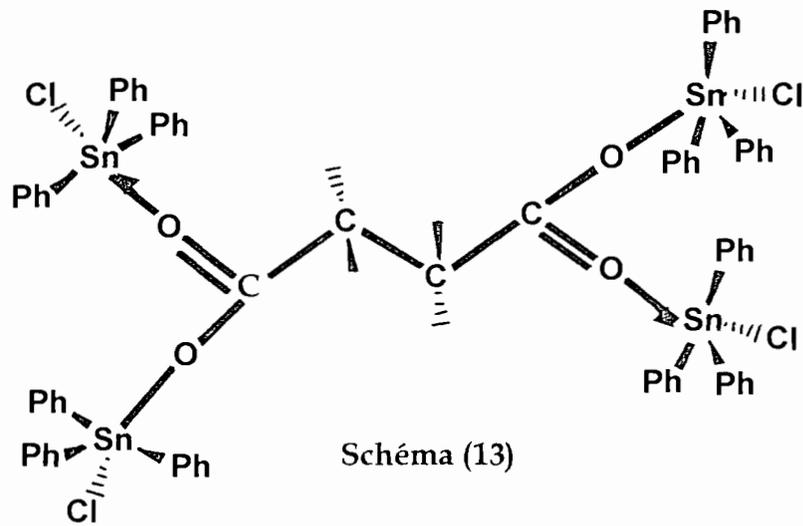
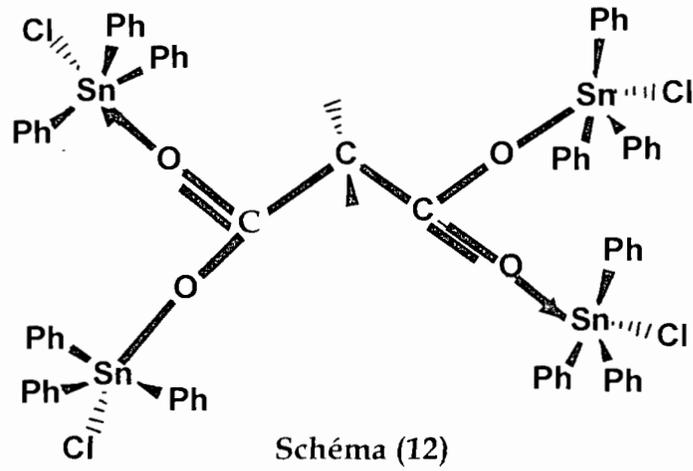


0HA1036.			
CHI2= 0.9993			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	656455.9375	656824.1250	+- 73.0576
Q.S.	3.3000	3.1769	+- 0.0045
I.S.	1.3000	1.2627	+- 0.0023
LARG1	0.9000	0.9479	+- 0.0103
LARG2	0.9000	0.9937	+- 0.0100
PROF1	0.0200	0.0720	+- 0.0005
PROF2	0.0200	0.0771	+- 0.0005
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT = 258.0110	

Figure (m10) : Spectre mössbauer du complexe
 $(Me_4N)_2(CHCOO)_2 \cdot 4SnPh_3Cl$



	0HA1038..		
	CHI2= 0.8921		
	VALUES OF PARAMETERS		
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	438892.8438	439037.8750	+ - 58.8654
Q.S.	3.2000	3.0276	+ - 0.0123
I.S.	1.4000	1.3038	+ - 0.0062
LARG1	0.9000	0.9436	+ - 0.0287
LARG2	0.9000	1.0074	+ - 0.0264
PROF1	0.0200	0.0310	+ - 0.0006
PROF2	0.0200	0.0355	+ - 0.0006
VMAX =	-7.7800	FOLDING POINT = 258.2945	

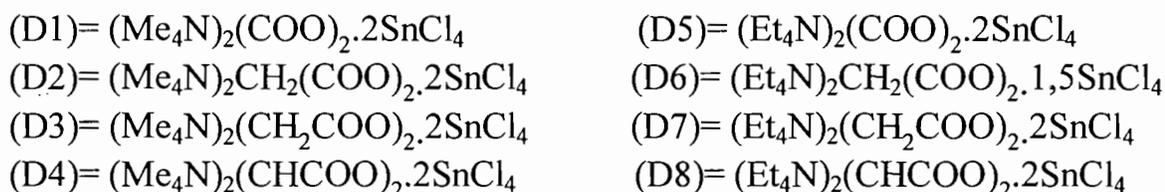


**II-2) Complexes du type $(R_4N)_2(CH_n)_x(COO)_2 \cdot mSnX_4$
(avec $n = 1 ; 2$, $x = 0 ; 1 ; 2$ et $m = 1 ; 1,5 ; 2$)**

Les complexes du type $(R_4N)_2(CH_n)_x(COO)_2 \cdot mSnX_4$, ont fait l'objet de plusieurs études. Dans la littérature on peut citer les travaux de LE FLOCH et GUERCHAI (14) sur l'oxalate. Il ont mis au point la structure aux rayons X de $(Et_4N)_2C_2O_4 \cdot 2SnX_4$ (avec $X=Cl,Br$) qui a été confirmée par GUEYE (9).

Dans notre laboratoire, en plus des complexes oxalato obtenus par GUEYE (9), QAMAR(62), plusieurs complexes de tétrahalogénures d'étain ont été synthétisés avec des oxoanions tétraédriques (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-}) pyramidaux (SeO_3^{2-} , IO_3^- , $PhAsO_3^{2-}$, $Ph_2PO_2^-$, $H_2PO_2^-$) en utilisant leurs sels de tétra-alkylammonium.

II-2-1) Complexes chlorés



Sur les tableaux XVIII et XIX nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes ci-dessus et sur les figures (13) (14) (15) et (16) les spectres infrarouge des complexes (D3) (D5) (D7) et (D8) respectivement.

La vibration de valence $\nu C=O$ apparaît nettement sur tous les spectres infrarouge des complexes ci-dessus : il existe au moins un groupement $C=O$ non liant ou faiblement liant sur toutes les structures. Cependant il faut noter que dans les complexes oxalato la symétrie de l'oxoanion est C_{2v} conformément au nombre de bandes dans la zone de valence. La vibration $\nu Sn-Cl$ présente trois composantes sur les spectres infrarouge des complexes (D1) , (D5) , (D7) et (D8) ce qui indique une symétrie C_{2v} pour le groupement $SnCl_4$; ceci laisse présager une chélation du type cis-coordination comme dans les complexes du type $SnCl_4 \cdot 2L$ où TUDELA et coll.(63) ont montré que la valeur supérieure limite de l'isomère shift pour un $SnCl_4$ cis-coordiné est de $0,57 mms^{-1}$ (29). $\nu Sn-O$ est noyée sur certains spectres dans la(les) bande(s) attribuée(s) à $\nu Sn-Cl$. Dans le cas des complexes du type $(R_4N)_2(COO)_2 \cdot 2SnX_4$ les structures proposées sont en accord avec celles décrites par LE FLOCH et GUERCHAI (14) sur l'oxalate.

Sur les figures (m11), (m12) et (m13) sont reportés les spectres Mössbauer des complexes (D1) , (D7) et (D8) respectivement. Les paramètres Mössbauer, presque identiques sur tous les spectres des complexes chlorés synthétisés ci-

dessus, confirment un seul type de Sn IV covalent à environnement octaédrique comme l'ont souligné Gueye et coll. dans $(Et_4N)_2(COO)_2 \cdot 2SnCl_4$ (16).

Les structures proposées pour les complexes (D1), (D7) et (D8) sont discrètes, avec ligands chélatants faiblement, les $SnCl_4$ cis-coordinés, avec un environnement autour de Sn est octaédrique schémas (15), (16) et (17) respectivement. La structure du complexe (D5) est semblable à celle de (D1). S'agissant des complexes (D2), (D3) et (D4), vue la similitude spectrale, les structures proposées sont infinies avec des groupements $SnCl_4$ trans-coordinés, schémas (18), (19) et (20) respectivement. Enfin pour le complexe (D6), à cause de la stéchiométrie nous proposons une structure infinie avec un dicarboxylate tri-unidentate, l'environnement autour de $SnCl_4$ reste octaédrique trans-coordiné, schémas (21).

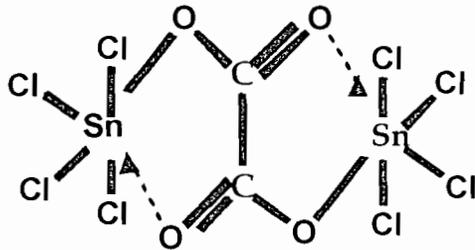


Schéma (15)

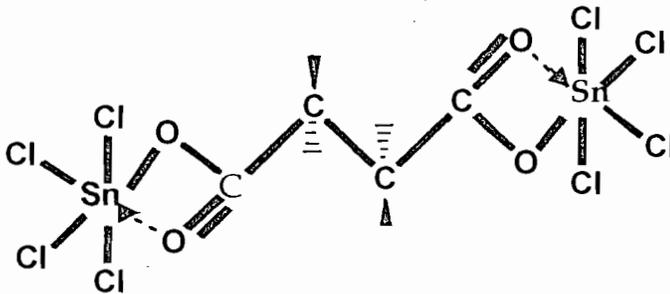


Schéma (16)

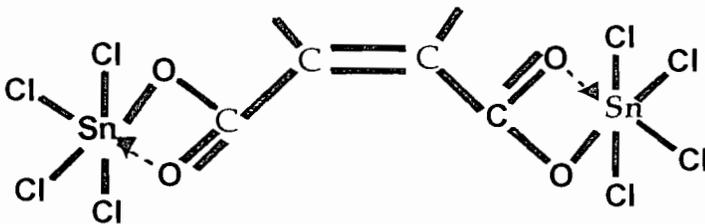


Schéma (17)

Figure (13): Spectre infrarouge du complexe
 $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2.2\text{SnCl}_4$

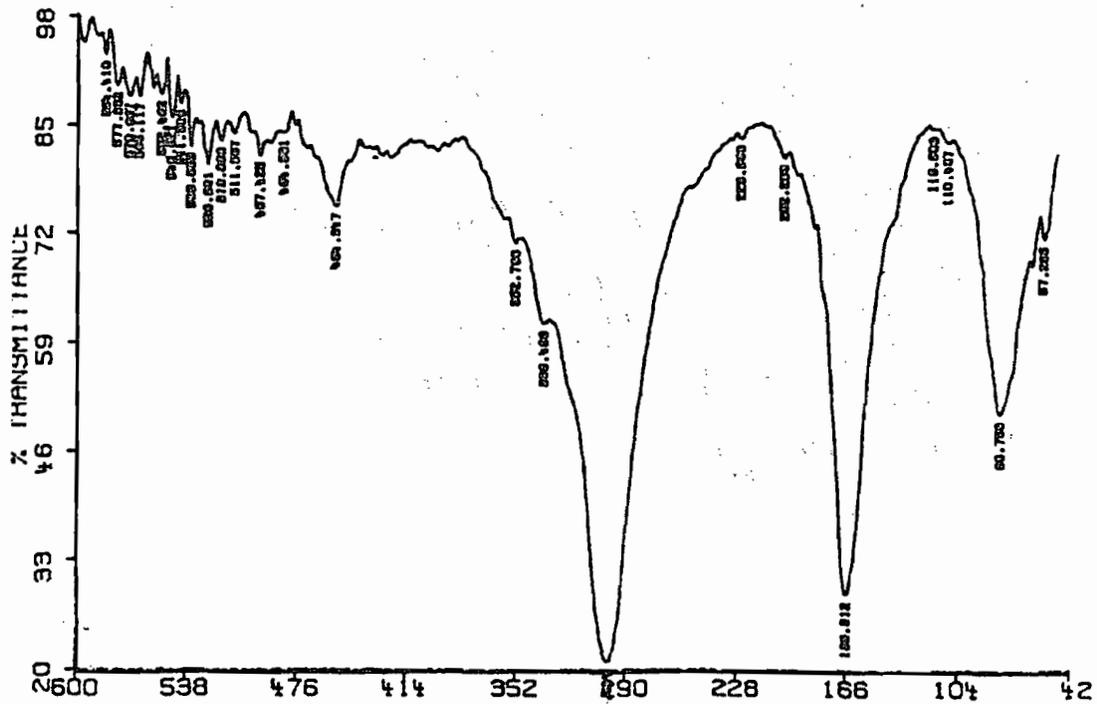
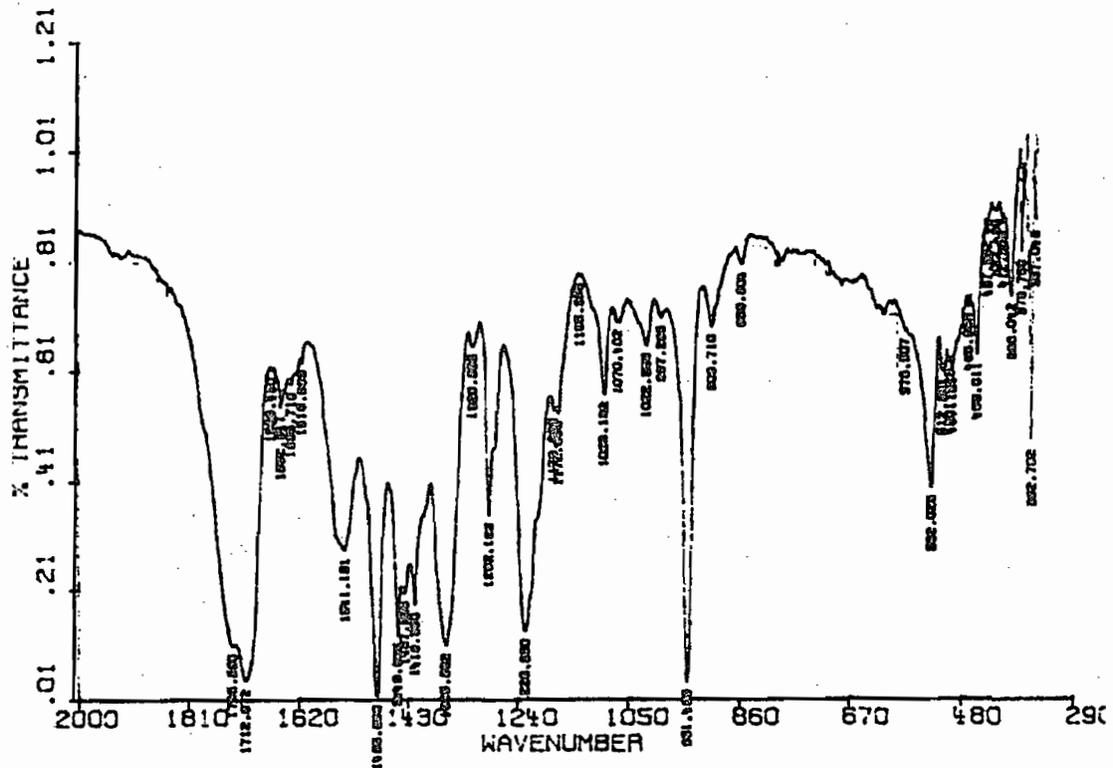


Figure (14): Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2(COO)_2 \cdot 2SnCl_4$

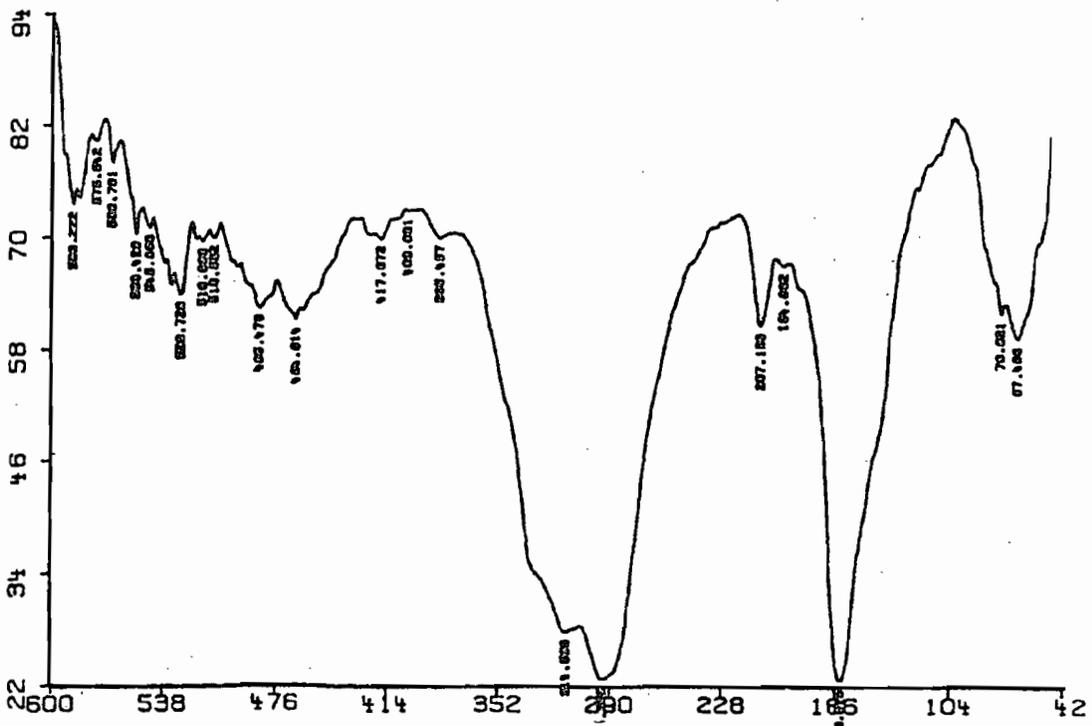
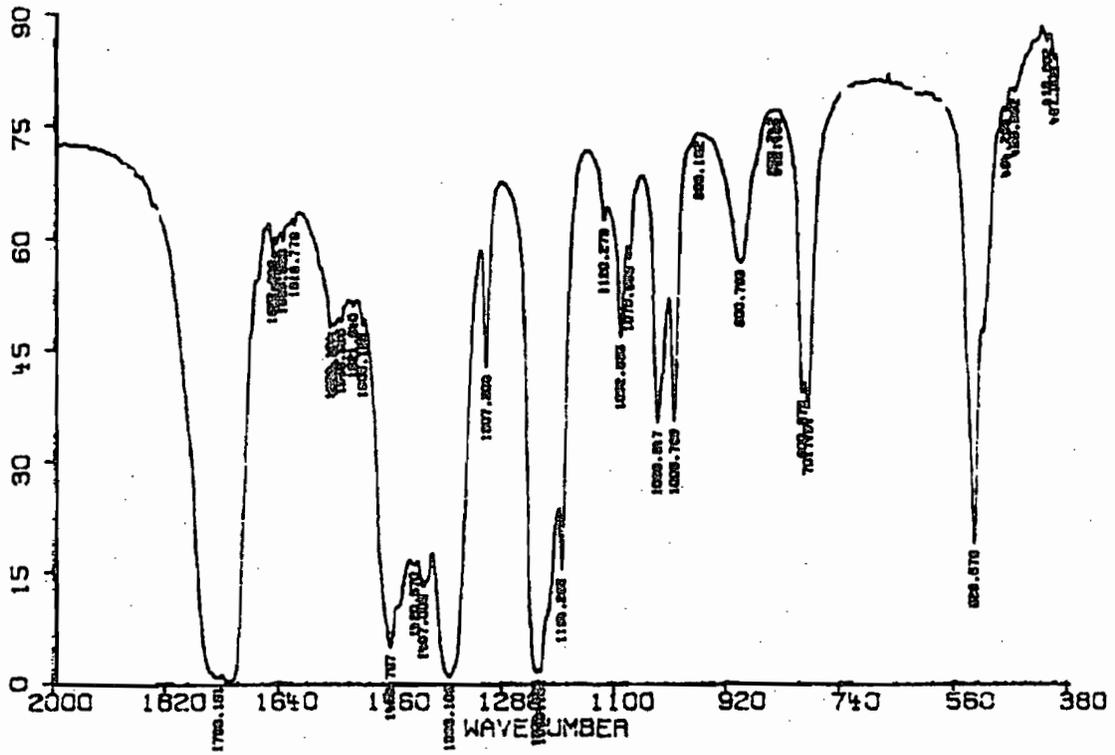
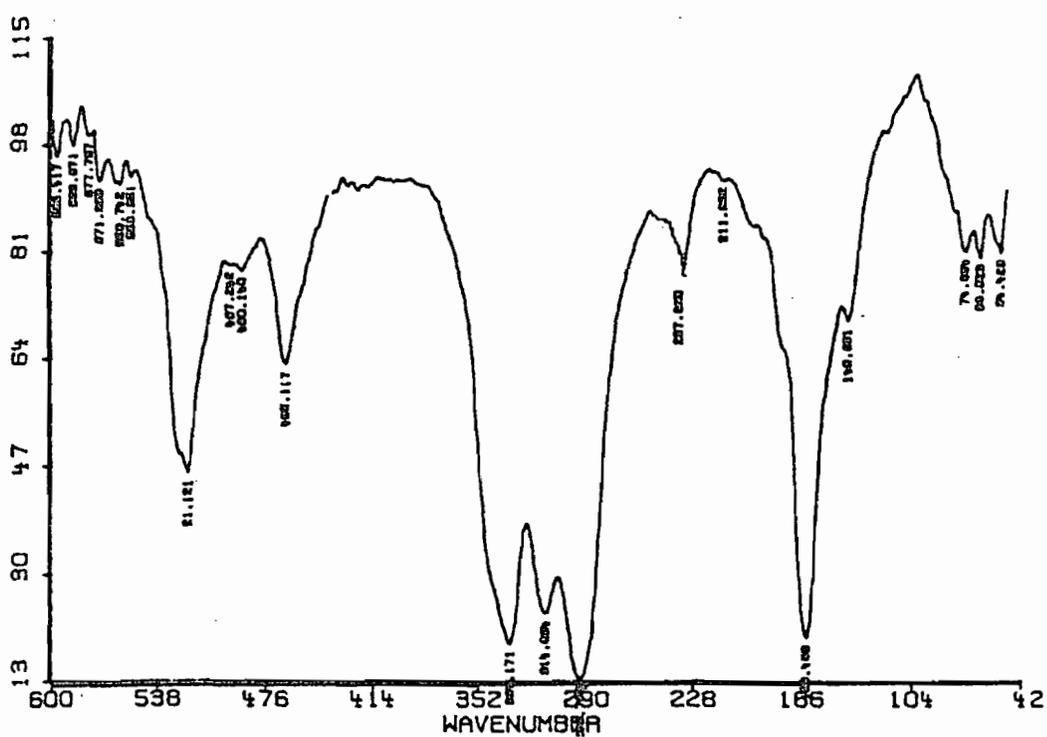
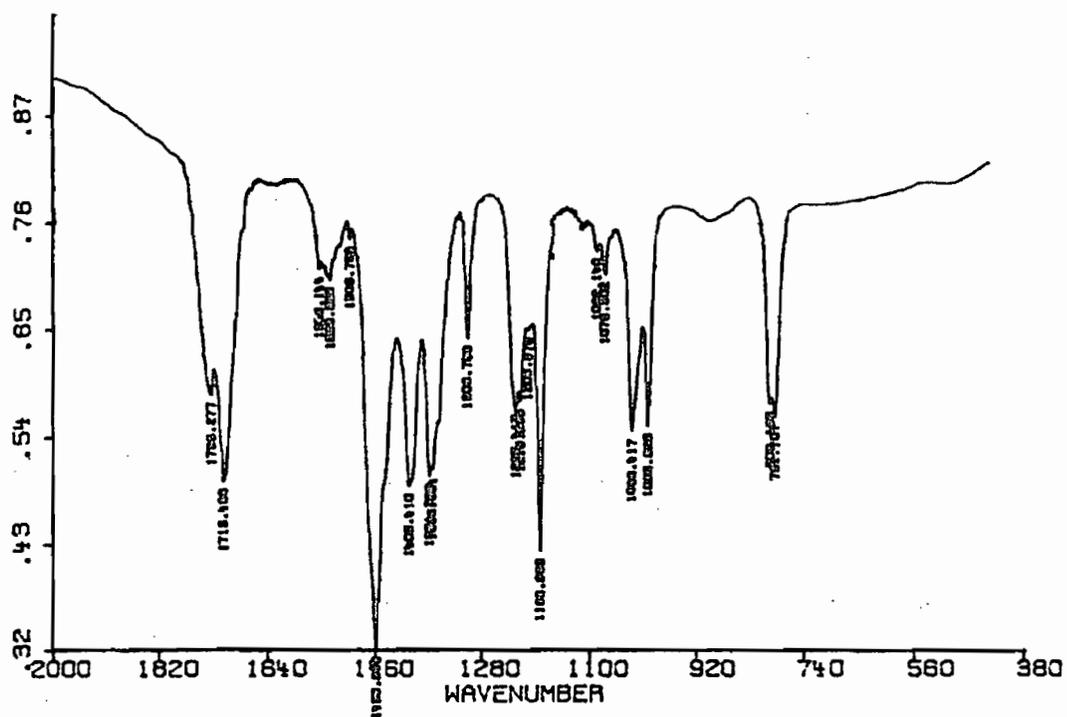
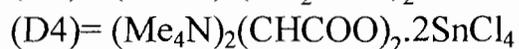
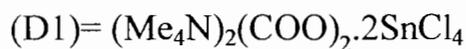


Figure (15): Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2(CH_2COO)_2 \cdot 2SnCl_4$

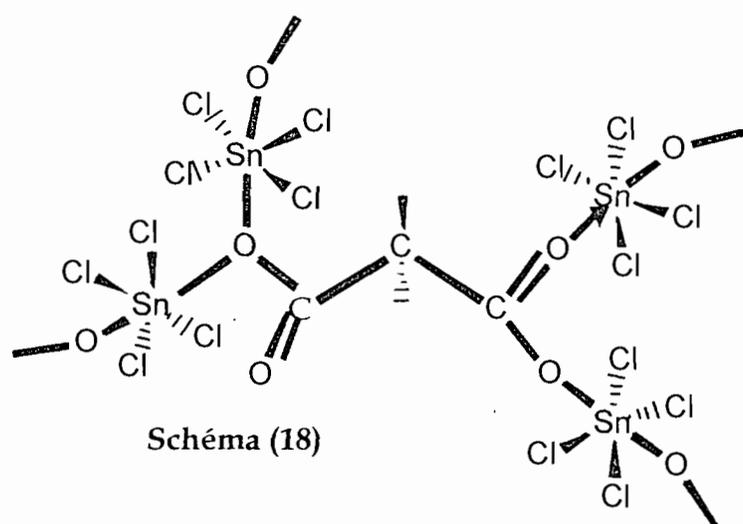


TABLEAUX XVIII: fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes :

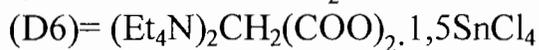


Attributions ↓	Fréquences (cm^{-1})			
	(D1)	(D2)	(D3)	(D4)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1709TF	1710m	1735ep 1718F	1714F
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1683F 1650ep	1587m 1520m	1541F 1449m	1560F 1436m
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1389F 1257m	1450m 1292m	1365F 1292m 1228F	1410m 1230f 1212m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	---	1654m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	800m	810m	859f	827m
$\delta(\text{COO}^-)$	528m	578m	532m	528m
$\rho(\text{COO}^-)$	509m	559m	526f	511f
$\omega(\text{COO}^-)$	480m	524m	497f	505m
ν_{SnCl}	335m 296F 242m	294F	299F	299F
$\nu_{\text{Sn-O}}$	264m	260ep	299	299

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



TABLEAUX XIX : fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes :



Attributions ↓	Fréquences (cm^{-1})			
	(D5)	(D6)	(D7)	(D8)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1736TF	1715F	1736 F 1715	1715F
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1459TF	1405F	1558f	1538F
	1420	1372m	1539m	1409m
	1407	1354m	1405m	1372m
	1365	1222m	1385m	1306m
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1307m		1306m	1230m
	1224TF		1225m	1183m
	1164m			
$\nu(\text{C}=\text{C})$	---	---	---	1653m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	800F	800m	800m	800F
$\delta(\text{COO}^-)$	588m	570m	571f	538m
$\rho(\text{COO}^-)$	553f	539m	521F	469m
$\omega(\text{COO}^-)$	528m	527m	465m	466f
$\nu_{\text{Sn-Cl}}$	340 TF		334 TF	340 TF
	314	294TF	314	312
	294		293	293
$\nu_{\text{Sn-O}}$	294	294	293	293

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

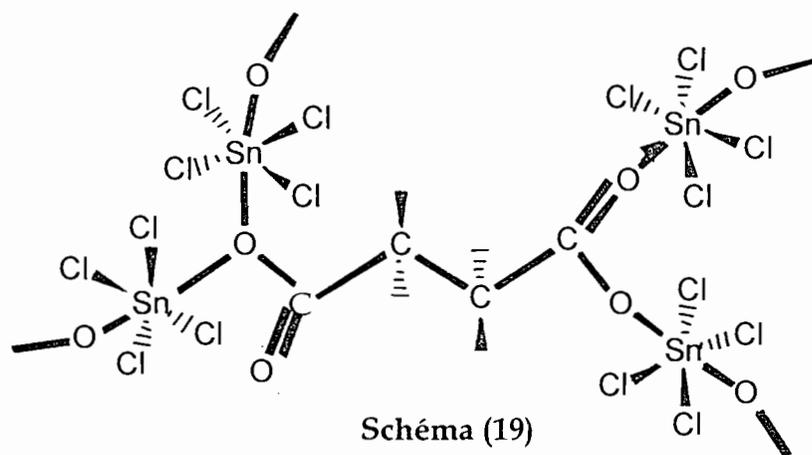
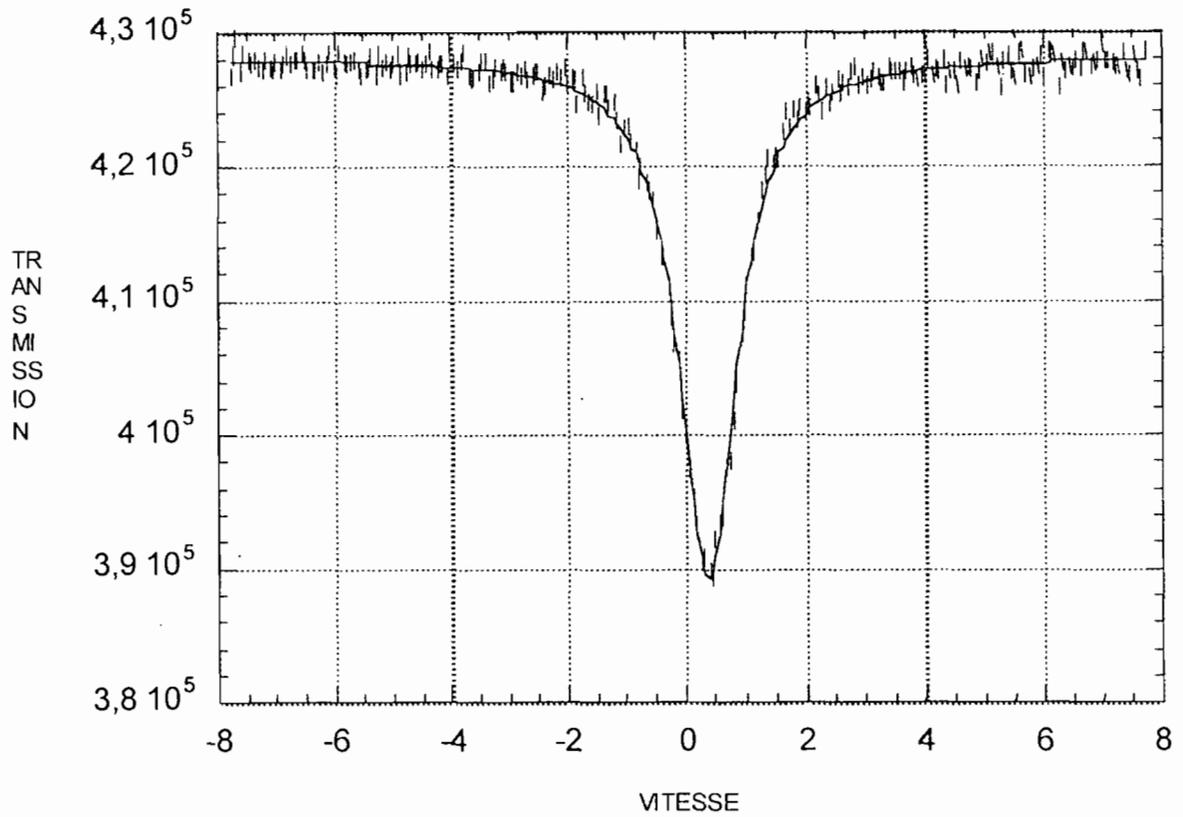
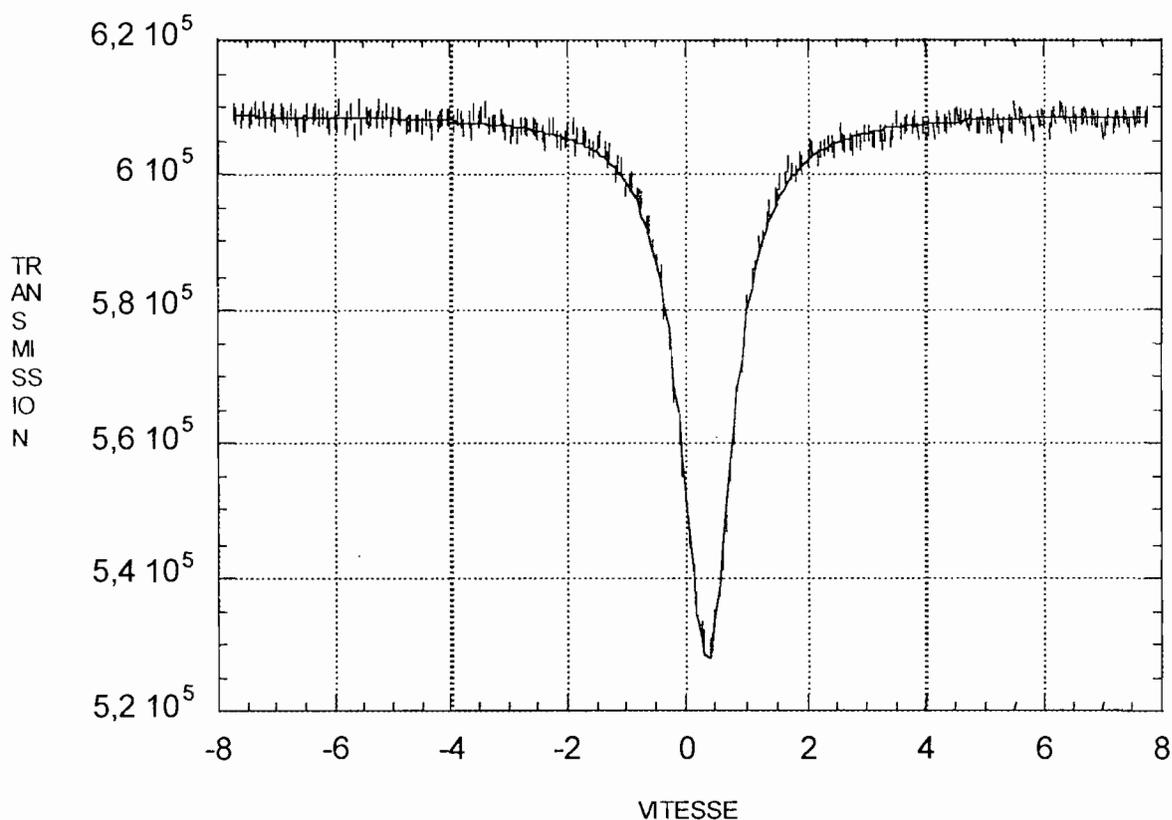


Figure (m11) : Spectre mössbauer du complexe
 $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{COO})_2 \cdot 2\text{SnCl}_4$



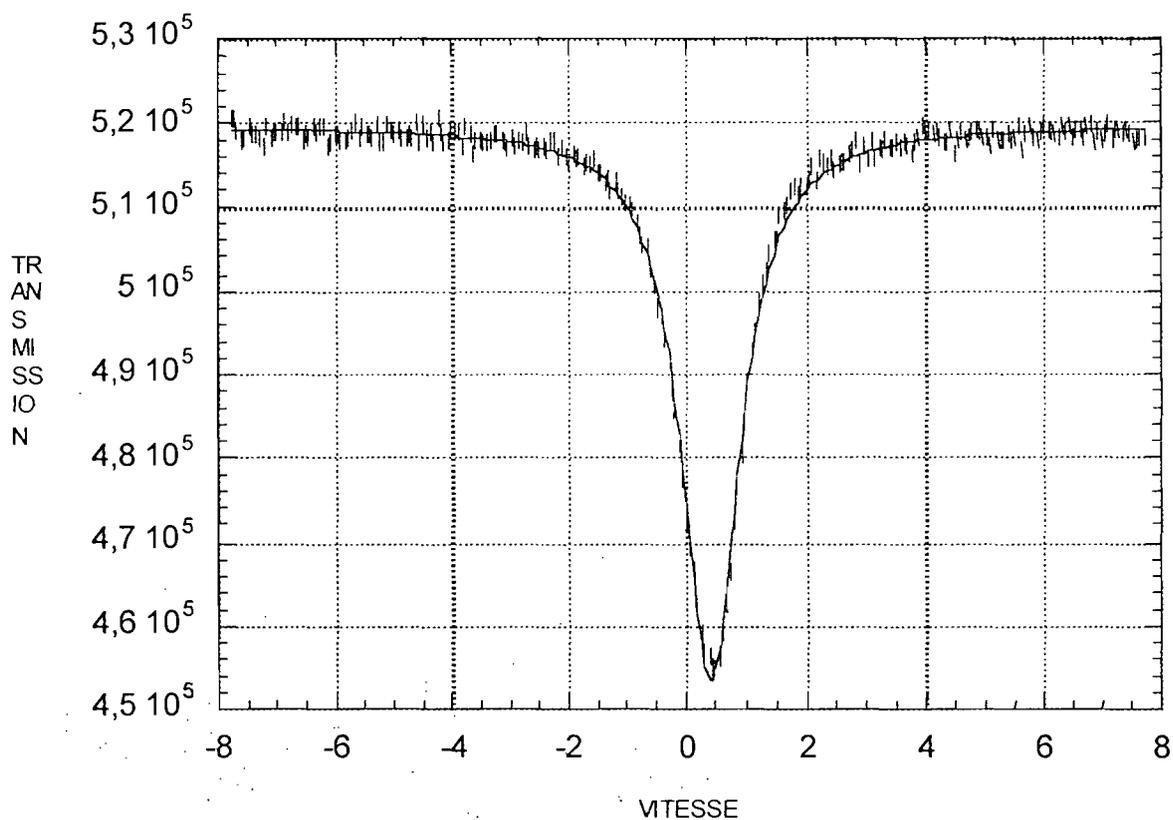
CHI2= 1.2481			
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	427739.6563	428095.6875	+- 51.9277
INT	0.0100	0.0910	+- 0.0005
I.S	0.5000	0.3661	+- 0.0035
LARG	0.9000	1.1551	+- 0.0111
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT = 258.0000	

Figure (m12) : Spectre mössbauer du complexe
 $(Et_4N)_2(CH_2COO)_2 \cdot 2SnCl_4$

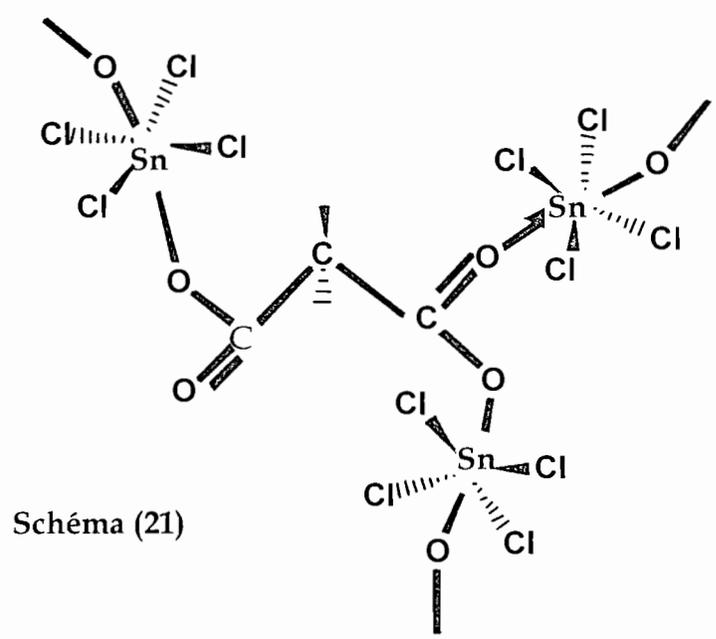
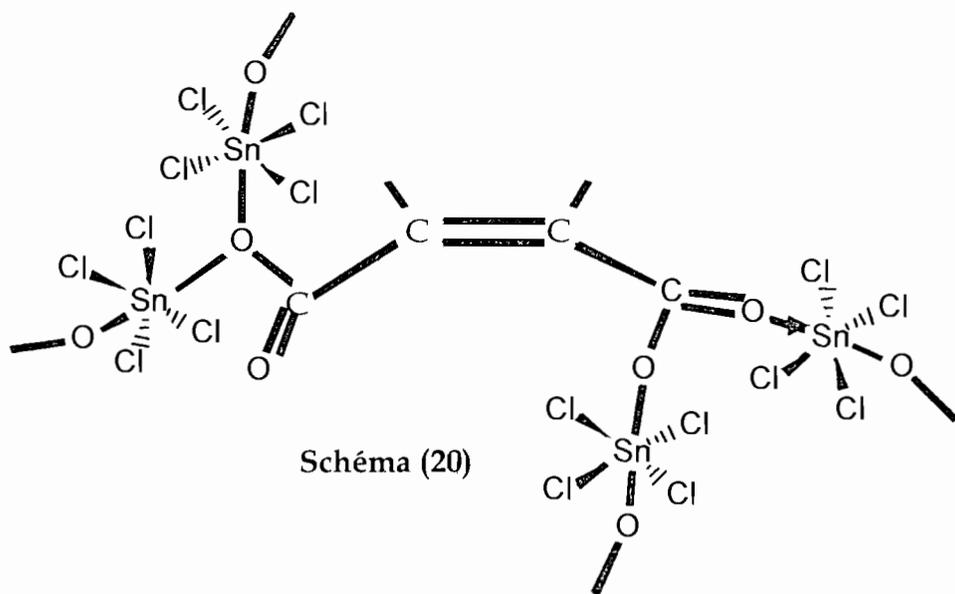


VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	608579.9375	608983.6875	+ - 60.3039
INT	0.1000	0.1331	+ - 0.0005
I.S	0.5000	0.3420	+ - 0.0018
LARG	0.9000	1.0345	+ - 0.0058
VMAX = 7.7800		FOLDING POINT = 258.0000	

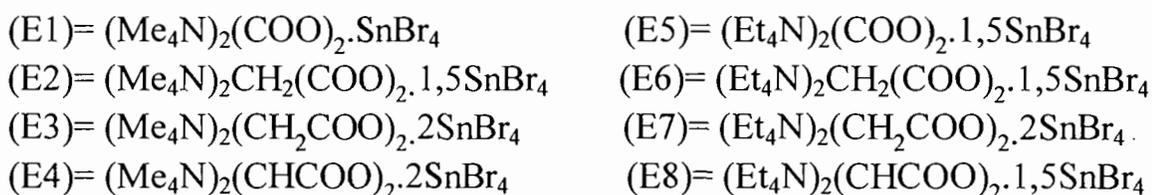
Figure (m13) : Spectre mössbauer du complexe
 $(Et_4N)_2(CHCOO)_2 \cdot 2SnCl_4$



VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	518480.0938	519531.0625	+ - 57.4023
INT	0.0900	0.1275	+ - 0.0005
I.S	0.4500	0.4014	+ - 0.0022
LARG	0.9000	1.1672	+ - 0.0071
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT = 258.0000	



II-2-2) Complexes bromés



Sur les tableaux XX et XXI nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouge des complexes ci-dessus et sur les figures (17) et (18) les spectres infrarouge des complexes (E4) et (E5) respectivement.

La vibration de valence $\nu\text{C}=\text{O}$ apparaît nettement sur tous les spectres infrarouge des complexes bromés ci-dessus (entre 1730 et 1706 cm^{-1}). $\nu\text{Sn}-\text{Br}$ présente une composante fine et intense d'espèce E_u localisée vers 205 cm^{-1} sur tous les spectres infrarouge des complexes, ce qui confirme l'existence d'un groupement SnBr_4 plan, de symétrie D_{4h} . Donc la chélation ne peut être envisagée; toutes les structures proposées seront infinies avec un dicarboxylate polydentate. La taille de Br comparée à celle de Cl a certainement favorisé ce mode de coordination.

Pour le complexe oxalato ayant comme cation stabilisateur le tétraméthylammonium (E1), la symétrie de l'oxoanion est C_{2v} conformément au nombre de bandes dans la zone de valence. Par contre dans le cas du complexe $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{COO})_2 \cdot 1,5\text{SnBr}_4$, la symétrie de l'oxoanion est C_1 ou C_s vu le nombre de bandes dans la zone de valence de l'oxalate.

Sur les figures (m14) et (m15) sont reportés les spectres Mössbauer des complexes (E7) et (E8) respectivement. Les paramètres Mössbauer de tous les complexes bromés synthétisés dans ce travail sont presque identiques, et confirment un seul type de Sn (IV) covalent à environnement octaédrique. En effet les valeurs des isomères shift sont comprises entre 0,6 et 0,8 mms^{-1} .

Les structures proposées sont infinies avec un groupement SnBr_4 partagé et trans-coordiné, l'environnement autour de l'étain reste octaédrique. Pour les complexes oxalato (E1) et (E5) nous proposons respectivement les schémas (22) et (23). Une structure unique est proposée pour les complexes malonato (E2) et (E6) compte tenu de la similitude spectrale et de la stéchiométrie schéma (24), de même pour les complexes succinato (E3) et (E7), schéma (25). Enfin pour (E4) et (E8), les deux structures sont représentées par les schémas (26) et (27) respectivement.

Figure (17): Spectre infrarouge du complexe
 $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CHCOO})_2 \cdot 2.2\text{SnBr}_4$

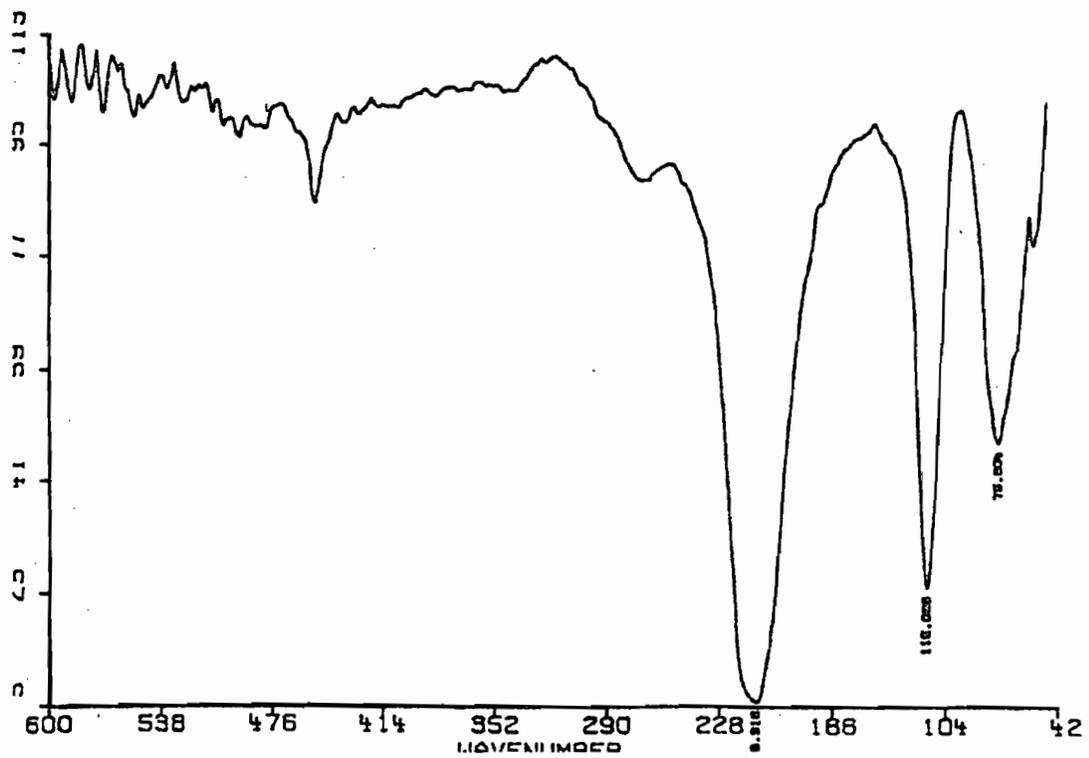
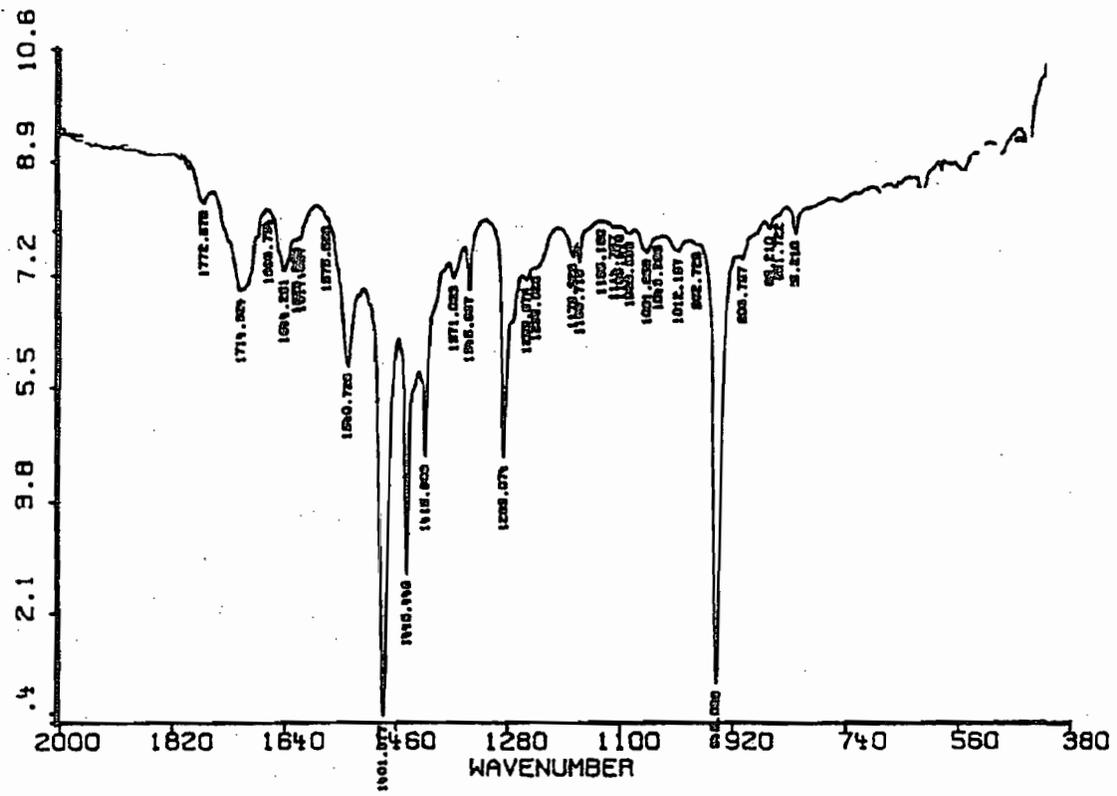


Figure (18): Spectre infrarouge du complexe
 $(Et_4N)_2(COO)_2 \cdot 1,5SnBr_4$

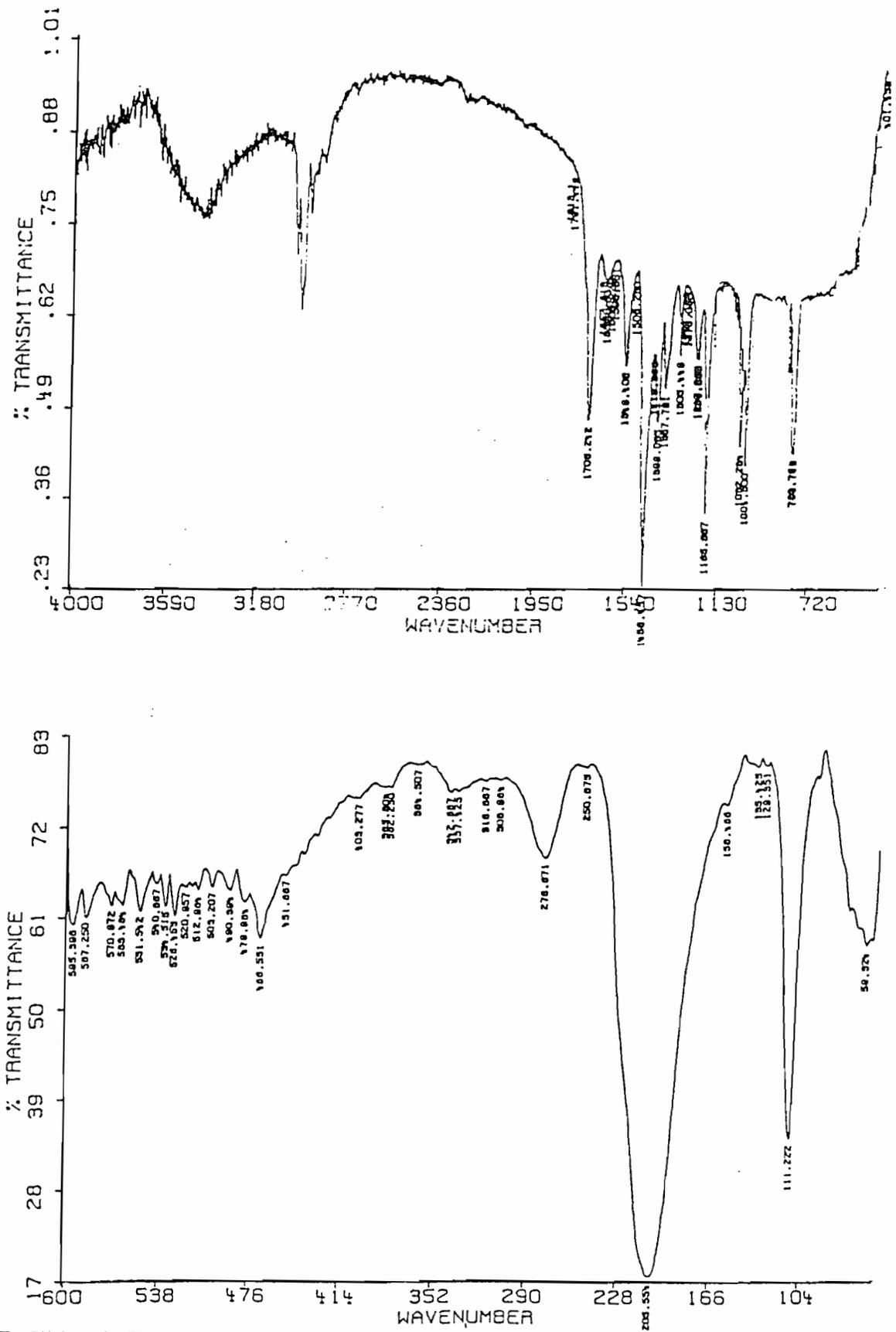
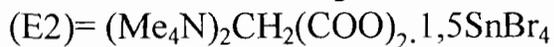
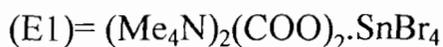


TABLEAU XX: fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes :

Attributions ▼	Fréquences (cm^{-1})			
	(E1)	(E2)	(E3)	(E4)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1730F 1714m	1706m	1710m	1714m
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1479F 1441m	1557m 1482F	1530F 1445m	1540m 1481F
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1414f 1368m	1415m 1288F	1415m 1288m	1445m 1415f 1289m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	---	---	---	1668ep
$\nu(\text{C}-\text{C})$	817f	815Tf	813f	825f
$\delta(\text{COO}^-)$	792m	588f	557f	622f
$\rho(\text{COO}^-)$	576m	564f	531Tf	556Tf
$\omega(\text{COO}^-)$	534m	516f	515Tf	487f
$\nu_{\text{s}}\text{Sn}-\text{Br}$	209 TF	208F	208F	208F
$\nu_{\text{Sn}}-\text{O}$	281m	278m	268Tf	276f

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

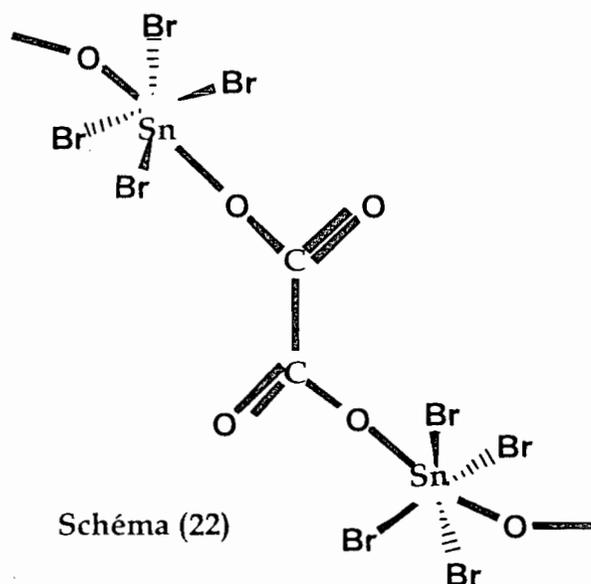
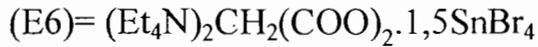


TABLEAU XXI: fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes :



Attributions ▼	Fréquences (cm^{-1})			
	(E5)	(E6)	(E7)	(E8)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1708F	1703f	1714m	1735 F 1711
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1548m	1400m	1524F	1548m
	1398m	1305m	1401m	1455TF
	1367m	1138F	1309m	1388F
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1305m		1244m	1366m
	1229f		1184F	1224m
	1168F			1103F
$\nu(\text{C}=\text{C})$	---	---	---	1653m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	812Tf	813f	821f	822m
$\delta(\text{COO}^-)$	595f	795m	676f	551f
$\rho(\text{COO}^-)$	587f	525f	632f	529f
$\omega(\text{COO}^-)$	528f	515f	513f	472m
$\nu_{\text{s}}\text{Sn}-\text{Br}$	205 TF	206TF	208TF	207TF
$\nu_{\text{s}}\text{Sn}-\text{O}$	276m	279Tf	281F	279f

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

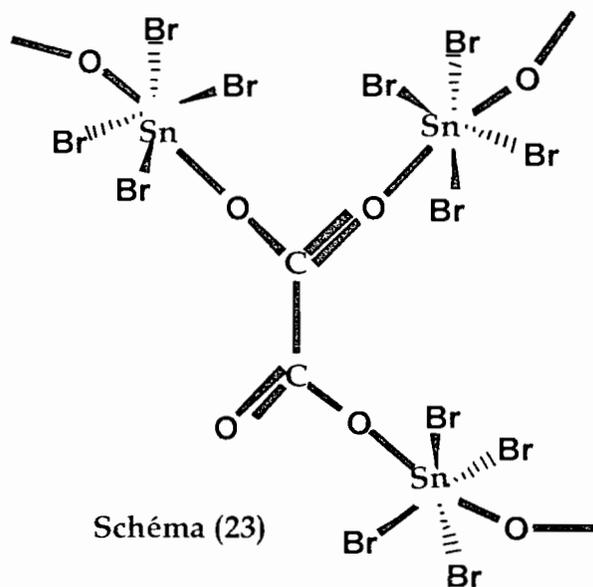
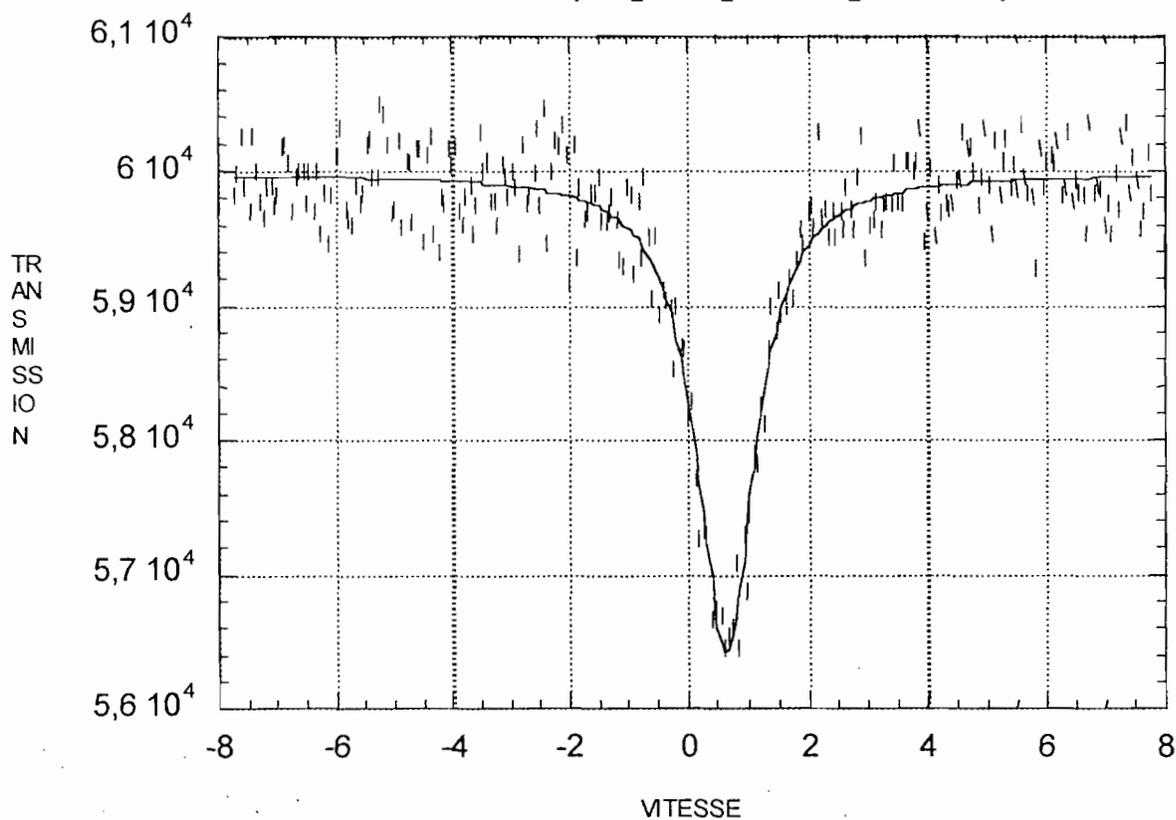
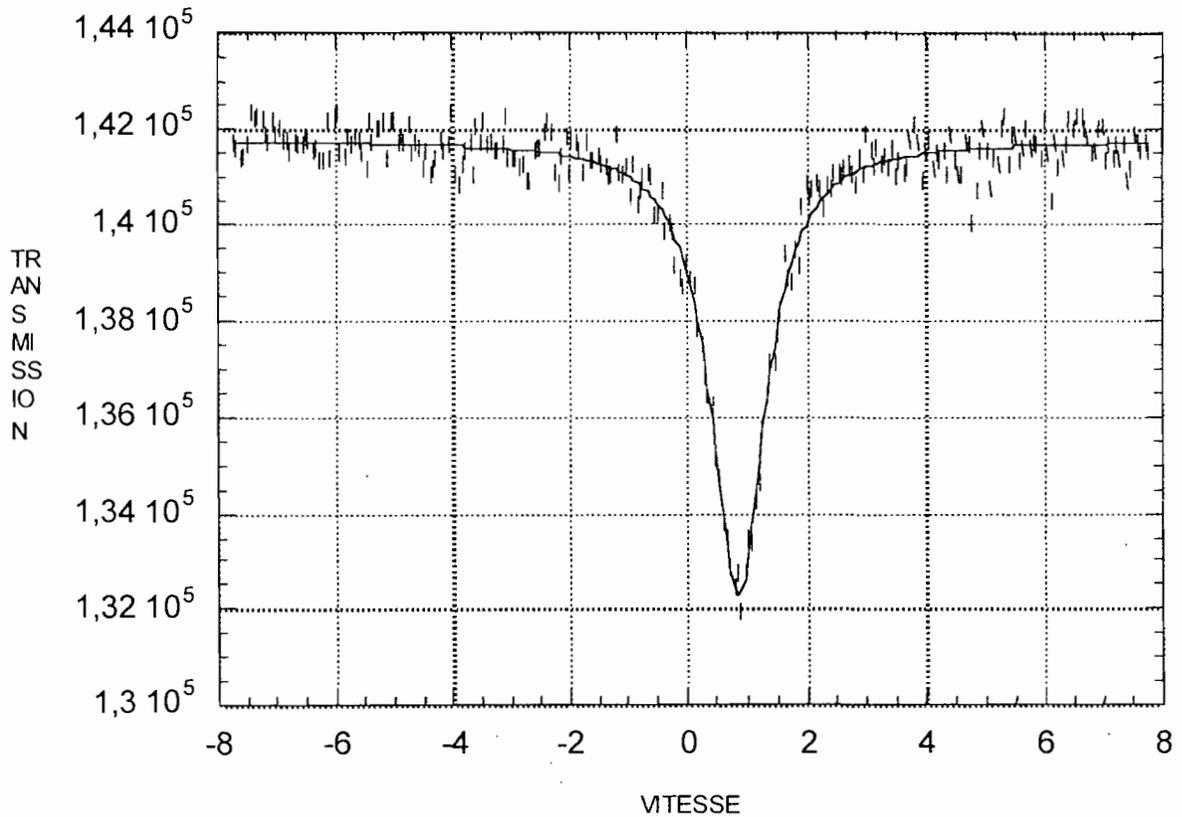


Figure (m14) : Spectre mössbauer du complexe
 $(Et_4N)_2(CH_2COO)_2 \cdot 2SnBr_4$

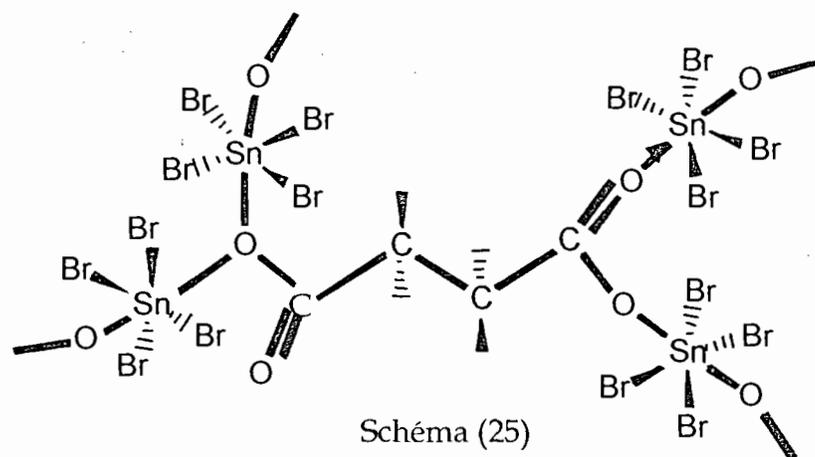
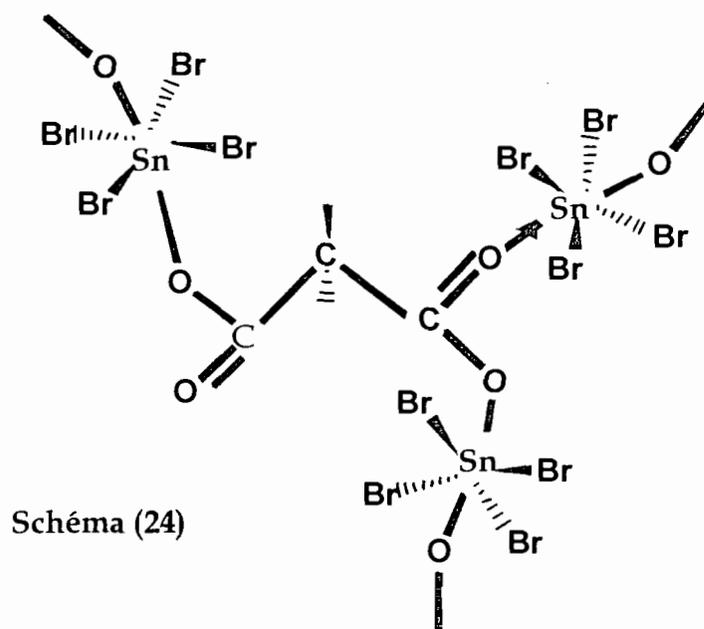


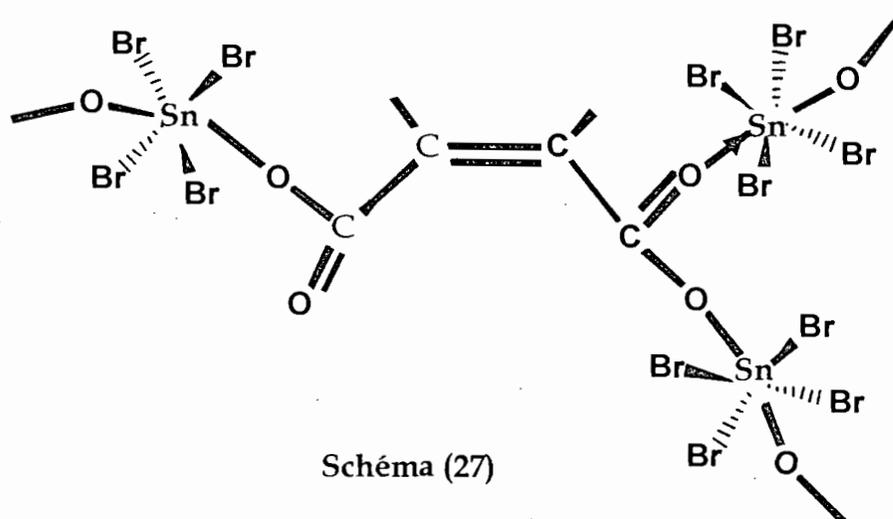
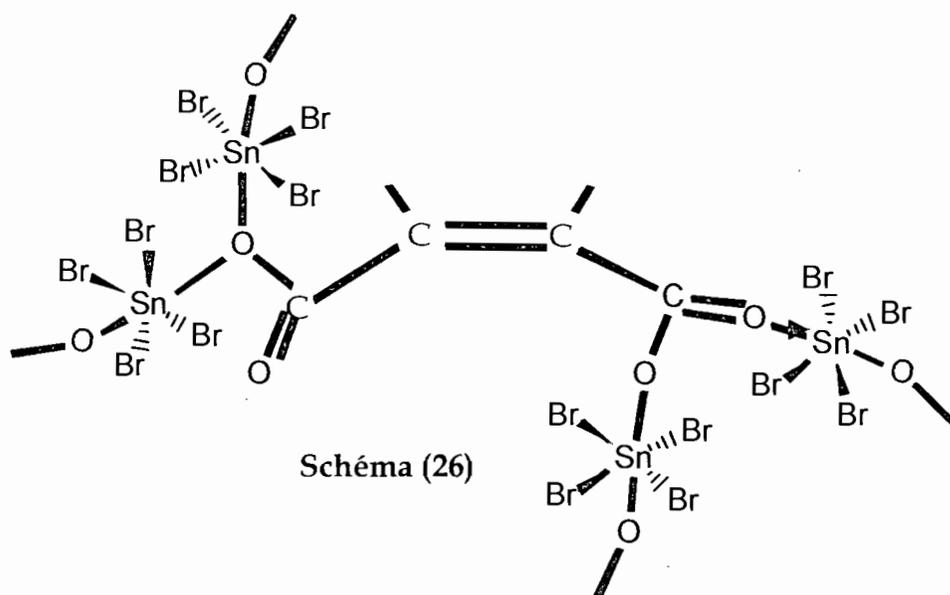
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	59922.4492	59982.9844	+ - 19.3063
INT	0.0600	0.0594	+ - 0.0013
I.S	0.7000	0.6237	+ - 0.0131
LARG	0.9000	1.1799	+ - 0.0438
VMAX = 7.7800		FOLDING POINT = 258.0000	

Figure (m15) : Spectre mössbauer du complexe
 $(Et_4N)_2(CHCOO)_2 \cdot 1,5SnBr_4$



	0HA1052,		
	CHI2= 0.9306		
VALUES OF PARAMETERS			
	INITIAL	FINAL	ERROR
YD=	141557.0469	141751.0938	+ - 29.5628
PROF	0.0400	0.0669	+ - 0.0010
I.S.	0.9000	0.8549	+ - 0.0078
LARG	1.0000	1.0918	+ - 0.0257
VMAX = -7.7800		FOLDING POINT = 257.9187	





Conclusion

La caractérisation des complexes dicarboxylato stanniques du type $(Me_4N)_2(CH_n)_x(COO)_2 \cdot 4SnPh_3Cl$ ($n=1,2; x=0,1,2$) et $(R_4N)_2(CH_n)_x(COO)_2 \cdot mSnX_4$ (avec $R=Me; Et$ et $X=Cl; Br$ et $m=1; 1,5; 2$), par les spectroscopies infrarouge et Mössbauer, a permis de proposer des structures discrètes comme infinies.

Les complexes avec $SnPh_3Cl$ ont donné des structures discrètes dans lesquelles le dicarboxylate est tétra-unidentate, l'environnement autour du Sn est bipyramidal trigonal; le groupement SnC_3 possède une symétrie C_{3v} . La taille de l'acide au sens de Lewis ($SnPh_3Cl$) a certainement favorisé ce mode de coordination.

Avec les tétrahalogénures d'étain (IV), SnX_4 ($X=Cl, Br$) tous les ligands utilisés donnent des complexes d'addition de type (1-1), (1-1,5) et (1-2). Avec

SnCl_4 , le petit ligand oxalato donne des composés (1-2) à structures discrètes avec SnCl_4 cis coordonné quelque soit la taille du cation stabilisateur . Dans le cas du cation tétraméthylammonium, Me_4N^+ , lorsque la chaîne carbonée du ligand dicarboxylato augmente, on obtient des composés à structures infinies avec un SnCl_4 transcoordonné. Par contre avec le gros cation tétraéthylammonium, même quand la chaîne carbonée s'allonge , les composés restent discrètes. Dans le cas de SnBr_4 , tous les composés obtenus sont à structures infinies, tous les SnBr_4 étant trans coordonnés . Le type de composé obtenu semble évoluer de la stéchiométrie (1-1) pour l'oxalate à (1-2) pour le succinate en passant par (1-1,5) pour le malonate quand le cation antagoniste est petit du type Me_4N^+ ; cette tendance se maintient quand on utilise un cation plus volumineux le Et_4N^+ (mais l'évolution est moins nette) .

Ces résultats montrent l'existence d'un effet de masse ou de la taille du ligand lui même ou de son cation antagoniste sur le type de structures obtenues. Un éventail plus large de ligands et de cations antagonistes dans la même série pourrait permettre de se prononcer de façon plus nette sur cet effet de masse des ligands. Toutes nos tentatives de synthétiser des ligands avec le cation tétrabutylammonium n'ont pas abouti, mais des essais avec des cations de type phosphonium (PPh_4^+ , $\text{PhCH}_2\text{PPh}_3^+$) semblent prometteurs.

D-) CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis, avec la synthèse et la caractérisation par spectroscopies Infrarouge, RMN et Mössbauer et par diffraction des rayons-X de nouveaux complexes molybdate et dicarboxylato, de confirmer le caractère coordinant de ces oxoanions. Des complexes d'addition, de substitution comme de substitution-addition de dihalogénures métalliques, d'halogénures organostanniques ou tétrahalogénures d'étain (IV) ont été mis en évidence.

Nous avons pu noter la tendance du molybdate à donner des composés polynucléaires d'addition directe $(R_4N)_2MoO_4.nMX_2$; des composés polynucléaires de substitution-addition dans lesquels le métal central s'entoure de deux, trois ou quatre molybdates sur lesquels viennent se fixer un nombre de molécules de MX_2 égal au nombre de molybdate entourant le métal central, ont aussi été obtenus dans ce travail. Des composés polynucléaires de substitution-addition dans lesquels un molybdate s'entoure de plusieurs centres métalliques qui seraient liés à des molécules de MX_2 externes par d'autres molybdates. Avec l'étain (IV) à côté des complexes organométalliques d'addition et de substitution obtenus avec $SnPh_3Cl$ et $SnPh_2Cl_2$, nous avons mis en évidence l'existence de composés de substitution-addition avec les tétrahalogénures d'étain.

Ces résultats indiquent une influence très nette de la taille du cation stabilisateur sur le type de composé de coordination formé par le ligand molybdate. La présence du petit cation tétraméthylammonium Me_4N^+ , favorise la formation prépondérante de composés d'addition de différentes stéchiométries et même dans les rares cas de composés de substitution-addition obtenus, les solides cristallisent avec une fraction plus ou moins importantes d'halogénures Me_4NX . Par contre la présence du plus volumineux cation tétraéthylammonium Et_4N^+ , favorise la formation prépondérante de composés de substitution-addition.

Les ligands dicarboxylato ayant comme cation stabilisateur le tétraéthylammonium Et_4N^+ donnent avec l'acide de Lewis $SnPh_3Cl$, des composés de substitutions identiques à ceux obtenus directement par réaction entre les acides dicarboxyliques correspondant et $SnPh_3OH$. Ces complexes du $(CH_n)_x(COO)_2.2SnPh_3$ ont des structures discrètes avec des ligands bicarboxylates bichélatants et un seul type d'étain à environnement bipyramidal trigonal ou alors des structures infinies avec un ligand maléiate tri-unidentate et deux types d'étain pyramidal et bipyramidal trigonal. L'existence de la double liaison dans la chaîne carbonée introduit une rigidité qui augmente les gênes stériques et favorise les structures infinies qui sont les plus stables.

Lorsque le cation stabilisateur est le tétraméthylammonium Me_4N^+ plus petit, les ligands dicarboxylates donnent avec $SnPh_3Cl$ des composés d'addition de type (1-4) à structures discrètes, les dicarboxylates étant tétradentates et l'étain ayant un environnement bipyramidal trigonal.

Avec l'acide de Lewis SnBu_3Cl plus volumineux, les gênes stériques sont plus importants et on obtient des structures infinies et cela indépendamment de la nature ou de la taille du cation antagoniste du ligand dicarboxylate.

Avec l'acide SnMe_3Cl , on obtient également des composés de substitution à structures infinies comme précédemment.

Avec les tétrahalogénures d'étain (IV), SnX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) tous les ligands utilisés donnent des complexes d'addition de type (1-1), (1-1,5) et (1-2).

Une corrélation semble se dessiner entre les structures des différents complexes formés d'une part et la taille du ligand lui-même et son cation antagoniste d'autre part. Les structures cristallines obtenues nous ont permis d'affiner l'interprétation des données infrarouge et Mössbauer notamment dans les cas des autres structures non encore résolues.

Il serait important dans l'avenir d'élargir cette étude avec de plus gros cation stabilisateur et des ligands à chaînes plus longues pour préciser le sens de cette corrélation. L'obtention de monocristaux demeure un objectif prioritaire pour élucider de manière définitive les structures non résolues.

Les complexes obtenus feront ultérieurement l'objet de tests dans des laboratoires de phytopathologie (tests sur les bestioles nuisibles) et de pharmacie. Certains laboratoires pharmaceutiques étudient les perspectives d'application dans quelques domaines importants de la médecine humaine notamment : les propriétés antivirales, les propriétés antibactériennes, le traitement de l'hyperbilirubinémie, le thérapie photo dynamique du cancer, les propriétés antitumorales, les mécanismes d'action pour ne citer que ceux là.

E-)BIBLIOGRAPHIE

- [1]-B.J.HATHAWAY, Proc. Chem. Soc., 344(1958)
- [2]-B.J.HATHAWAY , Struct. Bond. (Berlin), 14, 19(1973)
- [3]-B.J.HATHAWAY , Comprehensive Coordination Chemistry, vol 2, Ligands Pergamon Press 1^{ère} éd , 413, (1987)
- [4]-B.J.HATHAWAY, D.E.WEBSTER , Proc . Chem , 14(1963)
- [5]-A.POTIER and J.POTIER , Spectrochim , Acta , 35A , 443 (1979)
- [6]-V.YA ROSOLOVSKI and Z.K.NIKITA , Russ.J.Org.Chem.25,715(1980)
- [7]-K.V.KRISNAMURTY and G.M.HARRIS , Chem, Rev, 61, 213, (1961)
- [8]-A.S.Sall , thèse de 3^e cycle Dakar-Sénégal (1985).
- [9]-O. Gueye , Thèse de doctorat d'Etat ès-Sciences , UCAD , Dakar (1988)
- [10]-N.WEINSTOKH , H.SCHULZE and A.MÜLLER, j.Chem.Phys , 59, 5063,(1973)
- [11]-J.FUJITA , A.E MARTELL et K. NAKAMOTO , J .Chem Phys ; 36 , 324, 331 (1962)
- [12]-K.L. SCOTT , K. WIEGHARDT et A.G. SYKES , Inorg. Chem, 12 , 655 (1973)
- [13]-A.C.SKAPSKI , J.E.GUERCHAIS et J.Y.CALVES , C.R.Acad.Sci , 78, 1377(1974)
- [14]-F.LE FLOCH , J.SALA-PALA et J.E.GUERCHAIS , Bull .Soc .Chim, 120,12 (1975)
- [15]-J.E.GUERCHAIS , and al C.R .Acad.Sci.278c, 1377(1974)
- [16]-O.GUEYE , H.QAMAR , L.DIOP , C.A.DIOP et U.RUSSO Polyhedron 12, 1245, (1993)
- [17]-B.MAHIEU , Principes de spectroscopie Mössbauer et applications à la chimie de l'étain, (1994) Belgique
- [18]-B.MAHIEU , Contribution à l'étude de la chimie organométallique et du recyclage de l'étain (1994) Belgique
- [19]-B.MAHIEU, La spectroscopie Mössbauer et ses applications (1992) Belgique
- [20]-R.H.HERBER, H.A. STÖCKLER and W.T.REICHIE , J, Chem , Phys , 42, 2447 , (1965)
- [21]-W.E.ADDISON , Structural principles in inorganic compounds .Longmans (1961) London.
- [22]-L.BELLAMY and C.CALVO , act crystallogr .Sect.B,34,896, (1981).
- [23]-H.O.KALINOWSKI , S.BERGER and S.BRAUN , Carbon NMR Spectroscopy , J .Wiley, Chichester, pp 313-316(1988)
- [24]-R.A.HOFFMAN. Pure. Appl. Chem, 11, 534, (1965)
- [25]-H.GÜNTHER. NMR Spectroscopy , Wiley, Chichester , (1980)
- [26]-A.MÜLLER , H.BÖGGE and U. SCHIMANSKI , Inorg, Chem , Acta , 45, L249 , (1990)
- [27]-A.S.SALL and L.DIOP , Spectrochim , Acta , 46A , N° 5 , 793-796 , (1990)

- [28]-A.DIASSE-SARR , thèse de 3^e cycle Dakar-Sénégal (1994)
- [29]-A.DIASSE-SARR, Thèse de doctorat d'Etat ès-Sciences , UCAD , Dakar (1998)
- [30]-D.DeBARROS , A.S.SALL ,O.GUEYE et L.DIOP , Bull.Chem. Soc.Ethiop. 113(1993)
- [31]-M.SIDIBE, Thèse de doctorat d'Etat ès-Sciences , UCAD , Dakar (1998)
- [32]-I.WHARF , J.Z.LOBOS and M.ONYSZCHUK , CAN.J.Chem, vol 48 2787, (1990)
- [33]-M.LAHLOU and L.DIOP , Spectrochim,Acta 47A,N°12,1775-1779 (1990)
- [34]-A .GLOWACKI . , F .HUBER. and H .PREUT. Recl.Trav.Chem .Pays-Bas 365 , 207,(1988)
- [35]-G.M.BRANCOFT et R.H.PLATT « Mössbauer spectra of inorganic compounds : Structure and bonding » dans « Advanced Inorganic Chemistry » , vol 15, Academic Press, NewYork, 110(1992)
- [36]-M.GIELEN and al , Main Group Metal Chemistry, Vol.10,N°3,(1987)
- [37]-M.GIELEN,A.ELKLOUFI,M.BIESMANS,A.BOUHDID,D.DE VOS,B.MAHIEU and R.WILLEM, Metal Based Drugs Vol.1,N°4(1994)
- [38]-M.GIELEN,M.ACHEDDAD,B.MAHIEU and R.WILLEM,Main Group Metal Chemistry ,Vol.14,N°2(1991)
- [39]-O .GUEYE et L.DIOP , Bull . Chem .Soc.Ethiop , 5(2),103-106(1991)
- [40]-F.S.ROXANA , M.PEREC,R.CALVOL.LEZAMA,M.INSAUSTI, T. ROJO and B.M.FOXMAN ,Inorg.Chem.Acta vol 310 , 81-88 (2000).
- [41]-T.YANO,K.NAKASHIMA,J.OTERA and R.OKAWARA Organomet, 4, 1501(1985)
- [42]-C.S.PARULEKAR, V.K.JAIN,T.KESAVADAS and E.R.T TIEKINK , J . Organomet.Chem ., 387,163(1990)
- [43]-M.GIELEN and al , Organometallics , Vol.13, N°7, (1994)
- [44]-J.ZHANG, L.J.WAN and K.ITAYA .J ournal of electroanalytical Chem. Vol.500 N°2 (2001).
- [45]-M.CINDRI, N.STRUKAN, and al .Inorg.Chim.Acta Vol 403 N°2 (2000)
- [46]-B.BLEANNEY and K.D.BOWERS.Proc.R.Soc.Lond.A 266 ,95 (1952).
- [47]-B.E.MYERS,L.BERGER and S.A.FRIEDBERG.J.Appl.PHYS. 40,1149 (1969).
- [48]-F.NAKAMOTO. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds (4th .ed),J.Wiley and Sons, New York(1986)
- [49]-A.M.SERGIO and al ,Inorg.Chem.Acta ,312 ,7-14 (2001).
- [50]-Z.M.WANG , L.J.VAN de BURGT and G.R.CHOPPIN .Inor. Chem. Acta,310 ,pp.248-256(2000).
- [51]-I.CISSE . Thèse de spécialité Dakar (1995).
- [52]-I.R.BEATTIE and G.P.Mc.GROSSMAN, Inorg.Chem.Acta ,5, 1308 (1966).
- [53]-N.W.ALCOCK, V.M.TRACY and T.C.WADDINGTON, J.Chem. Soc. Dalton.Trans , 2243(1976)

- [54]-M.JULVE, M.VERDAGUER, A.GLEIZES,M.P.LEVISALLES and O. KAHN, *Inorg.Chem.Acta*, 23, 3808, (1984).
- [55]-A.MICHALOWICZ,J.J.GIRED and J.GOULON, *Inorg .Chem*, 18, 3004, (1979)
- [56]-J.J.GIRED, O.KAHN and M.VERDAGUER ,*Inog.Chem*,19,274,(1980).
- [57]-J.S.MILLER, and A.J.EPSTEIN .*Prog.Inog.Chem.Ges* , 20,1,(1976).
- [58]-R.E.HESTER and W.E.L.GROSSMAN . *Inorg.Chem.*,5,1308,(1966).
- [59]-A. WERNER, *BER.Dtsch.Cem.Ges*,45, 3061(1972).
- [60]-F.MAZZI and G.GARAVELLI, *Period.Mineral*.26, 269, (1957)
- [61]-CHEIKH A.K.DIOP ,HAYAT QAMAR , IBRAHIMA CISSE and LIBASSE DIOP , *Main Group Met Chem* , 22 ,41(1999)
- [62]-H.Q.KANE,Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle UCAD (1997)
- [63]-D.TUDELA, V.FERNANDEZ and J.TORENO, *J.Chem.Soc Dalton Trans* 1281, (1985).
- [64]-HOULTON and TARTAK , *Chem.Commun*, 871, (1968).
- [65]-AUBKE and coll , *Chem.Commun*, 258, (1963)
- [66]-A.S.SALL O.SARR and L.DIOP , *Bull.Chem.Soc.Ethiop*,61,11-14,(1992)
- [67]-B.J.HATHAWAY and A.E.UNDERHILL , *J.Chem Soc* , 3091 (1961)
- [68]-A.NOVAK , *J.Chem.Phys*, 1615 (1972)
- [69]-H.QAMAR , D.E.A. , Dakar , (1993).
- [70]-C.K.MOLLOY,K.QUILL and I.W.NOWELL.*J.Chem.Soc.,Dalton Trans* 101(1987)
- [71]-K.C.MOLLOY, T.G.PURCELL,K.QUILL and I.W.NOWELL. *J. Organomet.Chem.*267,237,(1984)
- [72]-S.W.NG, V.G.KUMAR DAS and R.BUTCHER,*J.Organomet .Chem.*, 376,277,(1989)
- [73]-N. W.ALCOCK and R.E.TIMMS, *J.Cem .Soc .A* .1873(1968)
- [74]-Y.K.HO,K.C.MOLLOY ,J.J.ZUCKERMAN,F.REIDINGER and J.A. ZUBIETA. *J.Organomet.chem.*187,213(1980)
- [75]-F.HUBER.,B.MUNDUS-GŁOWACKI and H.PREUT.*J.Organomet.Chem* 365,111(1989)
- [76]-T.PLOCKHART, W.F.MANDERS and E.M.HOLT.*J.Am.Chem.Soc* 108,6611,(1986)
- [77]-C.S.PARULEKAR, V.K.JAIN ,T.KESAVADAS and E.R.T.TIEKINK. *J.organomet.Chem* ,387,163,(1990)
- [78]-T.BIRCHALL,C.S.FRAMPON and J.P.JOHNSON .*Acta.Crystallogr . Chem.*43,1492(1987)
- [79]-G.VALLE.V.PERUZZO.G.TAGLIAVINI and P.GANIS.*J.Organomet. Chem.*,276,325(1984)
- [80]-I.W.NOWELL,J.S.BROOKS,G.BEECH and R.HILL.*J.Organomet.Chem* 244,119(1983)
- [81]-T.BIRCHALL and J.P.JOHNSON. *Can. J .Chem*,60,934(1982)

- [82]-R.FAGGIANI,J.P.JOHNSON,I.D.BROWN and T.BIRCHALL. Acta. Crystallogr.B,34,3742(1978)
- [83]-M.GIELEN, M.MELOTTÉ , G.ATASSI and R.WILLEM, Tetrahedron , 45, 1219(1989)
- [84]-G.M.SHELDRICK, **SHELX76**, Program for Crystal Structure Determination , Univ. Cambridge, England (1976).
- [85]-T.P.LOCKHART, J.C.CALABRESE and F.DAVIDSON, Organometallics 6,2479(1987)
- [86]-R.VAN LAMBALGEN and P.LELIEVELD, Invest. New Drugs, 5,161(1987)
- [87]-V.CHANDRASEKHAR, R.O.DAY, J.M.HOLMES and R.R.HOLMES, Inorg.Chem.,27,958-964(1988)
- [88]-E.R.T.TIEKINK, G.K.SANDHU and S.P.VERMA , Acta . Crystallogr. C. 45,1810(1989)
- [89]-P.G.HARRISON and R.C.PHILIPS.J.Organomet.Chem.182,37(1979)
- [90]-P.G.HARRISON,K.LAMBERT,T.J.KING and B.MAJEE J.Chem.Soc. , Dalton Trans 363(1983)
- [91]-H.A.STÖCKLER and H.SANO , Phys.Lett, A25,550(1967)
- [92]-A.G.DAVIES, J.P.GODDARD, M.B.HURSTHOUSE and N.P.C. WALKER,J.Chem.Soc., Dalton Trans, 1873(1986)
- [93]-J.A.ZUBIETA and J.J.ZUCKERMAN, Progr.Inorg.Chem .,24,251-475 (1978) ;P.J.SMITH, J.Organomet.Chem.Libr .,12,97(1981)
- [94]-C.PELIZZI,G.PELIZZI and G.PREDIERI, J.Organomet.Chem , 263,9-20 (1984)
- [95]-D.V.NAIK and W.R.SCHEIDT , Inorg.Chem.,12,272-276(1973)
- [96]-A.S.SALL and L.DIOP, Spectrochim.Acta ,171,53(1990)
- [97]-O.SARR and L.DIOP, Spectrochim.Acta .A46,12395(1990)
- [98]-I.R.BEATTIE and G.P.McQUILLAN.J.Chem.Soc.1523,(1963)
- [99]-D.De BARROS, A.S.SALL, O.GUEYE and L.DIOP, Bull.Chem.Soc. Ethiop,113(1993)
- [100]-C.A.K.DIOP, M.LAHLOU, L.DIOP, B.MAHIEU and U.RUSSO, Main Group Met.Chem.,20 ,10(1997)
- [101]-C.A.K.DIOP ,Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences , Dakar (1998)
- [102]-M.GIELEN, Coordination Chem.Reviews,151,41(1996)
- [103]-M.GIELEN, « Tin as Vital nutrient : Implications in cancer prophylaxis and other physiological process, Antitumor active organotin compounds », N.F.Cardarelli (ed) , C.R.Press, Chap 13(1986)
- [104]- A.S.SALL , Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences Dakar-Sénégal (1989).
- [105]-G.M.SHELDRICK,**SHELXS-96**, Program for the solution of crystal structures , University of Göttingen, Germany, (1996)
- [106]- G.M.SHELDRICK,**SHELXS-96**, Program for the refinement of crystal structures , University of Göttingen, Germany, (1996)

[107]-G.A.PARKER, Analytical Chemistry of Molybdenum, Springer-Verlag, New York (1983)

[108]-International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.IV, Tables 2.2B and 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham (1974)

[109]-P.MAIN , S.J.FISKE, S.E.HULL, L.LESSINGER, G.GERMAIN, J.P.DECLERCQ, M.M.WOOLFSON, **NULTAN-80**, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data , Universities of York, England and Louvain-La-Neuve, Belgium (1980)