

CS.04772

**UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP**

**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



## **SUJET DE THESE**

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE,  
MÖSSBAUER ET RMN DE NOUVEAUX COMPLEXES**

**1. MOLYBDATO**

**2. AMINO-4-BENZENE SULFONATO**

**3- ARSENIA TO**

**Pour obtenir le grade de Docteur de 3ième cycle**

**Spécialité : Chimie minérale**

**Soutenu le : 29 Juillet 1995**

**PRESENTE PAR :**

**M . IBRAHIMA CISSE**

**MEMBRES DU JURY :**

<b>Président :</b>	<b>M. A. SAMB</b>	<b>UCAD</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>M. L. DIOP</b>	<b>UCAD</b>
	<b>M. O. SARR</b>	<b>UCAD</b>
	<b>M. O. GUEYE</b>	<b>UCAD</b>
	<b>M. A. S. SALL</b>	<b>UCAD</b>

Je dédie ce travail à

la mémoire de ma tante AMINATA SOW, pour toute son affection  
que la terre lui soit légère

la mémoire de ma grand mère ELISABETH FAYE,  
repose en paix grand mère

Mon père, EL HADJI OUMAR CISSE, pour les sacrifices consentis  
en vue de L'épanouissement de ses enfants,  
Merci Papa

Ma mère ADJA FATOU FAYE pour son soutien moral et son amour  
incommensurable  
Merci Maman

Mon grand père EL HADJI SANE pour son soutien moral

Mon frère MAMADOU ABASS DIOP qui m'a beaucoup aidé pendant et  
après mes études  
Merci Grand

Ma chérie NDEYE MARIE DIOUF en témoignage de tout mon amour

Mes tantes et oncles, mes frères et soeurs, mes beaux frères et  
belles soeurs, mes cousines, nièces et neveux pour leur esprit  
de solidarité, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères  
remerciements pour les sacrifices consentis pendant mes  
études.

La mémoire de mon très cher ami DEMBA LY  
repose en paix

Tous mes amis, mes collègues et élèves...

Tous mes collègues de la Faculté plus particulièrement  
D. DE BARROS, M. SIDIBE, A. DIASSE, H. QAMAR, C. DIAWARA,  
A.K. DIOP, M. DIAW, sans oublier MANSOUR FAYE et Mme DIAWARA  
pour leur soutien.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de DAKAR sous la direction du Professeur LIBASSE DIOP Doyen de la dite Faculté.

Après avoir participé pleinement à ma formation en Chimie, il m'a accueilli dans son laboratoire, il a surtout su communiquer son excellente passion pour la recherche.

Qu'il trouve ici l'expression de toute mon affection et ma profonde gratitude pour sa disponibilité et son appui sans faille.

Puisse Le Tout Puissant lui accorder une longue vie.

Merci Professeur.

Mes remerciements s'adressent aussi à :

Mr ABDOULAYE SAMB, Maître de Conférences à l' U.C.A.D., d'avoir accepté de présider le Jury et de juger ce travail.

Mr OMAR SARR, Maître de Conférences à l' U.C.A.D., Mr OMAR GUEYE, Maître de Conférences à l' U.C.A.D. et Mr ABDOU SALAM SALL, Maître de Conférences à l' U.C.A.D. qui ont bien voulu accepter de juger et de contribuer à ce travail.

We are greatly indebted to the TWAS for Research Grant contract  
N° 93 - 318 RG/CHE/AF/AC accorded to our laboratory.

## GLOSSAIRE

TEN = tétraéthylammonium  
TMN = tétraméthylammonium  
Ph = Phényl  
Me = méthyl  
Et = éthyl  
EtOH = éthanol

$\nu_1$  =  $\nu_s$  vibration de valence symétrique  
 $\nu_2$  =  $\delta_s$  vibration de déformation symétrique  
 $\nu_3$  =  $\nu_{as}$  vibration de valence antisymétrique  
 $\nu_4$  =  $\delta_{as}$  vibration de déformation antisymétrique

ATTR = ATTRIBUTIONS

FREQ = FREQUENCES

## SOMMAIRE

	Pages
<u>Introduction générale</u> .....	1.
<u>Partie expérimentale</u> .....	2
*Préparation des ligandes.....	2
*Préparation des complexes arséniato.....	3
*préparation des complexes amin-4-benzène sulfonate.....	5
*Préparation des complexes molybdate.....	7
<u>Méthode d'attribution</u> .....	17
*spectroscopie infrarouge.....	17
*Spectroscopie Mössbauer.....	18
Instrumentation.....	20
<u>Chap I: Complexes molybdate</u>	
Introduction.....	21
<u>I Complexes d'addition avec les dihalogénures</u>	
<u>métalliques: <math>R_4MoO_4 \cdot nMX_2</math></u> .....	22
<u>II Complexes de substitution-addition avec les</u>	
<u>dihalogénures métalliques</u> .....	29
II-1 $R_4N_2MoO_4 \cdot 4(ZnMoO_4) \cdot 2ZnX_2$ .	
et $TMN_2MoO_4 \cdot 4(CdMoO_4) \cdot 2CdBr_3TMN$ .....	29
II-2 $TMN_2MoO_4 \cdot MoOZn \cdot ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ .....	35
II-3 $TMN_2MoO_4 \cdot CdMoO_4 \cdot 2CdCl_2$ .....	35
II-4 $TEN_2MoO_4 \cdot HgMoO_4 \cdot 4HgBr_2$ .....	40
et $TMN_2MoO_4 \cdot HgMoO_4 \cdot 4HgCl_2 \cdot 2TMNCl$	
II-5 $TEN_2MoO_4 \cdot CdMoO_4 \cdot 6CdBr_2$ .....	35
II-6 $2TMN_2MoO_4 \cdot CdMoO_4 \cdot 3CdBr_2$ .....	45
II-7 $TMN_2MoO_4 \cdot 3(CdMoO_4) \cdot 2CdCl_3TMN$ .....	45
II-8 $3TMN_2MoO_4 \cdot ZnMoO_4 \cdot 4ZnBr_2$ .....	49

I-9	$TEN_2MoO_4 \cdot 3ZnMoO_4 \cdot 3/2ZnCl_2$	49
II-10	$TMN_2MoO_4 \cdot 2ZnMoO_4 \cdot 2ZnBr_2$	54
II-11	$TEN_2MoO_4 \cdot 2(ZnMoO_4) \cdot 3ZnBr_2$	54
II-12	$TMN_2MoO_4 \cdot 2(HgMoO_4) \cdot nHgBr_2 \cdot n'TMNBr$	57
II-13	$TMN_2MoO_4 \cdot 2MoO_4SbCl$	62
II-14	$MoO_4TEN_3 \cdot 3MX_2$	64
 <b>III <u>Complexes molybdate stanniques.</u></b>		
III-1	$MoO_4TEN_2 \cdot 2SnPh_2MoO_4$	67
III-2	$MoO_4TMN_2 \cdot 3SnPhCl$	67
III-3	$3MoO_4(SnPh_3)_2 \cdot MoO_4TEN_2$	72
III-4	$(MoO_4SnX_2)_2 \cdot MoO_4(R_4N)_2$	74
III-5	$2Sn(MoO_4)_2 \cdot MoO_4TEN_2$	77
III-6	$TEN_3MoO_4 \cdot 2SnX_4$	80
Conclusion		84
 <b>Chap II <u>Complexes amino-4-benzène sulfonato</u></b>		
Introduction		85
<b>A <u>Complexe d'addition.</u></b>		86
I-1	$NH_2C_6H_4SO_3TMN \cdot nMX_2$ avec $n = 1, 2$	86
I-2	$NH_2C_6H_4SO_3TMN \cdot 1,5MX_2$	91
I-3	$NH_2C_6H_4SO_3TMN \cdot SnCl_5TMN$	98
<b>B <u>Complexes de substitution - addition.</u></b>		100
TMNA. CoA <sub>2</sub> . 2CoBr <sub>2</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O		
TMNA. 3(CdBrA). 2CdBr <sub>3</sub>		
TMNA. 2FeCl <sub>2</sub> A avec A = NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>		
Conclusion		101
 <b>Chap III : <u>Complexes arséniate</u></b>		
Introduction		107
I-1	$TMN_3AsO_4 \cdot 4MX_2$	108

I-2	$\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	111
I-3	$\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 6\text{SbF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	113
I-4	$2\text{HAsO}_4 \cdot \text{TMN}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$	113
I-5	$\text{TMN}_2 \cdot (\text{HAsO}_4)_2\text{Cd} \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	116
I-6	$\text{TMN}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{CoHAsO}_4 \cdot 4\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{TMNBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	118
I-7	$\text{TMNHAsO}_4\text{FeCl}_2 \cdot \text{TMN}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	121
I-8	$\text{AsO}_4\text{TMN}_3 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$	123
	Conclusion	125
	Conclusion générale	126
	Bibliographie	127



## INTRODUCTION GENERALE

L'étude du pouvoir coordinant des oxoanions tétraédriques substitués ou non a permis de synthétiser plus d'une centaine de nouveaux composés. Dans la littérature nous pouvons citer les travaux de HATHAWAY, POTIER et ROSOLOVSKI sur le perchlorate. L'essentiel des travaux sur le caractère coordinant des oxoanions a été résumé dans les travaux de HATHAWAY(1) .

Dans notre laboratoire, l'étude des interactions du molybdate et de l'arséniate a été initiée par SALL (2). Nous avons repris son travail dans le but de mieux appréhender la nature des composés formés de façon à définir les divers types structuraux en utilisant en plus de l'infrarouge d'autres techniques que SALL n'avait pas utilisées.

L' amino-4-benzène sulfonate a été étudié par GUEYE (3) dans notre laboratoire. Nous reprenons aussi son travail.

Dans le cas des oxoanions tétraédriques la spectroscopie de vibrations infrarouge permet d'arriver au groupe ponctuel, alors que pour les oxoanions substitués la théorie des groupes ne peut pas s'appliquer.

Dans le cas des composés de  $SnX_4$ , la spectroscopie de vibration peut aider mais la spectroscopie Mössbauer semble plus indiquée pour déterminer la nature cis ou trans de la complexation.

La RMN du solide, quand les spectres sont disponibles, permet d'avoir plus d'information sur le métal.

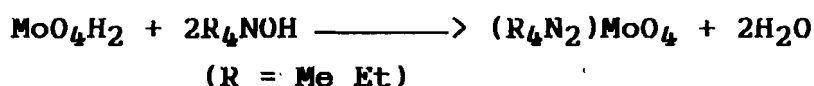
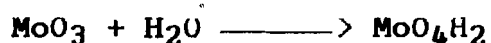
Cette étude utilisant différents cations pour un même anion, dans le cas du molybdate, permet de comprendre son influence sur le comportement en tant que coordinant.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des ligandes

La neutralisation totale ou partielle des acides  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  et  $\text{AsO}_4\text{H}_3$  par une solution à 10 % de TMNOH en milieu aqueux nous a permis d'obtenir respectivement les sels  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HAsO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Pour les ligandes  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nous avons neutralisé l'acide  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ , obtenu par dissolution de  $\text{MoO}_3$  dans l'eau, par l'hydroxyde correspondant, selon les réactions.



La solution obtenue dans tous les cas, est agitée pendant une demi-journée, puis chauffée légèrement (environ 70°C) en tirant sous vide. Nous obtenons une poudre blanche qui est recristallisée dans l'éthanol.

Enfin, une fois rincée avec l'éther, la poudre est séchée dans un dessiccateur sous  $\text{P}_2\text{O}_5$  pendant plusieurs jours.

$\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (A)

% Calculé C = 24,12 H = 8,53 N = 7,03

% Trouvé C = 24,25 H = 8,54 N = 7,34

$\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (B)

% Calculé C = 36,34 H = 9,84 N = 5,30

% Trouvé C = 36,62 H = 10,21 N = 5,29

$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (C)

% Calculé C = 45,45 H = 7,57 N = 10,59

% Trouvé C = 45,11 H = 7,53 N = 11,32

$\text{HAsO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (D)

% Calculé C = 29,63 H = 8,95 N = 8,64

% Trouvé C = 29,52 H = 8,76 N = 8,90

Préparation des complexes arséniate avec  $\text{TMN}_2\text{HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dans tout ce qui suit les précipités obtenus sont agités pendant plusieurs heures puis rincés à l'éthanol et séchés dans un dessiccateur sous  $\text{P}_2\text{O}_5$ . ( Les précipités traités aux ultrasons seront mentionnés ).

\*  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{HgCl}_2$ .

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0010mol de (D) et de 0,0030 mol de  $\text{HgCl}_2$ , donne un précipité jaune.

% Calculé C = 9,95 H = 2,48 N = 2,90 Cl = 19,62

% Trouvé C = 9,17 H = 2,22 N = 2,61 Cl = 19,12

\*  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{HgBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0015mol de (D) et de 0,0045 mol de  $\text{HgBr}_2$ , donne un précipité jaune.

% Calculé C = 7,98 H = 1,99 N = 2,32 Hg = 44,49

% Trouvé C = 7,51 H = 1,77 N = 2,12 Hg = 43,75

\*  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{CdBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0018mol de (D) et de 0,0054 mol de  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , donne un précipité blanc.

% Calculé C = 9,92 H = 2,48 N = 2,89 Br = 44,12

% Trouvé C = 9,48 H = 2,72 N = 2,78 Br = 46,84

\*  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0016mol de (D) et de 0,0016 mol de  $\text{ZnCl}_2$ , donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 17,84	H = 4,96	N = 5,20	Cl = 26,40
% Trouvé	C = 17,92	H = 4,96	N = 5,28	Cl = 26,40

\*  $2\text{HAsO}_4 \cdot \text{TMN}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0029 mol de (D) et de 0,0029 mol de  $\text{HgBr}_2$ , donne un précipité jaune.

% Calculé	C = 11,58	H = 3,01	N = 3,37	Hg = 36,30
% Trouvé	C = 11,94	H = 2,76	N = 2,94	Hg = 36,73

\*  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 6\text{SbF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0036 mol de (D) et de 0,0110 mol de  $\text{SbF}_3$  donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 9,79	H = 2,72	N = 2,85	F = 23,27	Sb = 49,71
% Trouvé	C = 9,97	H = 2,51	N = 2,75	F = 22,54	Sb = 50,40

\*  $\text{TMN}_2(\text{HAsO}_4)_2\text{Cd} \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0022 mol de (D) et de 0,0022 mol de  $\text{CdCl}_2$ , donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 10,47	H = 2,94	N = 3,05	Cl = 15,50
% Trouvé	C = 10,22	H = 2,78	N = 3,02	Cl = 16,71

\*  $\text{TMN}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{CoHAsO}_4 \cdot 4\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{TMNBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (D) et de 0,0070 mol de  $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , donne un précipité bleu.

% Calculé	C = 11,25	H = 3,04	N = 3,28	Br = 46,88
% Trouvé	C = 11,37	H = 3,11	N = 3,02	Br = 46,12

\*  $\text{TMNHAsO}_4 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot \text{TMN}_2\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0025 mol de (D) et de 0,0076 mol de  $\text{FeCl}_3$ , donne un précipité jaune.

% Calculé	C = 10,95	H = 3,19	N = 3,19	Cl = 37,82
% Trouvé	C = 10,94	H = 2,76	N = 2,94	Cl = 36,73

\*  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0024 mol de (D) et de 0,0073 mol de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  (la dissolution de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  dans l'éthanol, se fait à chaud), donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 52,97	H = 5,04	N = 2,20	Cl = 7,46
% Trouvé	C = 53,80	H = 4,90	N = 1,94	Cl = 7,52

Préparation des complexes amino-4-benzene sulfonato avec  
 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot 2\text{HgCl}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0080 mol de  $\text{HgCl}_2$  et de 0,0020 mol de (C), tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 15,20	H = 2,28	N = 3,54	Cl = 17,98
% Trouvé	C = 15,52	H = 2,33	N = 3,75	Cl = 18,34

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0040 mol de  $\text{ZnCl}_2$  et de 0,0040 mol de (C), tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 30,38	H = 4,90	N = 7,10	Cl = 17,98
% Trouvé	C = 29,09	H = 4,63	N = 6,66	Cl = 17,34

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0080 mol de  $\text{ZnBr}_2$  et de 0,0020 mol de (C), tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 24,53	H = 4,08	N = 5,72	Br = 32,70
% Trouvé	C = 23,38	H = 3,74	N = 5,31	Br = 33,74

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{HgBr}_2.3\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0012 mol de (C) et de 0,0012 mol de  $\text{HgBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 14,26	H = 2,85	N = 3,32	Hg = 35,76
% Trouvé	C = 14,05	H = 2,58	N = 3,40	Hg = 34,63

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0020 mol de (C) et de 0,0020 mol de  $\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 21,16	H = 3,88	N = 4,93	Cl = 18,78
% Trouvé	C = 21,33	H = 2,97	N = 5,12	Cl = 18,46

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{CdCl}_2.2/3\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0013 mol de (C) et de 0,0013 mol de  $\text{CdCl}_2.\text{H}_2\text{O}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 22,50	H = 3,62	N = 5,25	Cl = 19,97
% Trouvé	C = 20,12	H = 3,55	N = 4,78	Cl = 20,97

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{SbCl}_3.\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0060 mol de (C) et de 0,0020 mol de  $\text{SbCl}_3$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 19,78	H = 3,28	N = 4,61	Cl = 26,34
% Trouvé	C = 20,80	H = 3,61	N = 5,08	Cl = 25,68

\*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Co}.2\text{CoBr}_2.1/2\text{H}_2\text{O}$

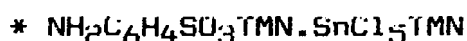
Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0025 mol de (C) et de 0,0025 mol de  $\text{CoBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité violet.

% Calculé	C = 24,09	H = 2,82	N = 5,11	Br = 29,20
% Trouvé	C = 25,49	H = 3,59	N = 5,69	Br = 28,56



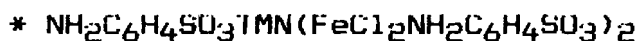
Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0013 mol de (C) et de 0,0013 mol de  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	C = 19,68	H = 2,73	N = 4,46	Br = 32,80
% Trouvé	C = 20,75	H = 3,52	N = 4,70	Br = 33,57



Un mélange à température ambiante de 0,0152 mol de (C) et de 0,0152 mol de  $\text{SnCl}_4$ , tous deux préalablement dissous dans le benzène, donne un précipité blanc.

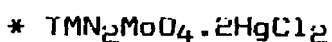
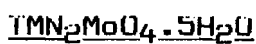
% Calculé	C = 27,24	H = 4,70	N = 6,81	Cl = 28,78
% Trouvé	C = 27,59	H = 4,64	N = 6,54	Cl = 27,24



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0020 mol de (C) et de 0,0020 mol de  $\text{FeCl}_3$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune.

% Calculé	C = 31,21	H = 3,54	N = 6,62	Cl = 16,78
% Trouvé	C = 30,49	H = 5,86	N = 6,89	Cl = 15,61

Préparation des complexes molybdate avec  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0012 mol de (A) et de 0,0006 mol de  $\text{HgCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	C = 11,28	H = 2,82	N = 3,28	Cl = 16,68
% Trouvé	C = 11,51	H = 2,78	N = 3,11	Cl = 17,24

\*  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{ZnCl}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0012 mol de (A) et de 0,0048 mol de  $\text{ZnCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes .

% Calculé	C = 16,51	H = 4,13	N = 4,82	Cl = 24,44
% Trouvé	C = 16,13	H = 4,96	N = 5,05	Cl = 25,78

\*  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{CdBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0021 mol de (A) et de 0,0084 mol de  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	C = 8,53	H = 2,13	N = 2,48	Br = 42,65
% Trouvé	C = 8,71	H = 2,24	N = 2,44	Br = 42,95

\*  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{HgBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0032 mol de (A) et de 0,0128 mol de  $\text{HgBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un solide jaune qui est lavé à l'éther et essoré .

% Calculé	C = 6,90	H = 1,72	N = 2,00	Hg = 43,30
% Trouvé	C = 6,65	H = 1,76	N = 1,93	Hg = 43,37

\*  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0014 mol de (A) et de 0,0056 mol de  $\text{HgCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.



% Calculé	C = 8,55	H = 2,13	N = 2,49	Br = 18,97
% Trouvé	C = 9,05	H = 2,26	N = 2,48	Br = 19,02

\*  $1\text{EN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$ .

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0032 mol de (B) et de 0,0129 mol de  $\text{HgCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune.

% Calculé	C = 15,54	H = 3,27	N = 2,26	Cl = 17,24
% Trouvé	C = 15,30	H = 3,22	N = 2,00	Cl = 18,37

\*  $1\text{MN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{HgCl}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0016 mol de (A) et de 0,0128 mol de  $\text{HgCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	C = 6,88	H = 1,72	N = 2,00	Cl = 20,37
% Trouvé	C = 7,88	H = 1,94	N = 2,15	Cl = 20,02

\*  $1\text{MN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{CdCl}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0009 mol de (A) et de 0,0072 mol de  $\text{CdCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	C = 9,21	H = 2,30	N = 2,68	Cl = 27,26
% Trouvé	C = 10,24	H = 2,74	N = 2,94	Cl = 28,26

\*  $1\text{MN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0032 mol de (A) et de 0,0128 mol de  $\text{ZnBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est lavé à l'éther et essoré.

% Calculé	C = 5,76	H = 1,44	N = 1,68	Br = 19,23
% Trouvé	C = 5,85	H = 1,93	N = 1,65	Br = 21,39

% Calculé	C = 8,63	H = 1,79	N = 1,66	Hg = 45,11
% Trouvé	C = 8,66	H = 2,56	N = 1,61	Hg = 45,85

\*  $1\text{MN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{HgMoO}_4 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TMNCl}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0014 mol de (A) et de 0,0028 mol de  $\text{HgCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	C = 9,72	H = 2,43	N = 2,83	Cl = 17,98
% Trouvé	C = 9,48	H = 2,35	N = 2,57	Cl = 17,48

\*  $1\text{EN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 6\text{CdBr}_2 \cdot \text{TENBr}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0092 mol de  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé	: C = 11,35	H = 2,36	N = 1,65	Br = 40,99
% trouvé	: C = 11,30	H = 2,34	N = 1,44	Br = 40,29

\*  $2\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 3\text{CdBr}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0024 mole de (A) et de 0,0024 mol de  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un solide blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	: C = 11,24	H = 2,81	N = 3,24	Br = 28,11
% trouvé	: C = 11,35	H = 2,67	N = 2,81	Br = 29,16

\*  $1\text{MN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot \text{TMN}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0036 mol de (A) et de 0,0109 mol de  $\text{CdCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé	: C = 11,20	H = 2,80	N = 3,26	Cl = 12,42
% trouvé	: C = 11,90	H = 3,00	N = 3,18	Cl = 11,80



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0092 mol de  $\text{ZnCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé C = 11,40 H = 2,96 N = 1,66 Cl = 8,43

% Trouvé C = 10,01 H = 2,53 N = 1,22 Cl = 8,56



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0032 mol de (A) et de 0,0016 mol de  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé C = 8,53 H = 2,13 N = 2,48 Br = 21,32

% Trouvé C = 8,86 H = 2,40 N = 2,70 Br = 20,62



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0032 mol de (A) et de 0,0128 mol de  $\text{ZnCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé C = 13,60 H = 3,96 N = 3,86 Cl = 10,05

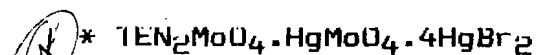
% Trouvé C = 12,96 H = 3,34 N = 3,81 Cl = 10,59



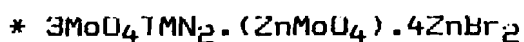
Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0028 mol de (A) et de 0,0057 mol de  $\text{CdCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé C = 10,61 H = 2,78 N = 2,62 Cl = 14,95

% Trouvé C = 10,12 H = 2,53 N = 2,96 Cl = 14,96



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0092 mol de  $\text{HgBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune.



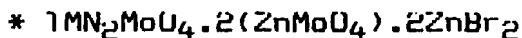
Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0015 mol de (A) et de 0,0031 mol de  $\text{ZnBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 14,03    H = 3,50    N = 4,09    Br = 31,19  
% trouvé : C = 14,19    H = 3,60    N = 4,07    Br = 32,40



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0095 mol de  $\text{ZnCl}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 14,76    H = 3,07    N = 2,15    Cl = 8,19  
% trouvé : C = 14,89    H = 3,36    N = 2,30    Cl = 7,29



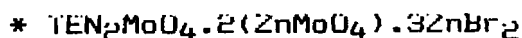
Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0012 mol de (A) et de 0,0036 mol de  $\text{ZnBr}_2$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 7,93    H = 1,98    N = 2,31    Br = 26,46  
% trouvé : C = 7,73    H = 2,18    N = 2,00    Br = 26,10



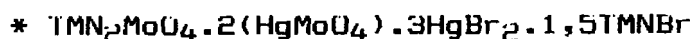
Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0015 mol de (A) et de 0,0045 mol de  $\text{HgBr}_2$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune qui est agité pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 7,56    H = 1,88    N = 2,20    Hg = 42,13  
% trouvé : C = 7,17    H = 1,71    N = 2,00    Hg = 42,28



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0092 mol de  $\text{ZnBr}_2$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé : C = 12,41    H = 2,58    N = 1,81    Br = 31,02  
% trouvé : C = 13,04    H = 2,54    N = 1,78    Br = 30,89



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0012 mol de (A) et de 0,0048 mol de  $\text{HgBr}_2$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité jaune qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 7,16    H = 1,79    N = 2,08    Hg = 42,77  
% trouvé : C = 7,15    H = 1,69    N = 1,99    Hg = 42,60



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0007 mol de (A) et de 0,0015 mol de  $\text{HgBr}_2$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 6,89    H = 1,72    N = 2,01    Hg = 43,22  
% trouvé : C = 7,02    H = 1,88    N = 2,08    Hg = 43,24



Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0016 mol de (A) et de 0,0008 mol de  $\text{SbCl}_3$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc qui est soumis aux ultra sons pendant une dizaine de minutes.

% Calculé : C = 10,15    H = 2,53    N = 2,96    Cl = 7,49  
% trouvé : C = 9,70    H = 2,66    N = 2,74    Cl = 7,63

\*  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{SbCl}_3$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0092 mol de  $\text{SbCl}_3$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé : C = 23,32    H = 4,85    N = 3,40    Cl = 25,87  
% trouvé : C = 22,40    H = 4,70    N = 3,64    Cl = 24,66

\*  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{SbBr}_3$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0092 mol de  $\text{SbBr}_3$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité vert clair.

% Calculé : C = 17,61    H = 3,67    N = 2,56    Br = 44,03  
% trouvé : C = 16,86    H = 3,48    N = 2,36    Br = 44,54

\*  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{BiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0020 mol de (B) et de 0,0080 mol de  $\text{BiCl}_3$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol, donne un précipité blanc.

% Calculé : C = 18,36    H = 4,33    N = 2,67    Cl = 20,36  
% trouvé : C = 17,64    H = 4,47    N = 2,86    Cl = 19,56

\*  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$

Un mélange éthanolique à température ambiante 0,0032 mol de (A) et de 0,0096 mol de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ , tous deux préalablement dissous dans l'éthanol (la dissolution de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  dans l'éthanol se fait à chaud), donne des cristaux qui sont récupérés après évaporation lente.

% Calculé : C = 50,83    H = 4,71    N = 1,91    Cl = 7,27    Sn = 24,31  
% trouvé : C = 49,97    H = 5,00    N = 1,98    Cl = 7,09    Sn = 23,51

\*  $3[\text{MoO}_4(\text{SnPh}_3)_2] \cdot \text{MoO}_4\text{TEN}_2$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0023 mol de (B) et de 0,0072 mol de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  tous deux préalablement

dissous dans l'éthanol (la dissolution de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  dans l'éthanol se fait à chaud) donne des cristaux qui sont récupérés après évaporation lente.

% Calculé : C = 49,63    H = 4,33    N = 0,93    Sn = 23,75  
% trouvé : C = 49,48    H = 4,32    N = 1,08    Sn = 23,65

\*  $\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{MoO}_4\text{SnPh}_2)$

Un mélange éthanolique à température ambiante de 0,0047 mol de (B) et de 0,0023 mol de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  tous deux préalablement dissous dans l'éthanol (la dissolution de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  dans l'éthanol se fait à chaud), donne des cristaux blancs qui sont récupérés après évaporation lente.

% Calculé : C = 37,34    H = 4,66    N = 2,17  
% trouvé : C = 38,68    H = 5,48    N = 2,32

\*  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{MoO}_4\text{SnCl}_2)$

Un mélange à température ambiante de 0,0019 mol de (A) préalablement dissous dans l'éthanol et de 0,0010 mol de  $\text{SnCl}_4$  dissous dans le benzène, donne un précipité jaune clair.

% Calculé : C = 9,52    H = 2,39    N = 2,77    Cl = 14,09  
% trouvé : C = 10,01    H = 2,19    N = 3,02    Cl = 13,68

\*  $\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{MoO}_4\text{SnCl}_2)$

Un mélange à température ambiante de 0,0090 mol de (B) préalablement dissous dans l'éthanol et de 0,0090 mol de  $\text{SnCl}_4$  dissous dans le benzène, donne un précipité Jaune clair.

% Calculé : C = 17,11    H = 3,56    N = 2,49    Cl = 12,65  
% trouvé : C = 17,22    H = 4,00    N = 2,47    Cl = 13,05

\*  $\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{MoO}_4\text{SnBr}_2)$

Un mélange à température ambiante de 0,0018 mol de (B) préalablement dissous dans l'éthanol et de 0,0018 mol de  $\text{SnBr}_4$  dissous dans le benzène, donne un précipité jaune clair.

% Calculé : C = 14,77    H = 3,07    N = 2,15    Br = 24,66  
% trouvé : C = 13,52    H = 2,97    N = 1,83    Br = 23,46

\*  $\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$

Un mélange à température ambiante de 0,0190 mole de (B) préalablement dissous dans l'éthanol et de 0,0063 mol de  $\text{SnCl}_4$  dissous dans le benzène, donne un précipité jaune clair.

% Calculé : C = 14,75    H = 3,07    N = 2,15  
% trouvé : C = 13,49    H = 3,22    N = 2,12

\*  $\text{TEN}_3\text{MoO}_4 \cdot 2\text{SnCl}_4$

Un mélange à température ambiante de 0,0022 mol de (B) préalablement dissous dans l'éthanol, et de 0,0044 mol de  $\text{SnCl}_4$  dissous dans le benzène, donne un précipité jaune clair qui est soumis aux ultra sons pendant plusieurs heures.

% Calculé : C = 26,87    H = 5,59    N = 3,91    Cl = 26,49  
% trouvé : C = 27,59    H = 5,95    N = 3,99    Cl = 26,18

\*  $\text{TEN}_3\text{MoO}_4 \cdot 2\text{SnBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Un mélange à température ambiante de 0,0024 mol de (B) préalablement dissous dans l'éthanol, et de 0,0048 mol de  $\text{SnBr}_4$  dissous dans le benzène, donne un précipité jaune qui est soumis aux ultra sons pendant plusieurs heures.

% Calculé : C = 19,92    H = 4,28    N = 2,90    Br = 44,27  
% trouvé : C = 20,18    H = 4,50    N = 3,14    Br = 44,87



METHODE D'ATTRIBUTION

\* SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .

Quand l'ion libre  $AO_4^{n-}$  a une symétrie  $T_d$ , seules les vibrations fondamentales  $\nu_3$  et  $\nu_4$  d'espèce  $t_2$  sont actives en infrarouge, tandis qu'en RAMAN elles ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  et  $\nu_4$ ) sont toutes actives.

Dans le cas d'un abaissement de symétrie par complexation, les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  apparaissent en infrarouge.

Selon le mode de coordination l'ion  $AO_4^{n-}$  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.

Vibrations		Nombre de bandes actives en INFRAROUGE			
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
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

L'oxoanion substitué  $ZXO_3^{p-}$  est obtenu par substitution d'un oxygène de  $XO_4^{m-}$  par Z.

Pour l'oxoanion  $ZXO_3^{p-}$  il est impossible de faire une corrélation entre le nombre de bandes et la symétrie de l'oxoanion.

\* Spectroscopie de  $\text{SnX}_4$  (X=Cl,Br).

$\text{SnX}_4$  est  $C_{2v}$  ou  $D_{4h}$  suivant que le complexe octaédrique formé est cis ou trans.

- quand  $\text{SnX}_4$  est  $C_{2v}$ ,  $\sqrt{s}\text{SnX}_4$  d'espèce  $T_2$  éclate en trois composantes toutes d'espèce non dégénérée ( $A_1 + B_1 + B_2$ )

- quand  $\text{SnX}_4$  est  $D_{4h}$ , on attend l'apparition de  $\sqrt{s}\text{Sn-X}$  d'espèce  $E_u$  ; elle est généralement fine et intense.

\* Spectroscopie des groupements  $\text{SnC}_2$  et  $\text{SnC}_3$ .

+ groupement  $\text{SnC}_2$

L'apparition de  $\sqrt{s}\text{SnC}_2$  entraîne un groupement  $\text{SnC}_2$  coudé, et son absence, un  $\text{SnC}_2$  linéaire

+ Groupement  $\text{SnC}_3$

Le groupement  $\text{SnC}_3$  peut être de symétrie  $C_{3v}$  ou  $D_{3h}$ . Dans le cas d'une symétrie  $C_{3v}$ , la configuration est pyramidale, et  $\sqrt{s}\text{SnC}_3$  apparaît. L'absence de cette bande entraîne un groupement  $\text{SnC}_3$  plan, avec une symétrie  $D_{3h}$ .

\* SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.

Parmi les nombreuses méthodes physiques utilisées pour étudier la structure des composés de l'étain, on peut citer la spectroscopie Mössbauer.

Découverte en 1957 par RUDOLF MÖSSBAUER, la spectroscopie Mössbauer ou de résonance gamma nucléaire (R.G.N), permet d'observer l'émission ou l'absorption résonnante de rayonnements.

Un spectre de rayon  $\gamma$  fournit deux paramètres : le déplacement isomérique  $\delta$  et l'éclatement quadripolaire  $\Delta E$ .

- le déplacement isomérique.

Il mesure la vitesse pour laquelle le maximum d'absorption a lieu par rapport à la vitesse d'origine. Il dépend de deux facteurs :

- a) un facteur purement nucléaire constant
- b) un facteur chimique qui est fonction de la variation de la densité électronique entre noyaux émetteurs et absorbeurs. Seuls les électrons des orbitales s sont concernés.

On mesure  $\delta$  sur un spectre Mössbauer en considérant l'écart qui sépare le sommet de la raie d'absorption, de la vitesse zéro.

$\delta$  s'exprime en mm/s mais représente une différence d'énergie entre le rayonnement gamma émis par la source et celui absorbé par l'échantillon.

- l'éclatement quadripolaire.

Il traduit l'interaction entre le champ électrique dû aux charges extérieures et la densité de charges nucléaires.  $\Delta E$  mesure l'assymétrie autour de l'étain.

On mesure  $\Delta E$  sur un spectre Mössbauer en considérant l'écart entre les deux pics d'absorption, le milieu de l'écart entre les deux pics, mesure le déplacement isomérique.

L'utilisation des deux paramètres ci-dessus permet de déterminer l'environnement autour de l'étain. Signalons que les premières tentatives pour interpréter les spectres Mössbauer s'appuyaient sur un paramètre  $\rho$  (rapport entre l'éclatement quadripolaire et le déplacement isomérique) introduit par HERBER(13). Ce dernier a conclu à une hybridation  $sp^3$  de l'étain chaque fois que  $\rho$  était inférieur à 1,8 et une hybridation  $sp^3d$  de l'étain lorsque  $\rho$  était supérieur à 2,1.

### INSTRUMENTATION

- 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 R.M.N. ont été pris au Centre Régional de Mesures physiques de l'ouest, Université de Renne I

- Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans un cryostat à azote liquide à la température de 80,0K . La source  $\text{CaSnO}_3$  est maintenue à la température ambiante et à une accélération constante. Un logiciel adéquat a été utilisé pour affiner les spectres ( Université de Padova-Italie )

Les analyses ont été effectuées au service Central d'analyses du C.N.R.S. à Vernaison (France) et au laboratoire de Microanalyse de l'Université de Padova (Italie).

# **CHAPITRE I**

## **COMPLEXES MOLYBDATO**

## COMPLEXES MOLYBDATO

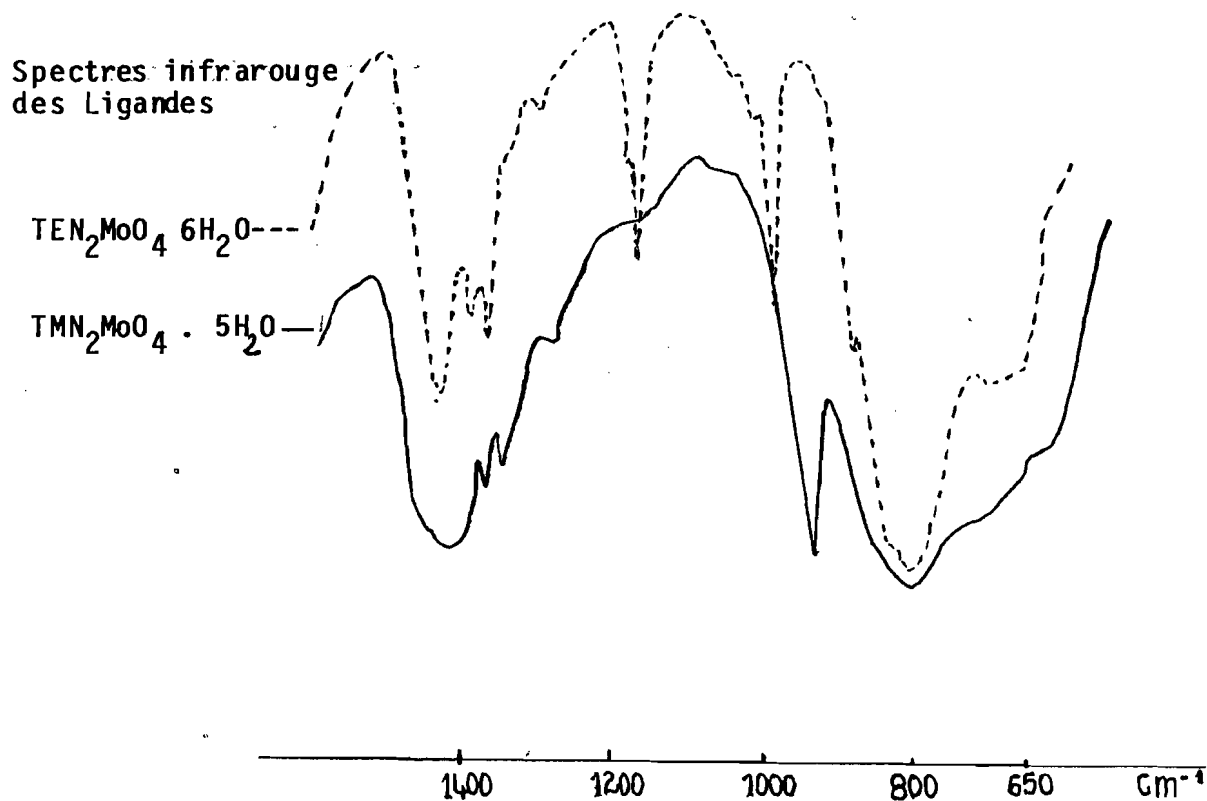
### INTRODUCTION

MULLER, BUGGE et SCHIMANSKI (15) ont étudié la nature bidentate et bichélatante du tétrathiomolybdate  $\text{MoS}_4^{2-}$ .

L'étude spectroscopique des molybdates  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{MoO}_4^{4-}$  ont été réalisées par GONZALEZ-VILCHEZ et coll (6) et par WEINSTUCH et coll (6).

SALL (2) a synthétisé des composés d'addition de  $\text{MoO}_4(\text{NMe}_4)_2$  avec des halogénures métalliques et des halogénures organostamiques. Il a établi le comportement polydentate de l'ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  ainsi que sa tendance à la chélation.

Nous avons repris ces travaux et avons initié l'étude de l'action du Sel  $\text{MoO}_4(\text{Et}_4\text{N})_2$  afin d'étudier le rôle du cation. La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Mössbauer dans le cas des composés de l'étain sont utilisées.



1- Complexes d'addition avec les dihalogénures métalliques.



(n = 2 ; 3 ; 4) (M = Hg ; Zn, Cd)

(X = Cl, Br)

- A<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 2HgCl<sub>2</sub>
- B<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 2ZnCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O
- D<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 3HgCl<sub>2</sub>
- E<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TEN<sub>2</sub> · 3HgCl<sub>2</sub>
- F<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 3HgBr<sub>2</sub>
- G<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 3CdBr<sub>2</sub>
- H<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 4HgCl<sub>2</sub>
- I<sub>3</sub> = MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub> · 4CdCl<sub>2</sub>

Sur les figures (b), (e), (g) et (i) sont reportés respectivement les spectres infrarouge des complexes (B<sub>3</sub>), (E<sub>3</sub>), (G<sub>3</sub>) et (I<sub>3</sub>) et les attributions des bandes fondamentales ainsi que la symétrie de l'anion de l'ensemble des complexes ci-dessus, sur le tableau E.

- La symétrie T<sub>d</sub> du molybdate dans les complexes (A<sub>3</sub>) et (B<sub>3</sub>) avait permis à SALL et Coll (16) d'envisager une structure discrète avec un molybdate bichélatant (schéma a).

- L'absence de  $\nu_1$  et le non éclatement de  $\nu_3$  dans le cas des complexes (D<sub>3</sub>) et (G<sub>3</sub>) permettent de conclure à un molybdate de groupe ponctuel T<sub>d</sub>. Partant de toutes ces données spectrales nous proposons une structure dimère représentée sur le schéma (b) et une structure à chaîne infinie (schéma b').

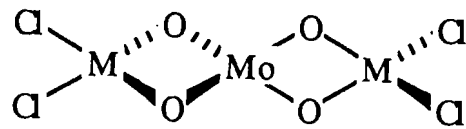
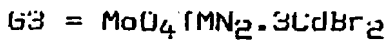
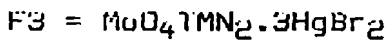
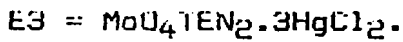
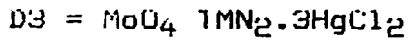
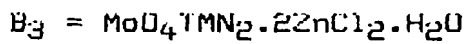
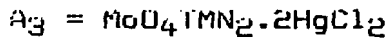
- La symétrie C<sub>3v</sub> du molybdate dans les complexes (E<sub>3</sub>) et (F<sub>3</sub>) nous permet d'envisager une structure discrète avec un molybdate trichélatant (schéma c) ou une structure avec un molybdate tri-unidentate.

Enfin pour les complexes quadrinucléaires (H<sub>3</sub>) et (I<sub>3</sub>), la symétrie T<sub>d</sub> du molybdate permet de proposer une structure discrète avec un molybdate tétrachélatant (schéma d) ou tétra-unidentate (schéma e).

Tableau E

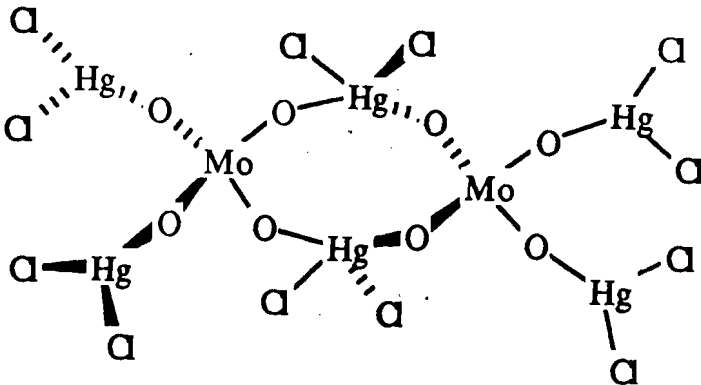
ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (cm <sup>-1</sup> )			
	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	D <sub>g</sub>	E <sub>g</sub>
√1	-	-	-	910 ep
√3	814 F	883 F 804 F	893 F	867 TF 828 m 644 F
√2	-	-	-	533 F 489 m
√4	464 m	450 m	448 m	395 m 354 m 338 m
√M-o	300 f	330 ep	300 m	290 m
√M-X	270 m	275 F	270 F	270 m
Symetrie de l'anion	I <sub>d</sub>	I <sub>d</sub>	I <sub>d</sub>	O <sub>h</sub> v

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

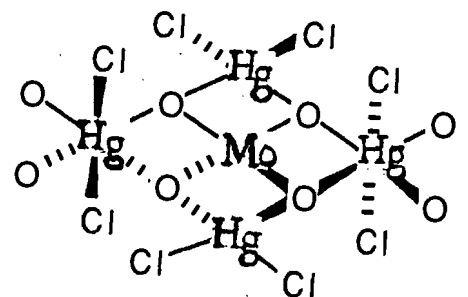


(Schéma a)

M = Hg, Zn



(Schéma b)



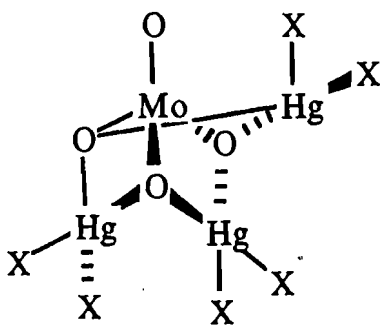
(Schéma b')



Suite Tableau E

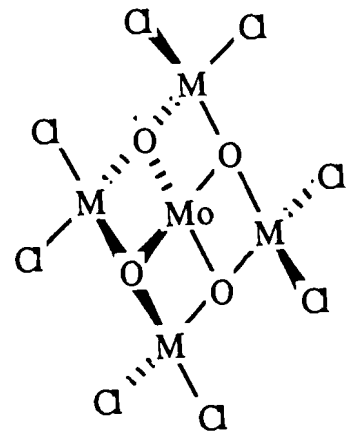
ATTRIBUTIONS	FREQUENCES $\text{cm}^{-1}$			
	$F_3$	$G_3$	$H_3$	$I_3$
$\nu_1$	901 m	-	-	-
$\nu_3$	883 F 825 TF 770 ep	841 F	880 F 830 F 800 F	770 F 738 F
$\nu_2$	539 F 493 m	-	-	-
$\nu_4$	367 m 339 m	341 m	450 m	355 m
$\nu_{M-O}$	303 F	300 m	320 m	315 F
$\nu_{M-X}$	271 m	153 F	270	200 F
Symétrie de l'anion	$C_{3v}$	$T_d$	$T_d$	$T_d$

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



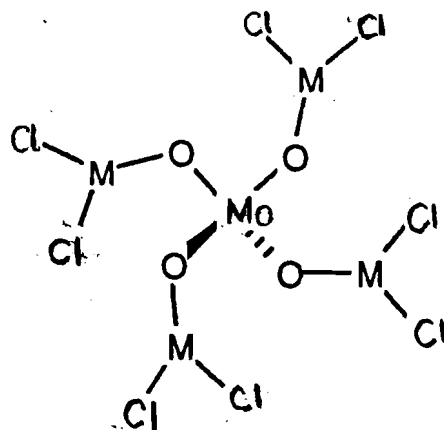
(Schéma c)

X = Cl, Br



(Schéma d)

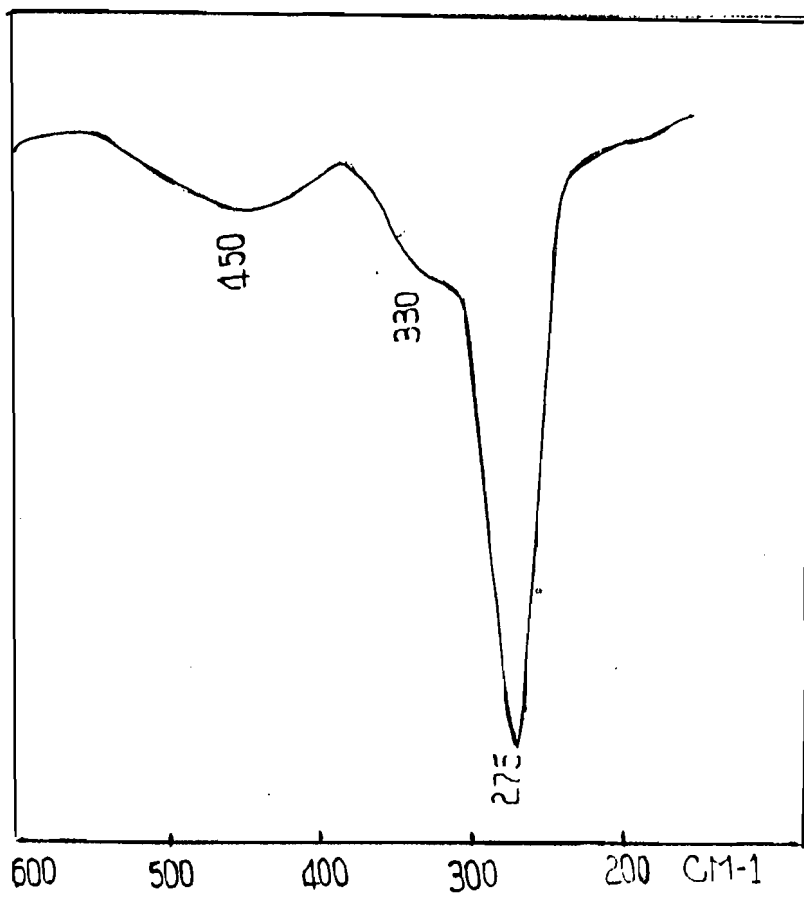
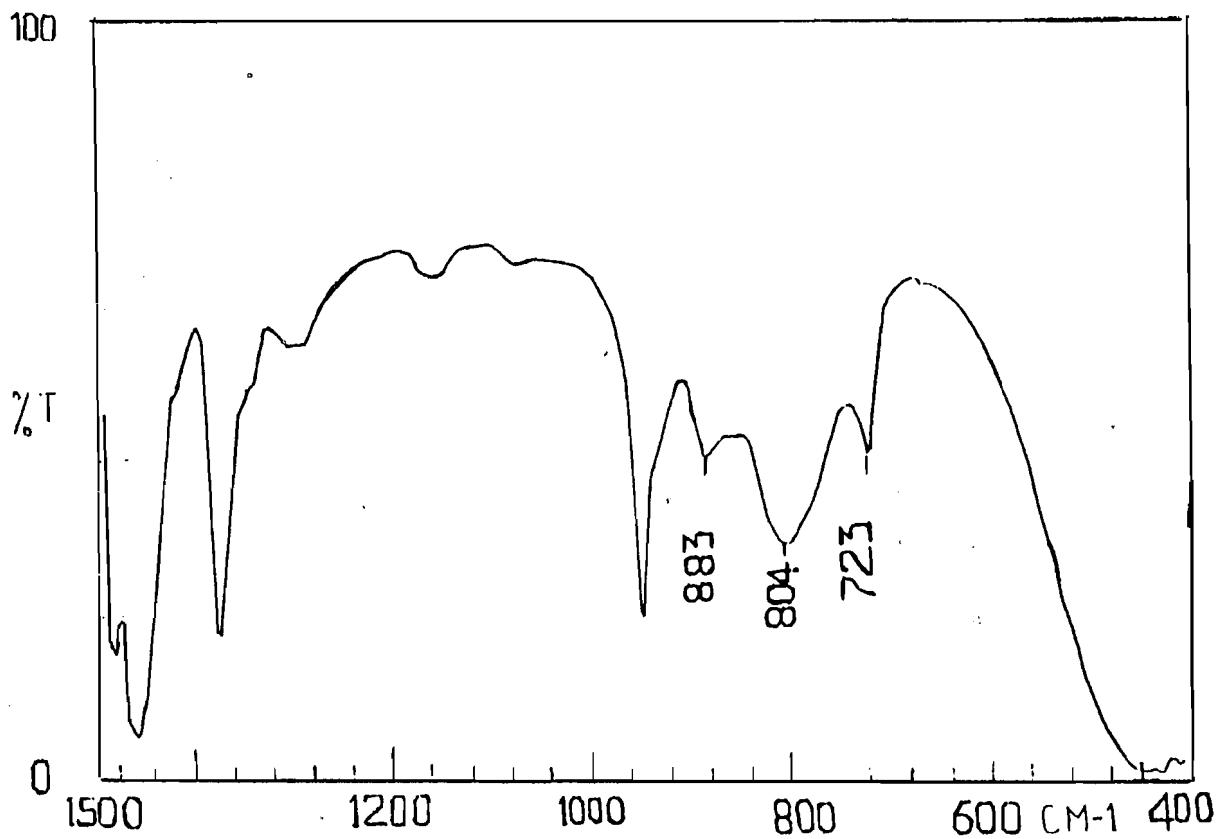
M = Hg, Cd



(Schéma e)

M = Hg, Cd

Figure b :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



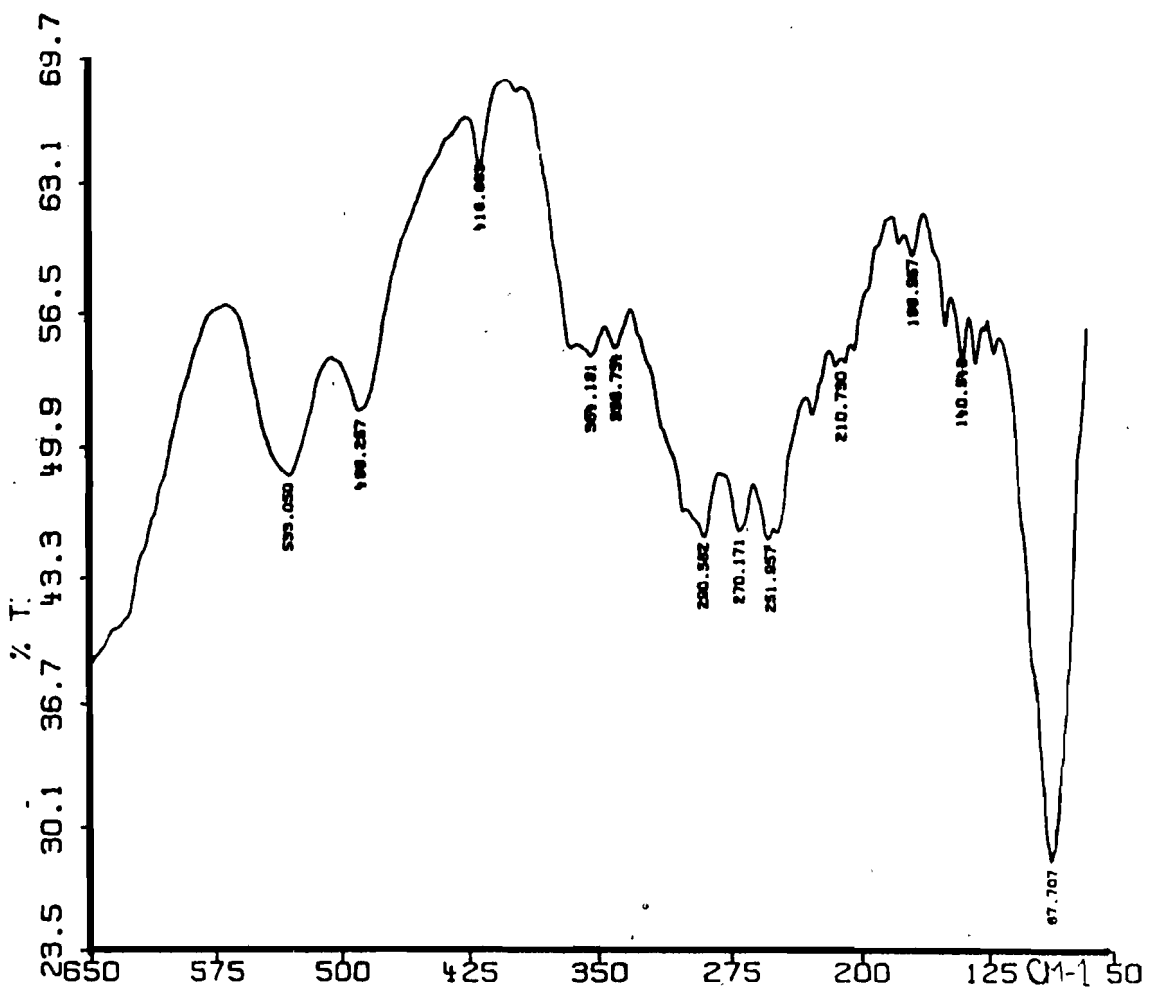
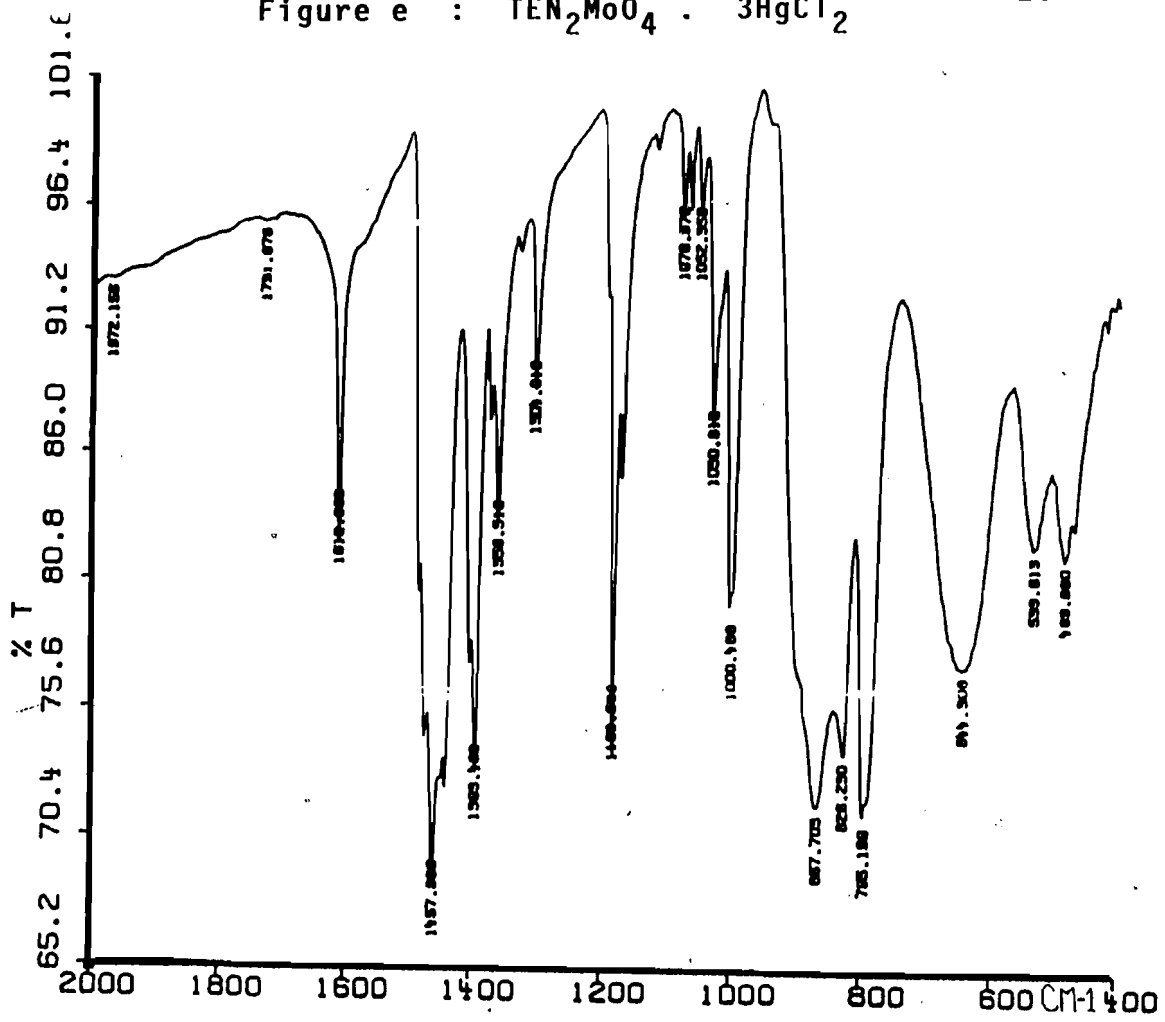
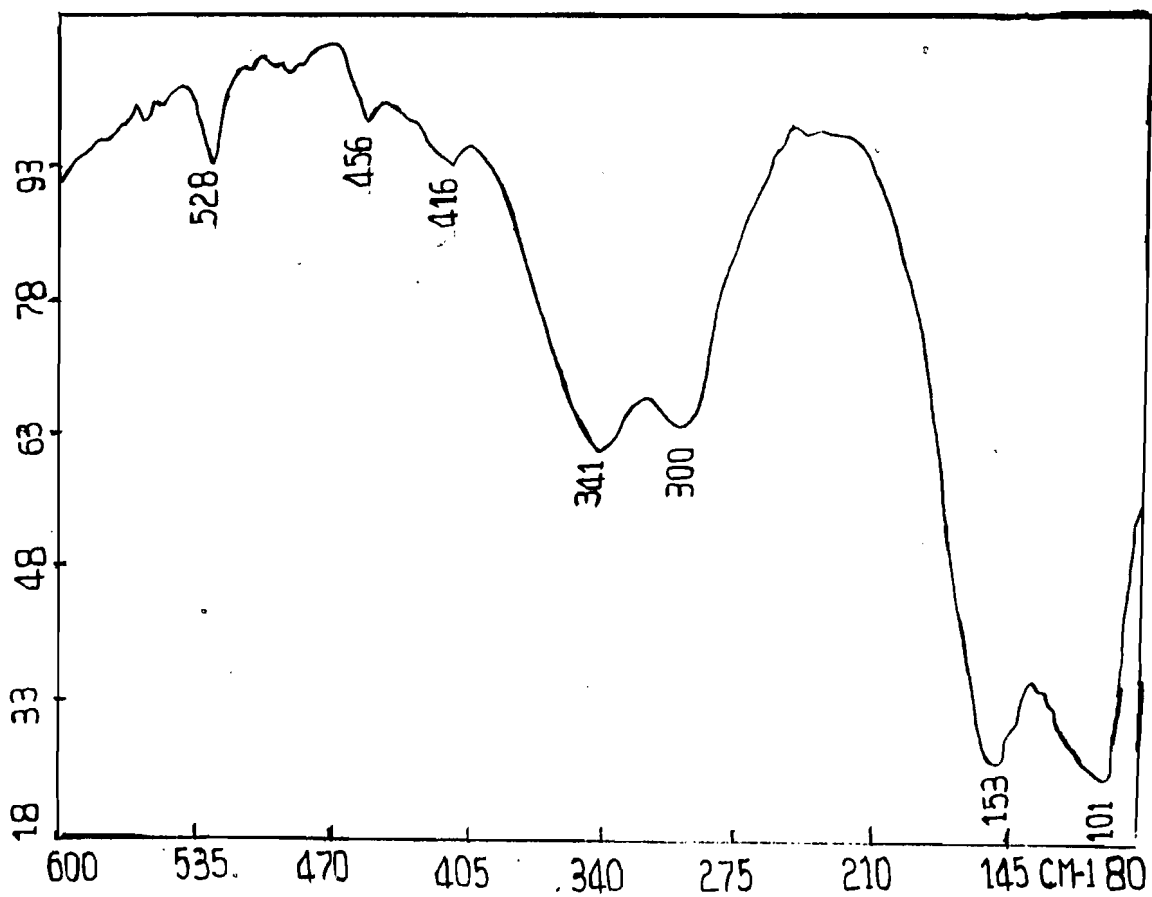
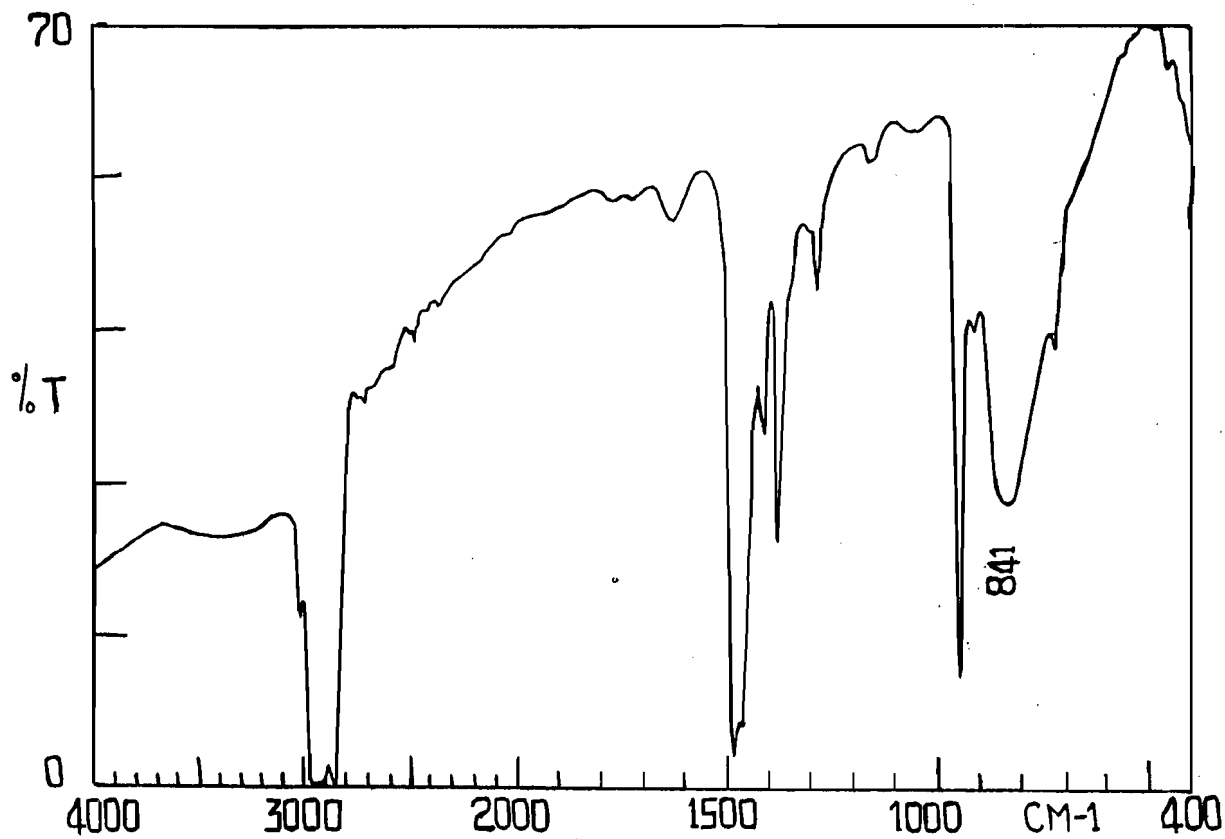
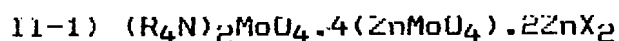


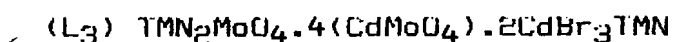
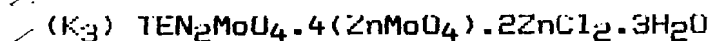
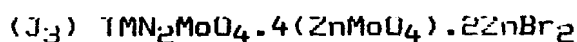
Figure g :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{CdBr}_2$



II - Complexes de substitution - d'addition avec les dihalogénures métalliques.



et



Sur les figures (j) (k) (l) nous avons reproduit les spectres infrarouge des complexes J<sub>3</sub>, K<sub>3</sub> et L<sub>3</sub> respectivement ; les attributions des bandes fondamentales sont sur le tableau (F).

Le chevauchement des bandes dans le domaine des vibrations de valence permet difficilement de faire la différence entre deux différents molybdates de symétrie Td avec effet de cristal et la présence simultanée d'un molybdate Td et d'un molybdate de symétrie C<sub>2v</sub> ; 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 Td nous pouvons proposer une structure infinie dans laquelle un molybdate central tétrachélatant est lié par chélation à

quatre ZnMoO<sub>4</sub> qui sont liés chacun à un ZnX<sub>2</sub> partagé (schéma a1). (Dans le cas du cadmium les deux molécules de TMNBr peuvent se lier directement aux atomes de cadmium liés au molybdate central par liaison dative simple ou par pont partagé entre deux centres métalliques).

-b) Dans l'hypothèse de la présence simultanée d'un molybdate de symétrie Td et d'un molybdate de symétrie C<sub>2v</sub>, nous proposons une structure discrète avec un molybdate tétrachélatant central lié à deux groupements CdMoO<sub>4</sub>CdBr<sub>3</sub>TMN et

à deux groupements  $\text{CdMoO}_4$  (schéma b1). (Dans le cas des composés du zinc on remplace les  $\text{CdBr}_3$  par des  $\text{ZnX}_2$ ).

Tableau F

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES $\text{cm}^{-1}$		
	$J_3$	$K_3$	$L_3$
Vibrations de valence de $\text{MoO}_4$	920 884 864 828 795 744	TF	962 m 792 m 738 m
$\sqrt{2}$	423 m	469 f	435 m
$\sqrt{4}$	360 ep 325 m	416 m	384 m 360 m 353 m 318 F
$\sqrt{M-O}$	296 m 238 m	329 ep	290 m 238 m
$\sqrt{M-X}$	206 m	274 F	177
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 ep = épaulement ; m = moyenne

( $J_3$ )  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnBr}_2$

( $K_3$ )  $\text{TEN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

( $L_3$ )  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdBr}_3\text{TMN}$

Figure j :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnBr}_2$

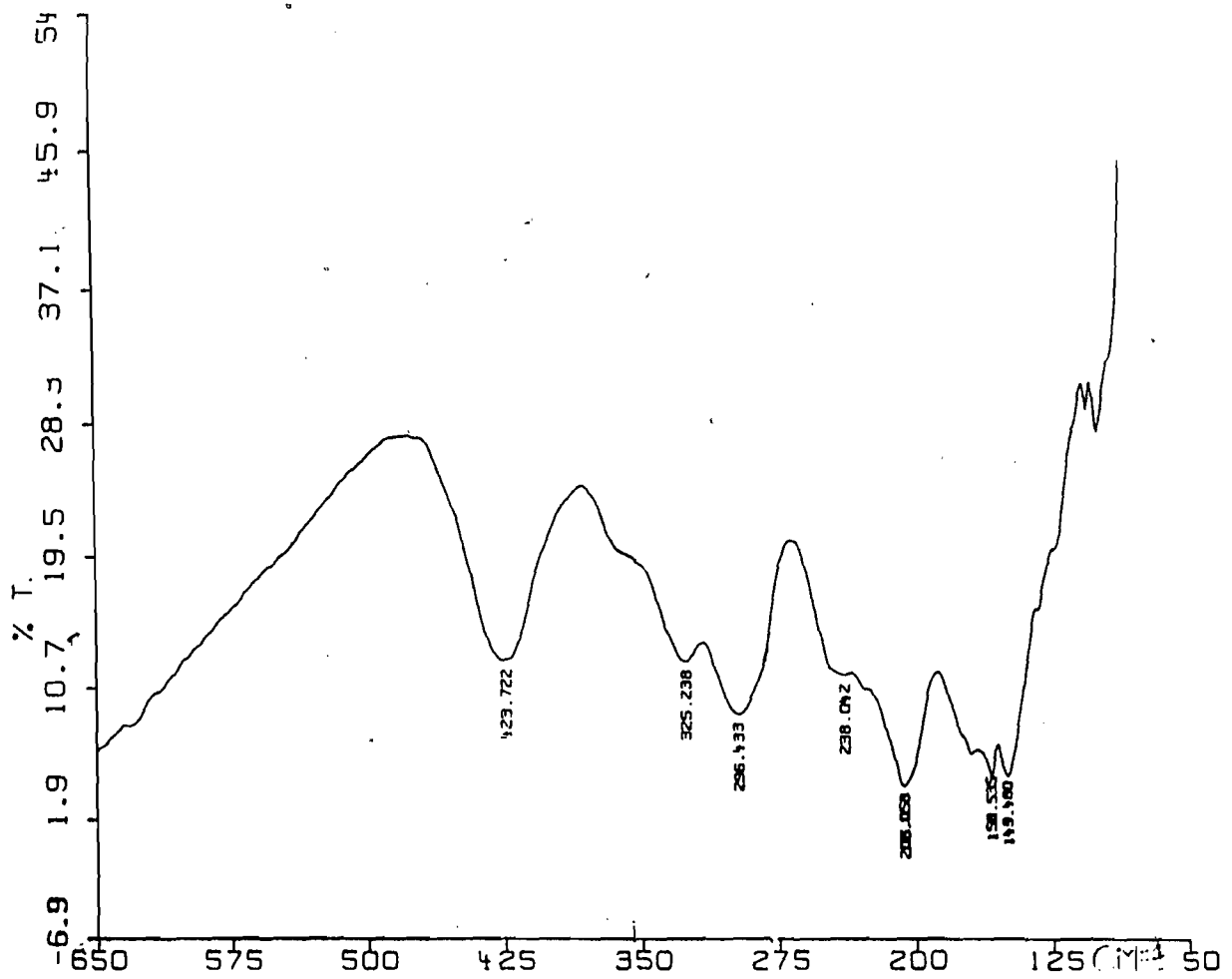
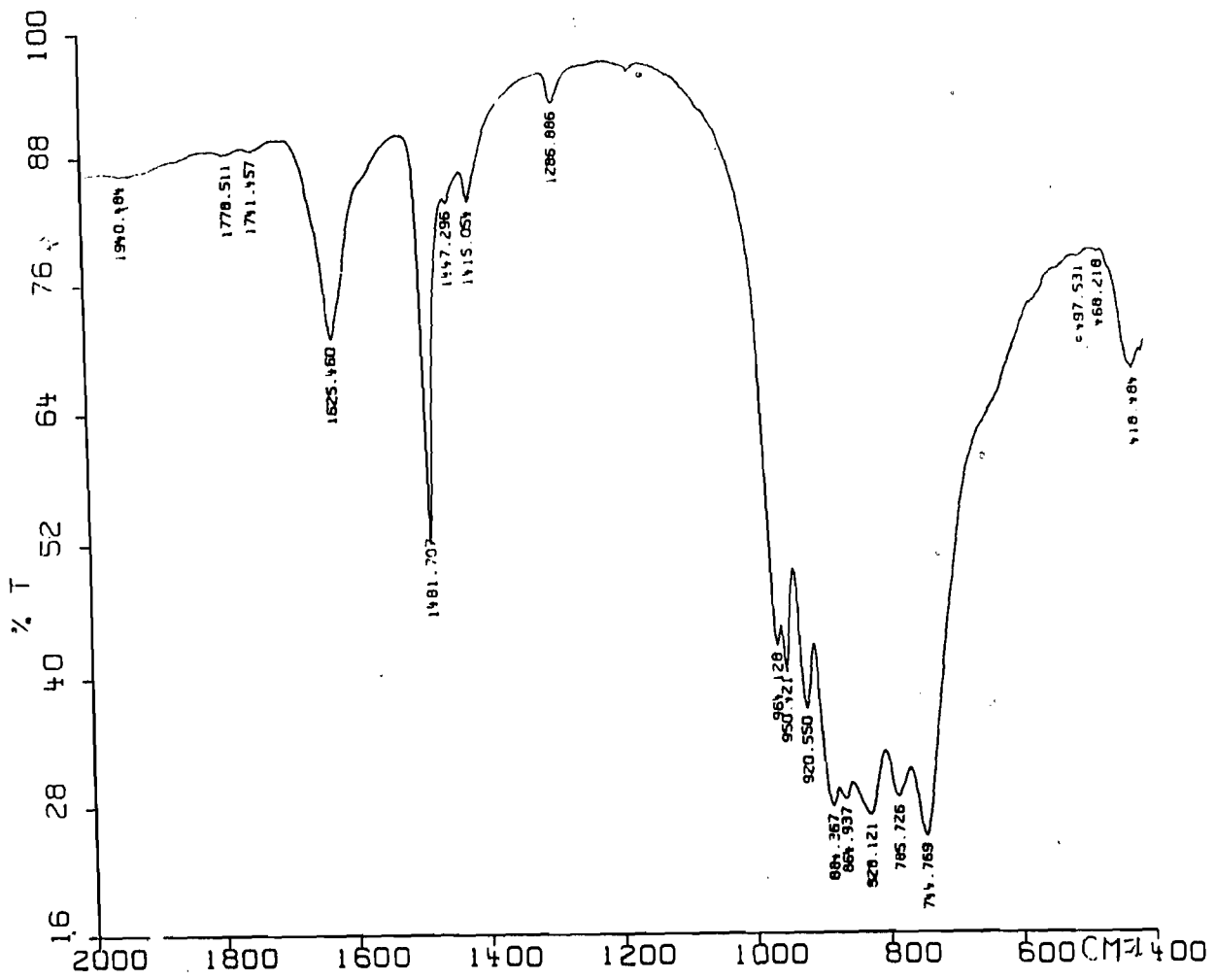


Figure k :  $TEN_2MoO_4 \cdot 4(ZnMoO_4) \cdot 2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$

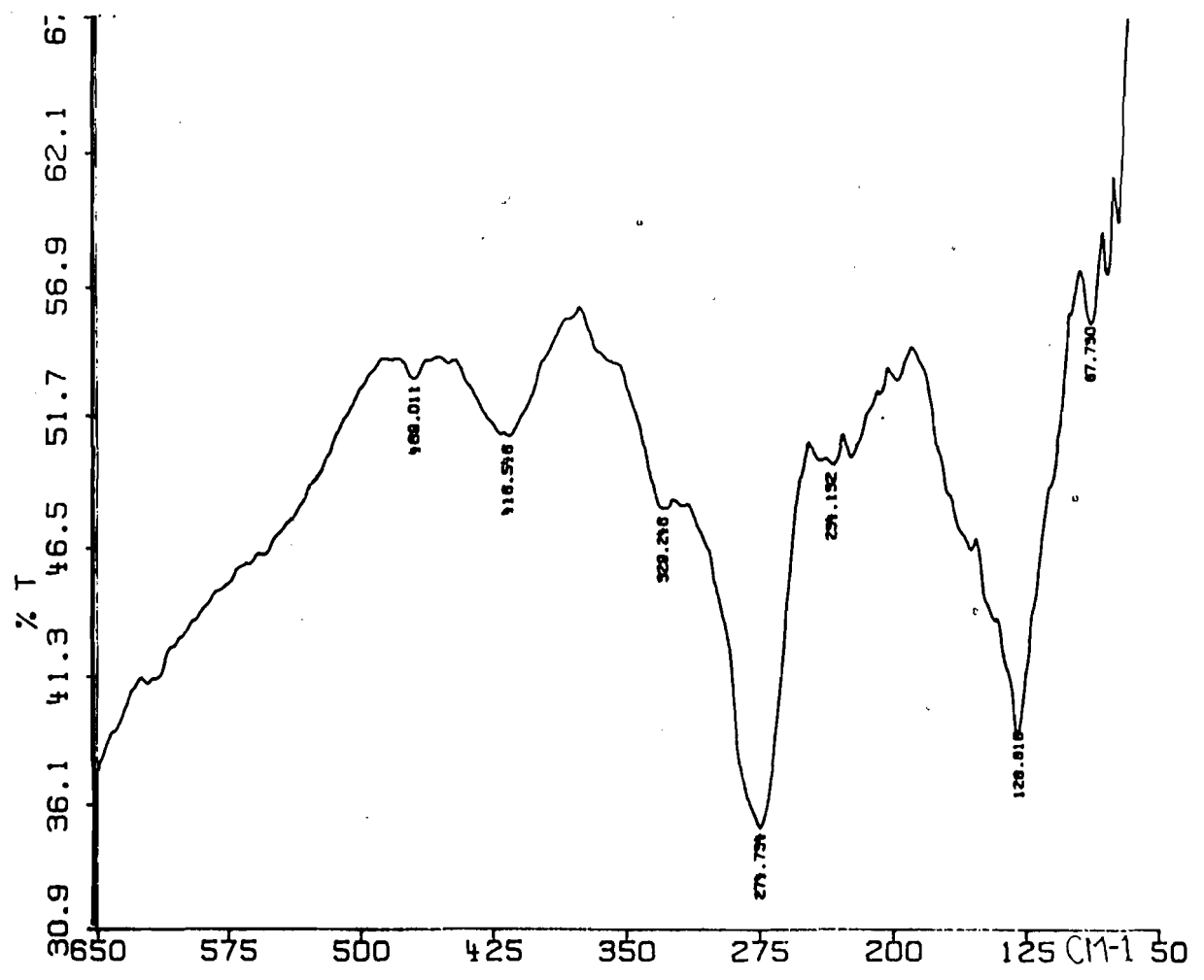
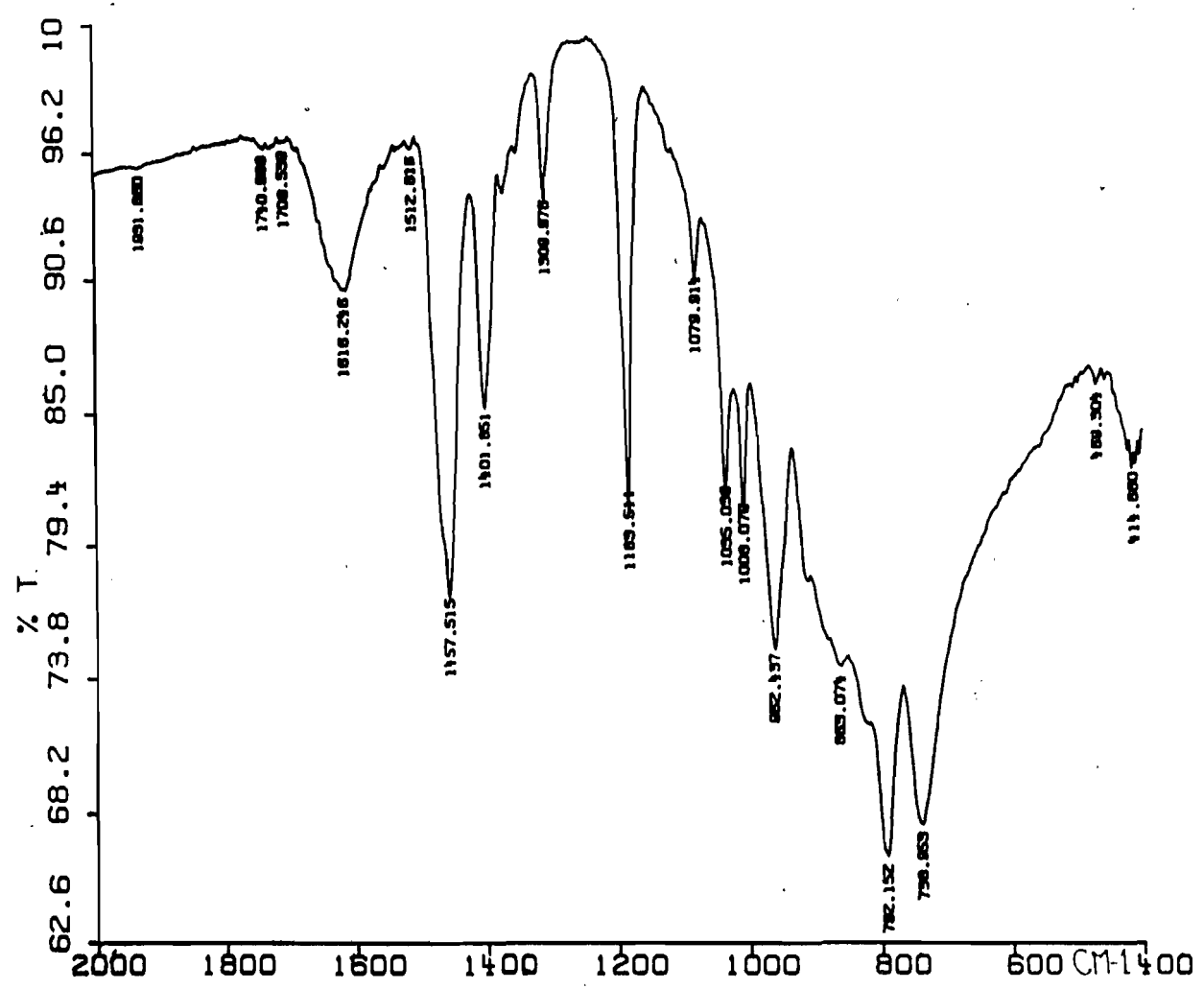
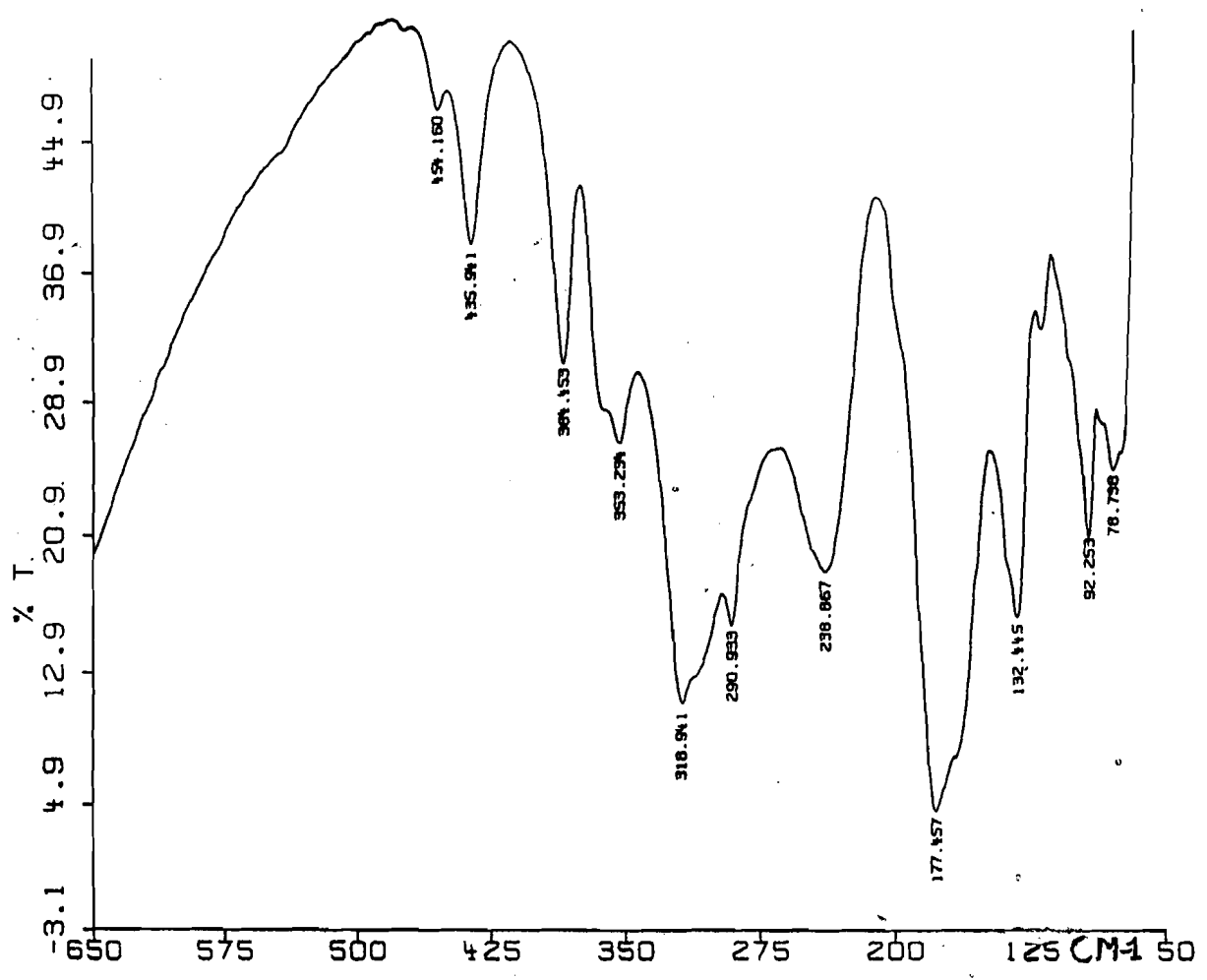
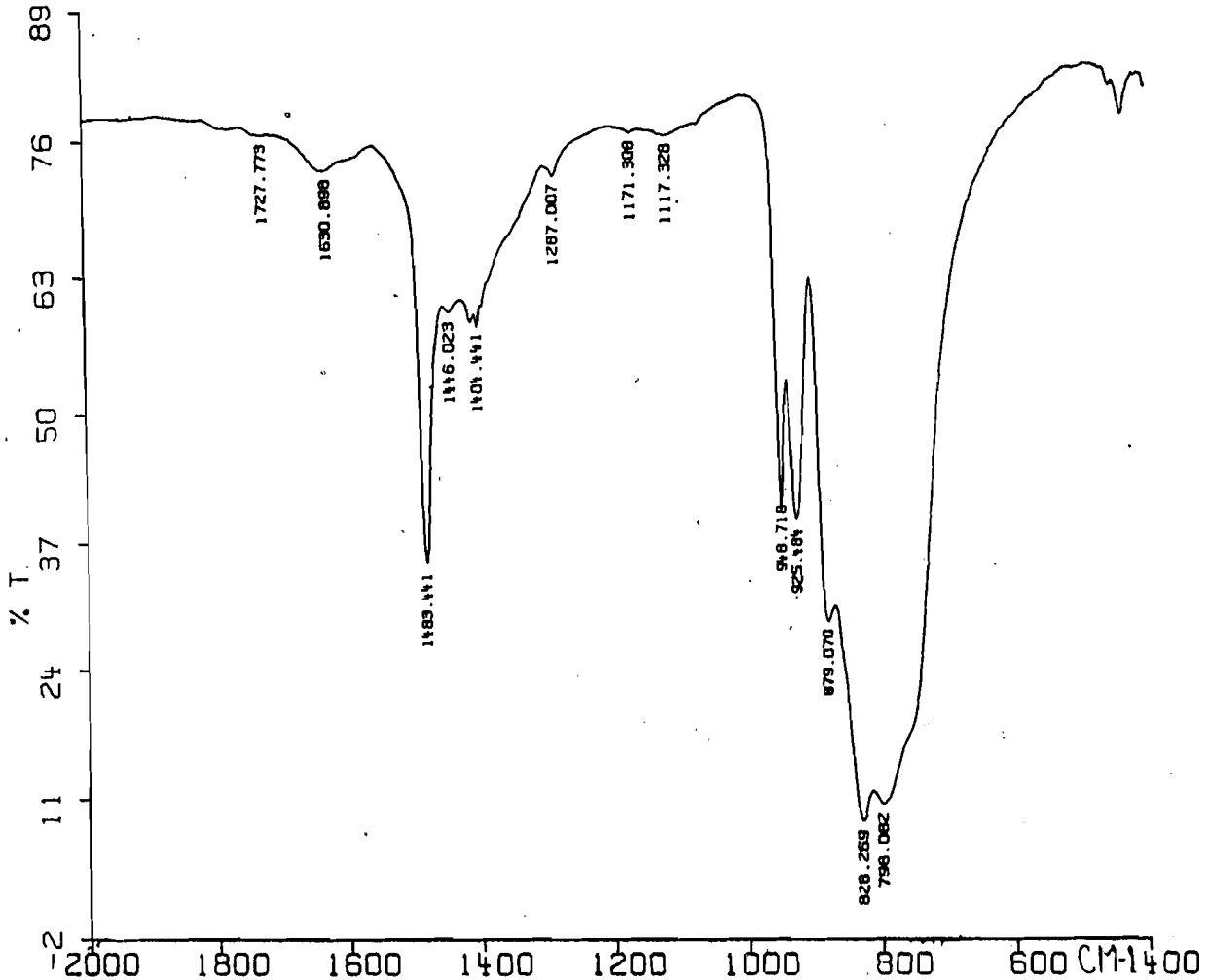
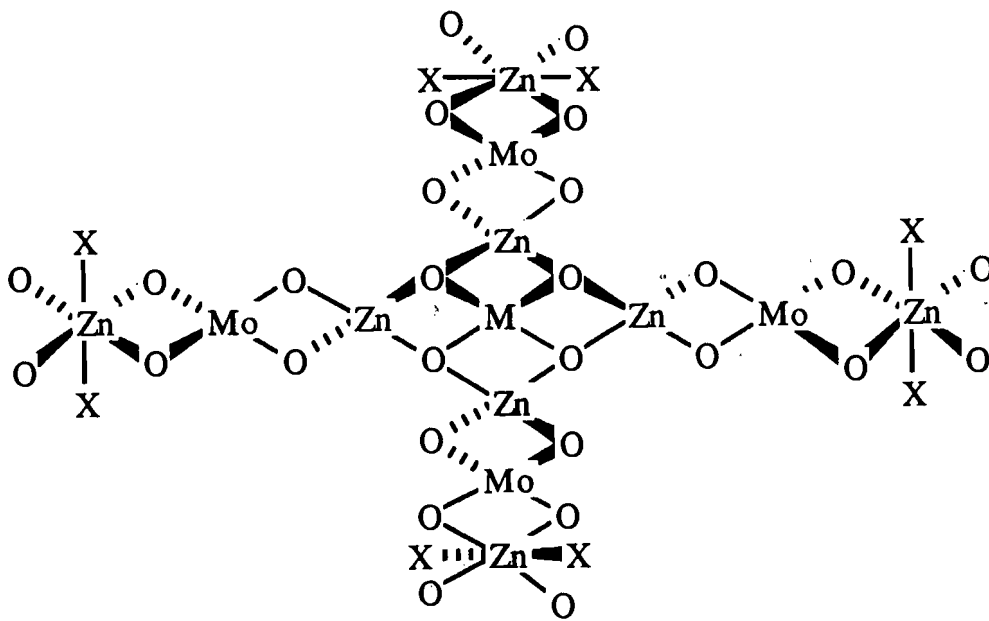




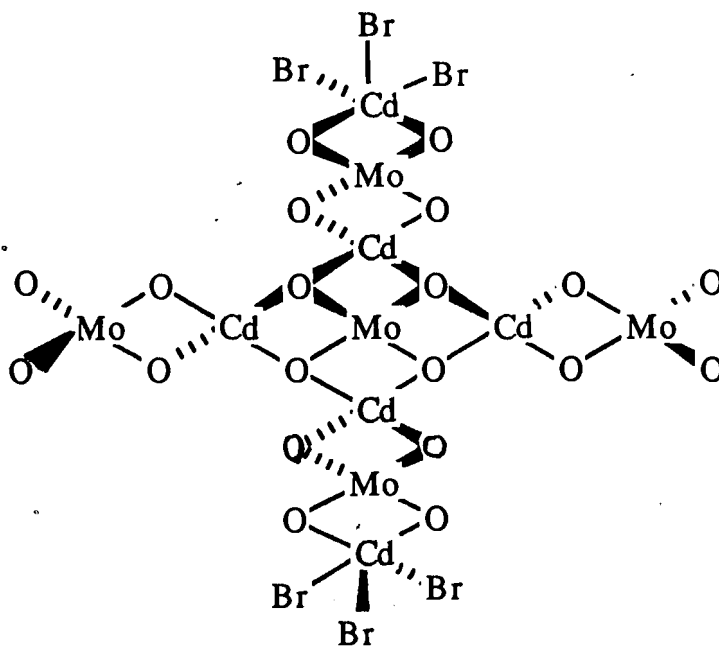
Figure 1 :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 4(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdBr}_3\text{TMN}$





(Schéma aI)

X = Cl, Br



(Schéma bI)

II-2)  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_4\text{Zn} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

L'apparition de  $\nu_1$  sous forme de trace, le non éclatement de  $\nu_3$  et l'absence de  $\nu_2$ , permettent de conclure à une symétrie  $T_d$  pour le molybdate. La structure proposée est une chaîne infinie avec des molybdates bichélatants (schéma aII).

Cependant rien n'empêche à priori de considérer le complexe comme  $\text{TMNMoO}_4\text{ZnCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la structure serait une chaîne infinie avec un molybdate bichélatant, l'environnement autour du zinc étant pyramidal à base carrée (schéma bII).

L'existence de deux bandes dues au Zn-O favorise la première structure.

II-3)  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 2\text{CdCl}_2$

Sur le tableau (G) sont reportées les attributions des bandes fondamentales (du spectre infrarouge (figure n)) de ce complexe ainsi que la symétrie de l'anion.

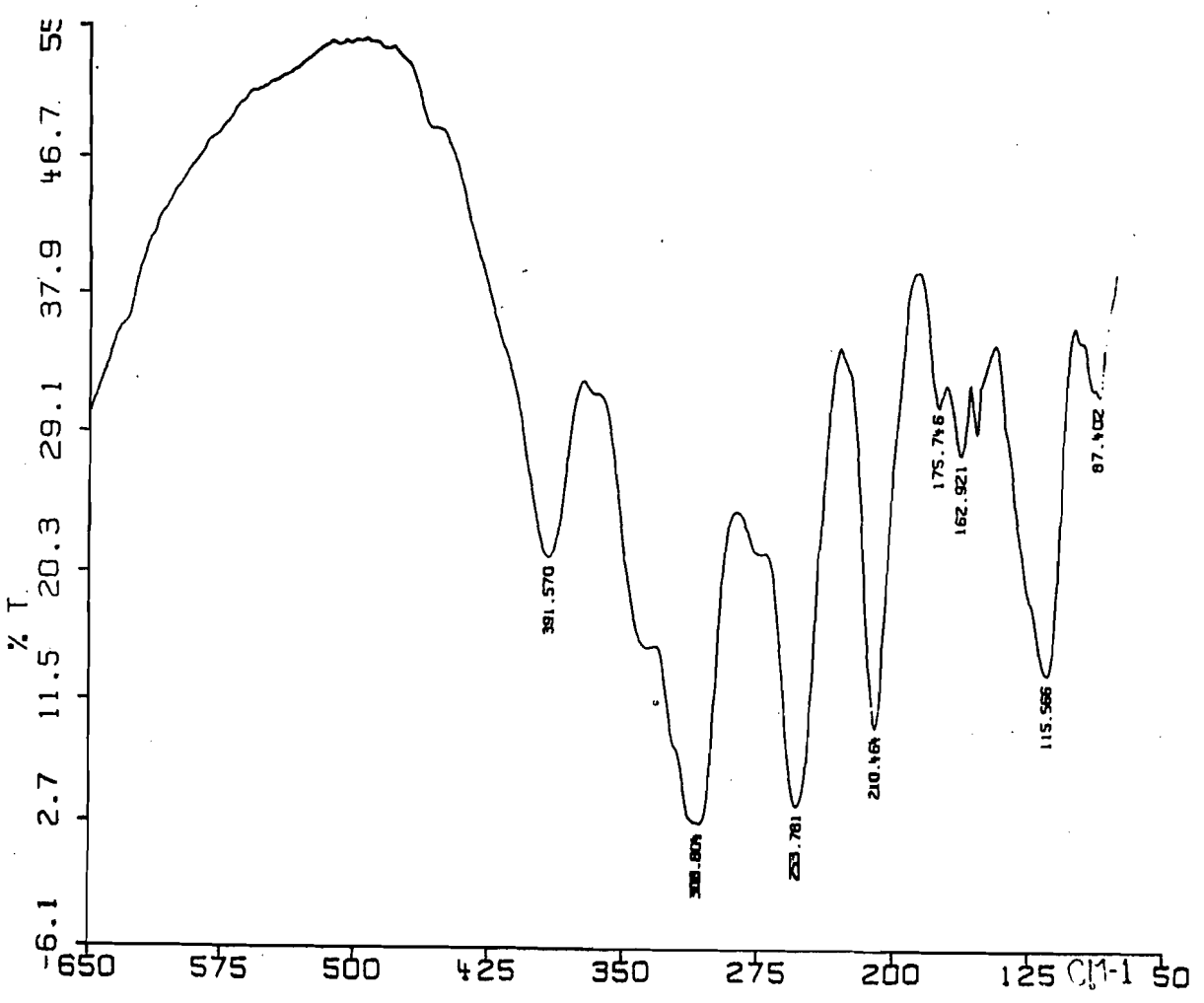
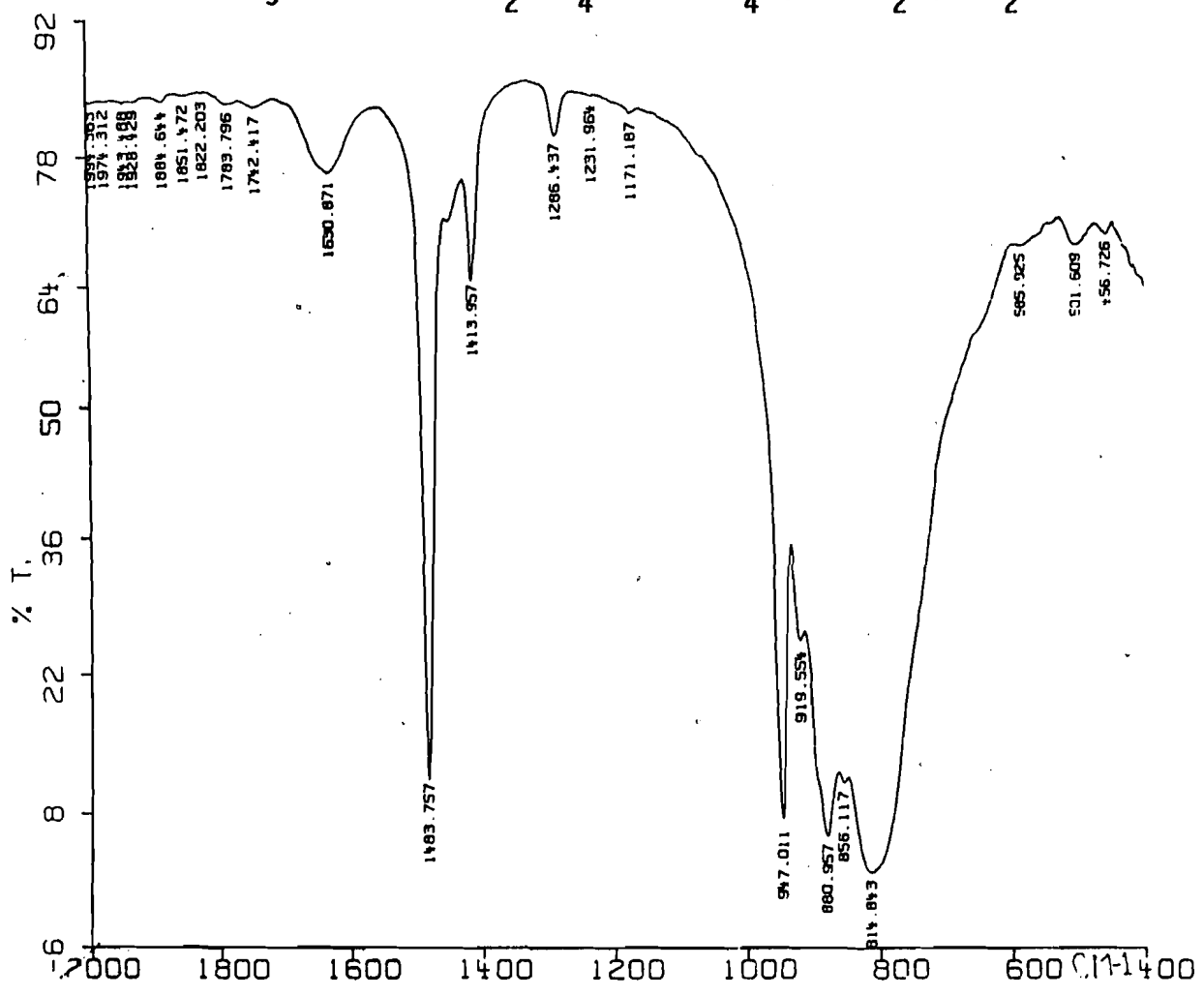
La non apparition de  $\nu_1$  et  $\nu_2$  le non éclatement de  $\nu_3$  permettent de conclure à un molybdate de symétrie  $T_d$ .

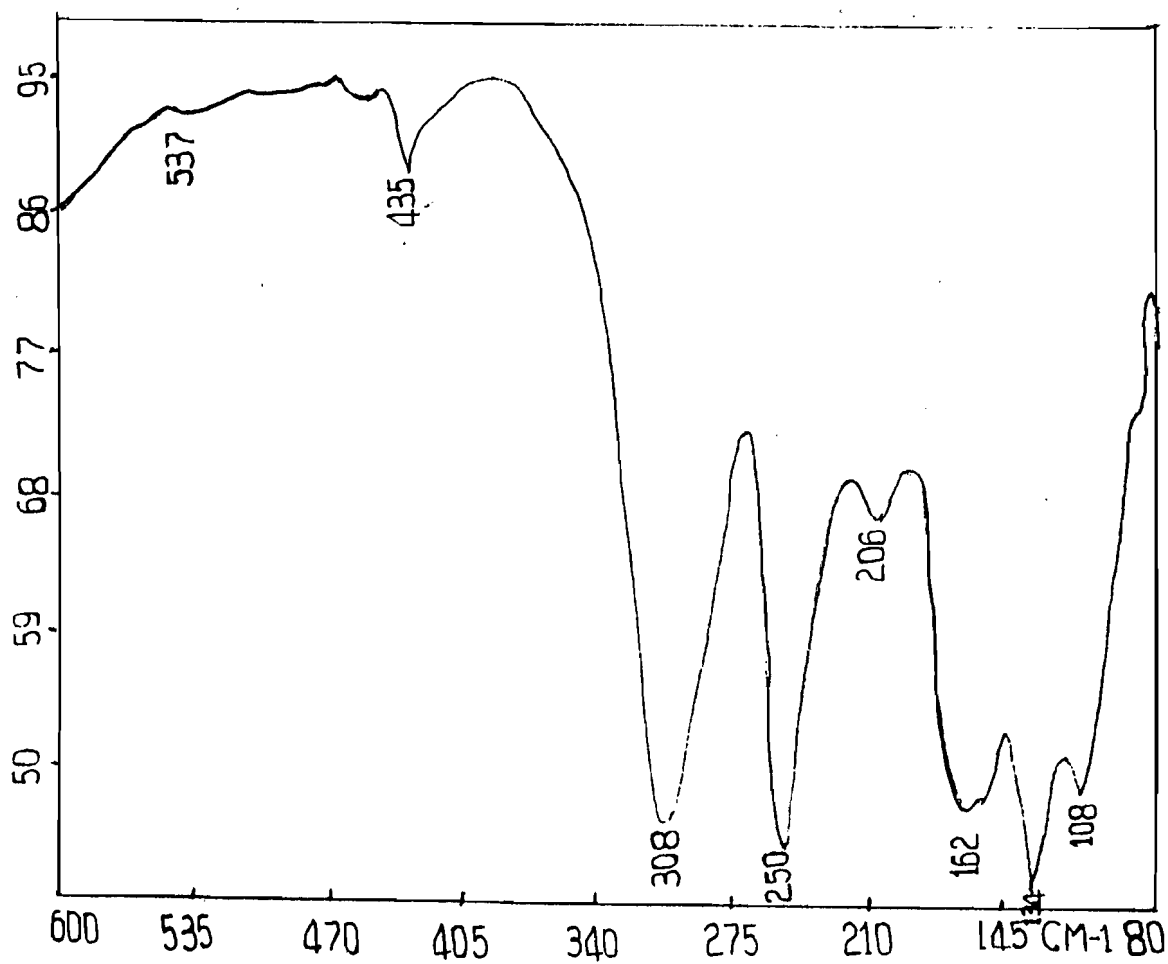
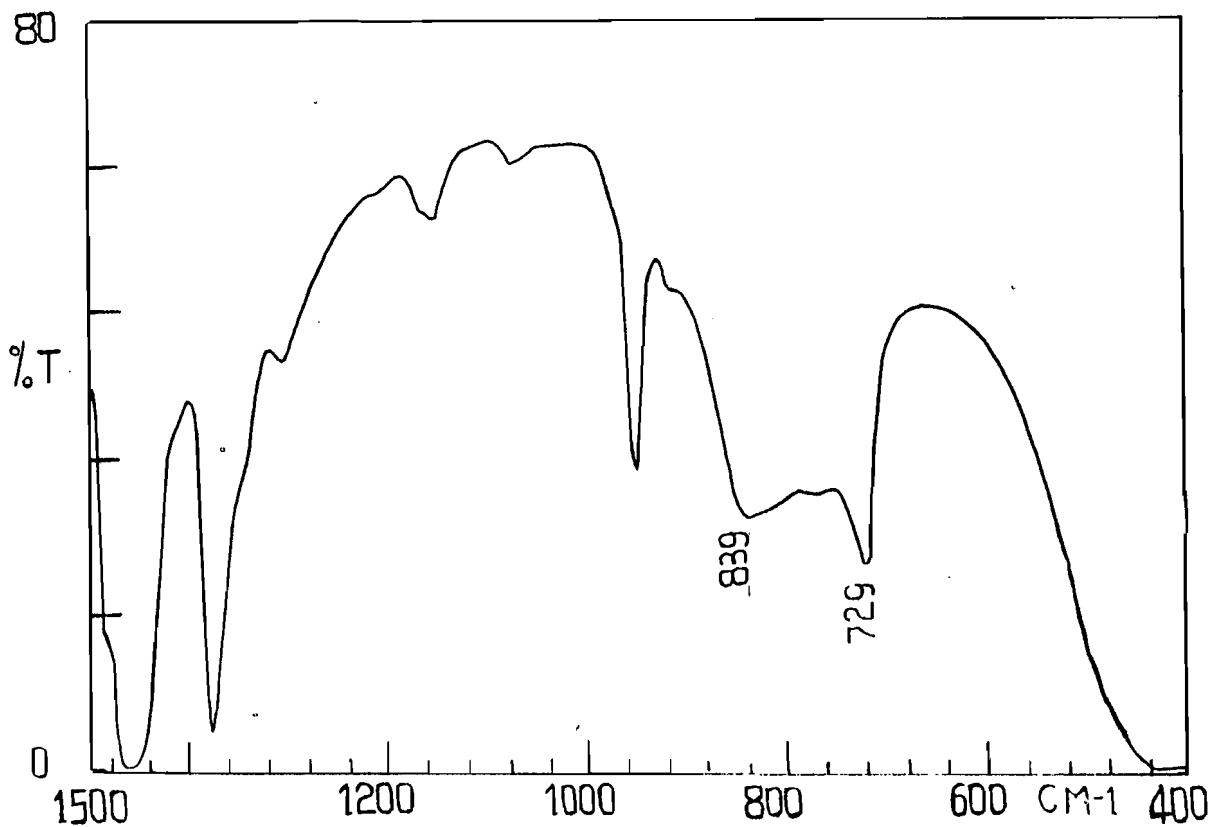
Le très faible éclatement des vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$ , serait dû à un effet de cristal.

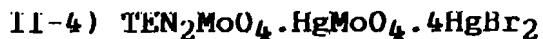
Le spectre RMN du solide de ce complexe est reporté sur la figure (n'). Il confirme les deux types de Cd à différent environnement dans le rapport 2 : 1 (rapport des aires).

La structure dérivant des données spectroscopiques est discrète avec des molybdates bichélatants, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (schéma aIII). DIASSE-SARR (17) a trouvé ce type de coordination dans le complexe  $\text{TMN}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot 2\text{CdBr}_2$ .

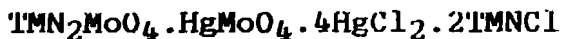
Figure m :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{ZnMoO}_4 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$







et



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

L'apparition de  $\nu_1$  à  $907\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande faible et le non éclatement de  $\nu_3$ , permettent de conclure à un groupe ponctuel  $Td$  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 aIV); alors que dans le cas du complexe bromé, le Hg central est tétraédrique (schéma bIV). (L'approche des chlorures étant sûrement plus aisée que celle des bromures).



Sur le tableau (G) nous avons reporté les attributions des principales bandes de ce complexe. La figure (p) représente son spectre infrarouge.

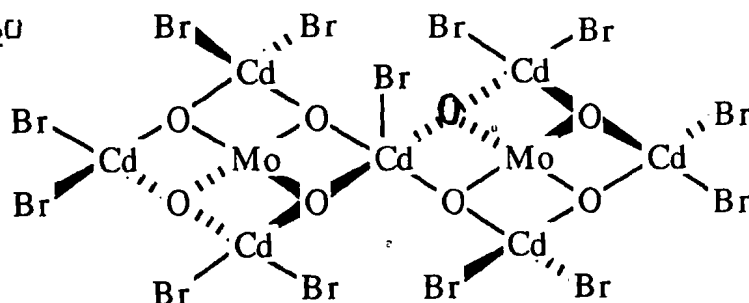
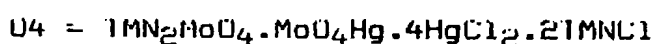
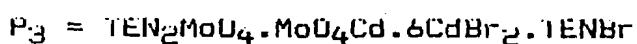
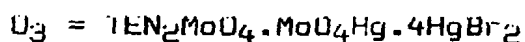
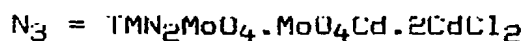
$\nu_1$  est absente, tandis que  $\nu_3$  n'éclate pas.  $\nu_2$  apparaît à  $470\text{ cm}^{-1}$  (faible) et  $\nu_4$  à  $348\text{ cm}^{-1}$  : le molybdate est de symétrie  $Td$ . Les deux bandes localisées à  $306\text{ cm}^{-1}$  et à  $236\text{ cm}^{-1}$ , attribuées à  $\nu_{Cd-O}$  prouvent l'existence de deux types de coordination Cd-O.

La structure proposée est discrète avec un Cd central pentacoordiné (schéma aV) ( ou hexacoordiné si le bromure est pontant ).

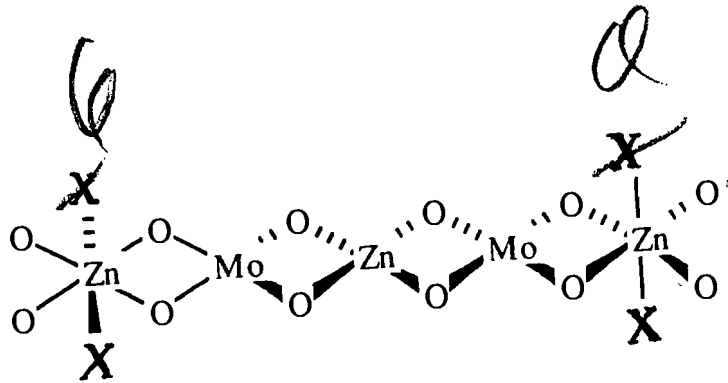
Tableau G

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )				
	M <sub>3</sub>	N <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	P <sub>3</sub>	U <sub>4</sub>
√ <sub>1</sub>	919 Tf	-	907 f	-	-
√ <sub>3</sub>	880 F 856 ep 814 m	837 F 729	831 F	784 Tf	806 F
√ <sub>2</sub>	-	-	559 m	470 Tf	-
√ <sub>4</sub>	391 m	435 f	498 m 463 m 373 m	348 ep	450 m
√M-O	316 ep 308 F	308 F	332 m 313 m	306 m 296 m	320 ep
√M-X	253 F	250 F	272 F	181 F	270 F
Symétrie de l'anion	Td	Td	Td	Td	Td

Tf = très forte ; Tf = très faible ; f = faible ; Forte ;  
m = moyenne ; ep = épaulement

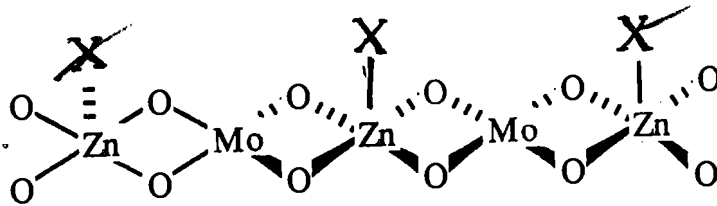


(Schéma aV)



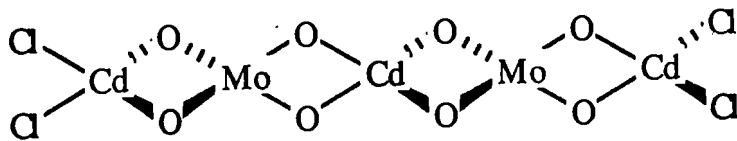
(Schéma aII)

~~X = Cl, Br~~



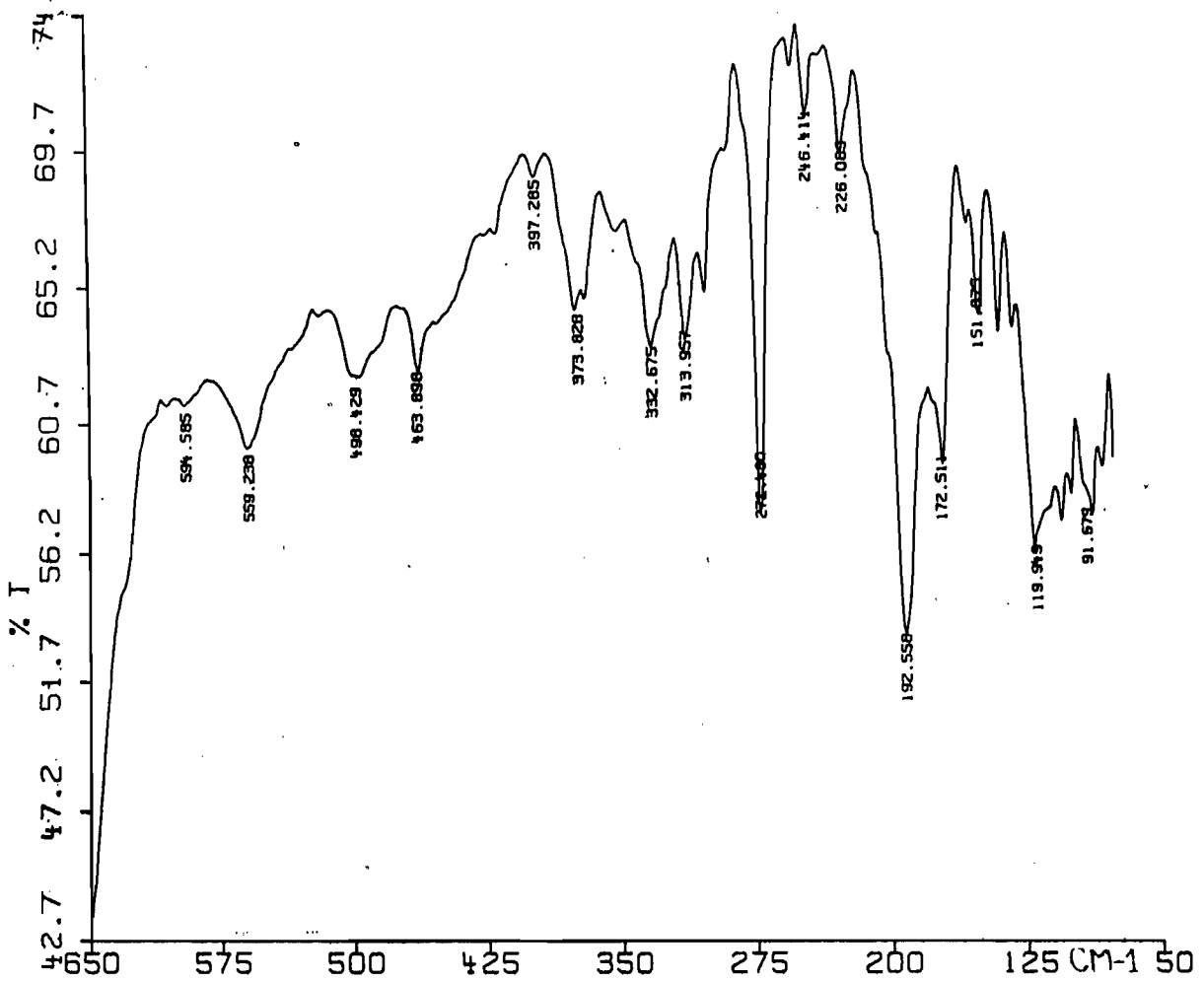
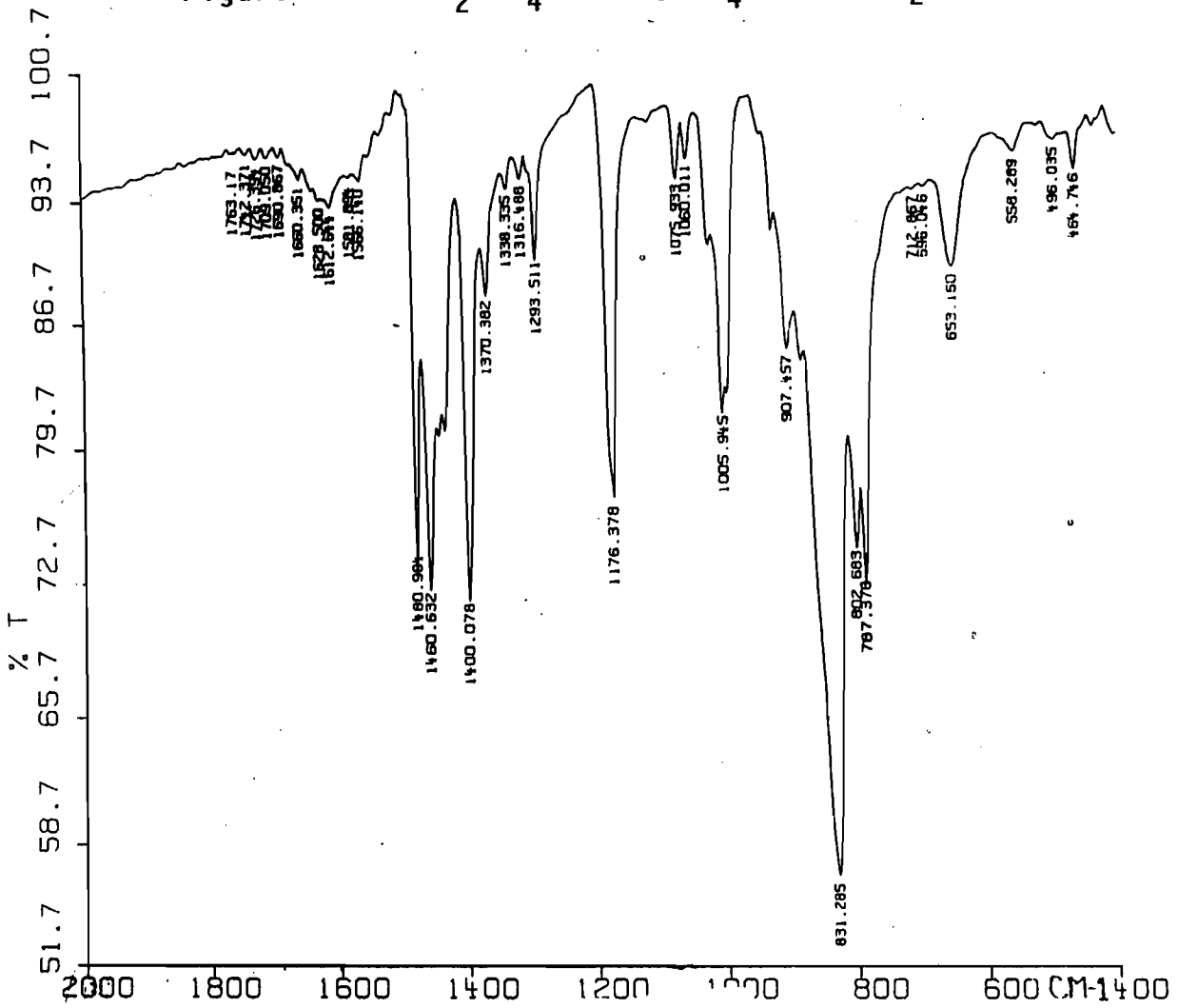
(Schéma bII)

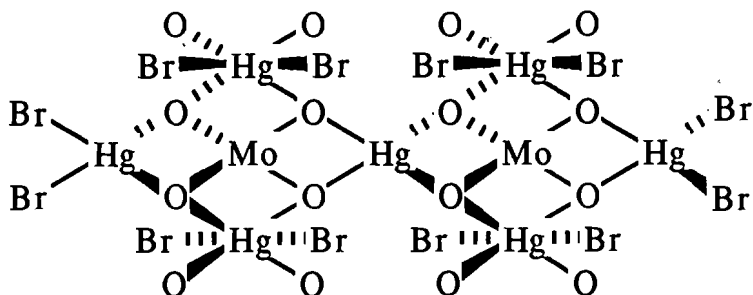
~~X = Cl, Br~~



(Schéma aIII)







(Schéma bIV)

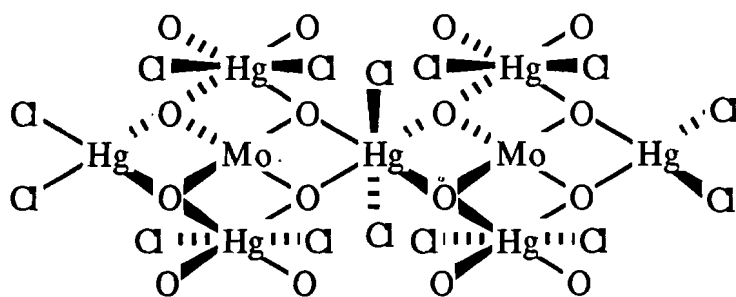
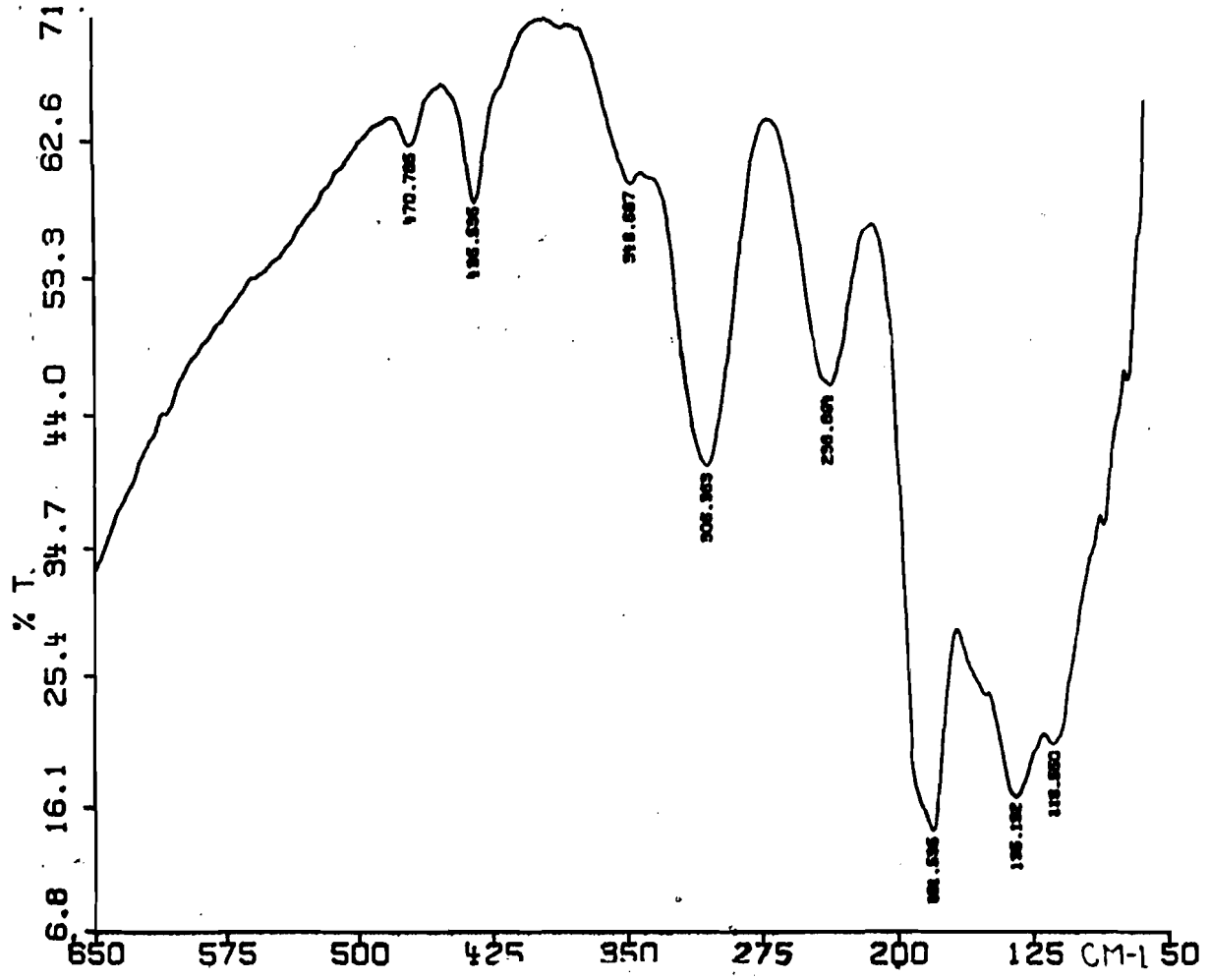
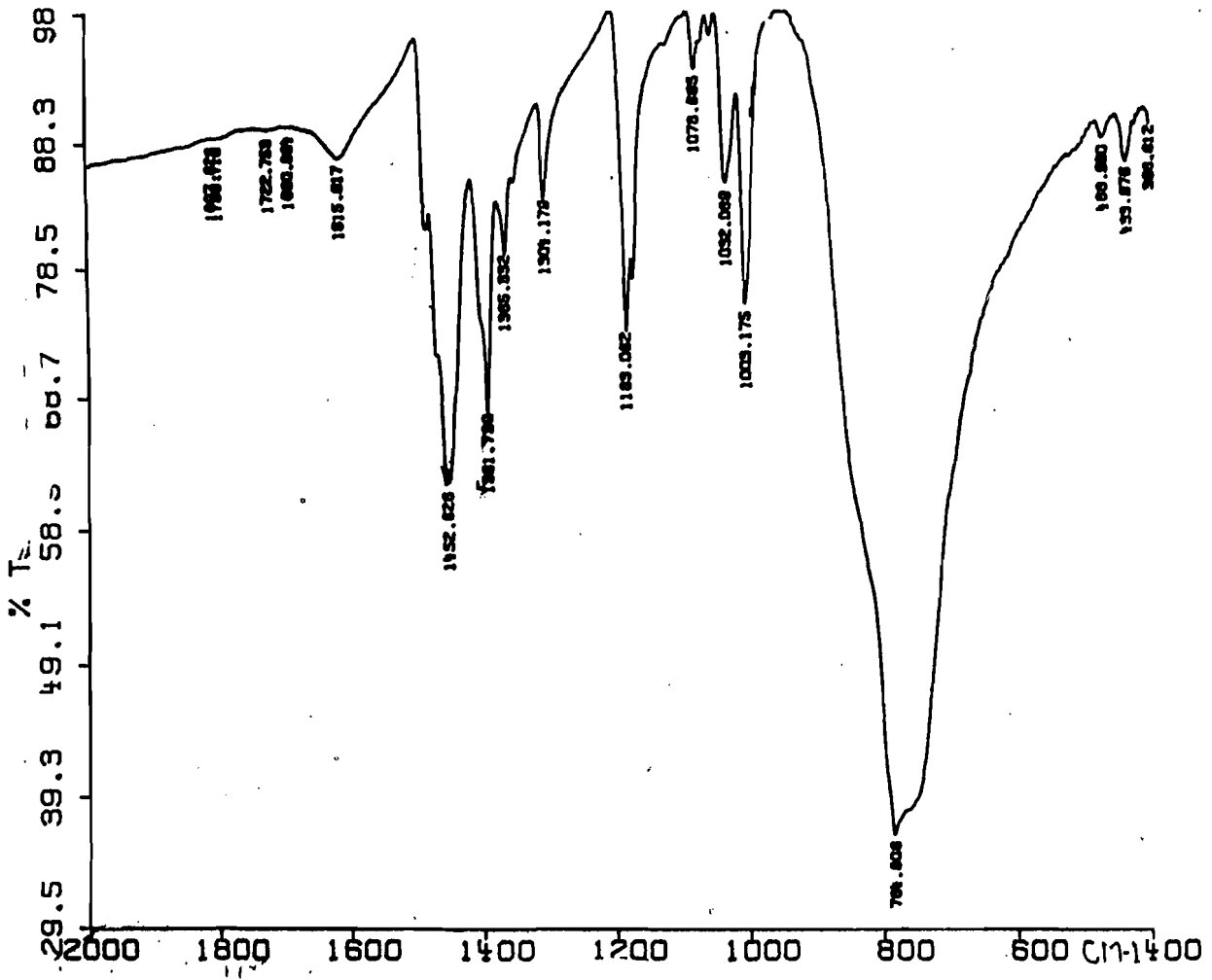


Schéma aIV)

Figure p :  $TEN_2MoO_4 \cdot CdMoO_4 \cdot 6CdBr_2 \cdot TMNBr$

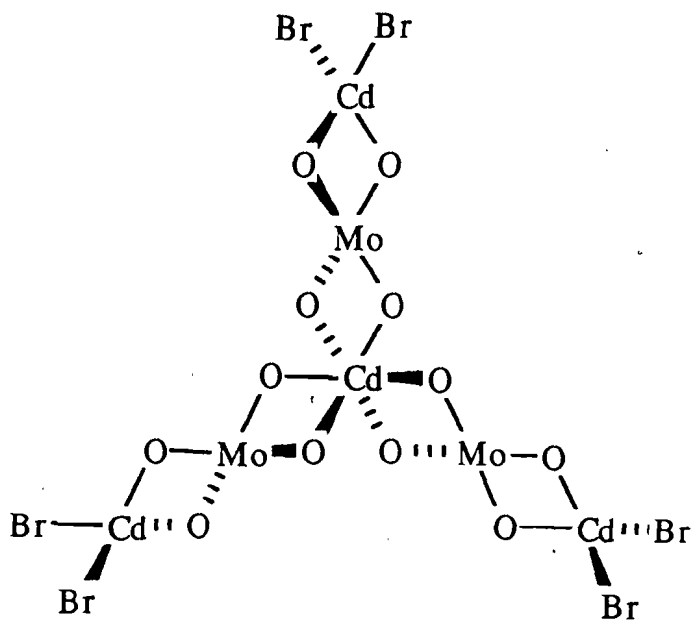


II-6)  $2\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 3\text{CdBr}_2$

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

L'absence de la vibration de valence symétrique  $\nu_1$  et le non éclatement de  $\nu_3$  permettent de conclure à un groupe ponctuel  $T_d$  pour le molybdate. La vibration de valence antisymétrique  $\nu_4$  apparaît à  $306\text{ cm}^{-1}$ . Partant de ces données spectrales, nous proposons, une structure discrète avec des molybdates bichélatants et le Cd central étant hexacoordiné (schéma aVI).

(Schéma aVI)



II-7)  $\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot 3(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdCl}_3\text{TMN}$

Sur la figure (r) nous avons reporté le spectre infrarouge de ce complexe et les attributions des bandes fondamentales sur le tableau (H).

$\nu_1$  apparaît sous forme de trace. L'absence de  $\nu_2$  et le non éclatement de  $\nu_3$ , permettent de conclure à un molybdate de symétrie  $T_d$ .

Les deux bandes à  $240$  et  $205\text{ cm}^{-1}$  sont dues respectivement à  $\nu_{\text{Cd-O}}$  et  $\nu_{\text{Cd-Cl}}$ . Nous proposons une structure discrète avec un molybdate bichélatant (schéma aVII).

Tableau H

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )	
	G <sub>g</sub>	R <sub>g</sub>
√ <sub>1</sub>	-	960 tf
√ <sub>3</sub>	821 TF	844 TF
√ <sub>2</sub>	436 f	-
√ <sub>4</sub>	306 TF	310 F
√Cd-o	240 m	240 ep
√Cd-X	176 TF	205 F
Symétrie de l'anion	Td	Td

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

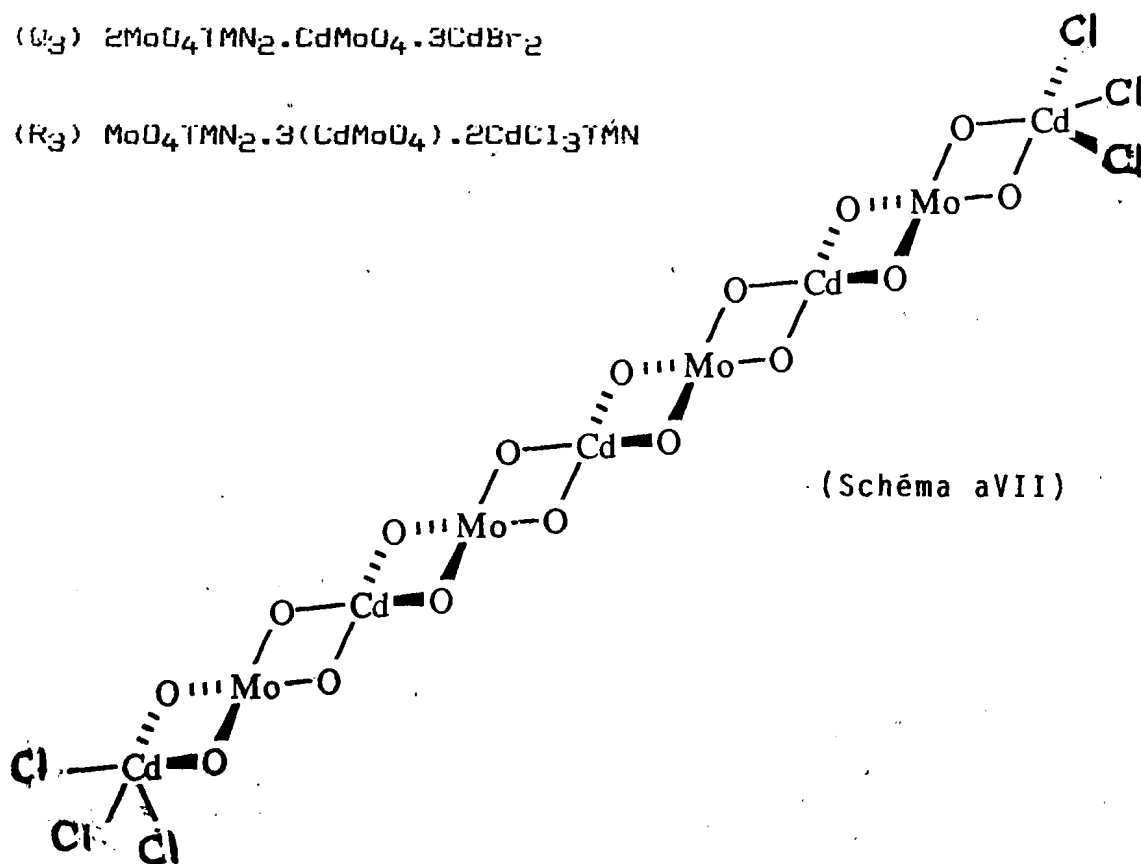
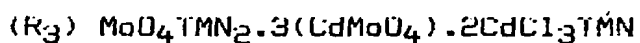
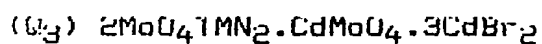


Figure q :  $2\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{CdMoO}_4 \cdot 3\text{CdBr}_2$

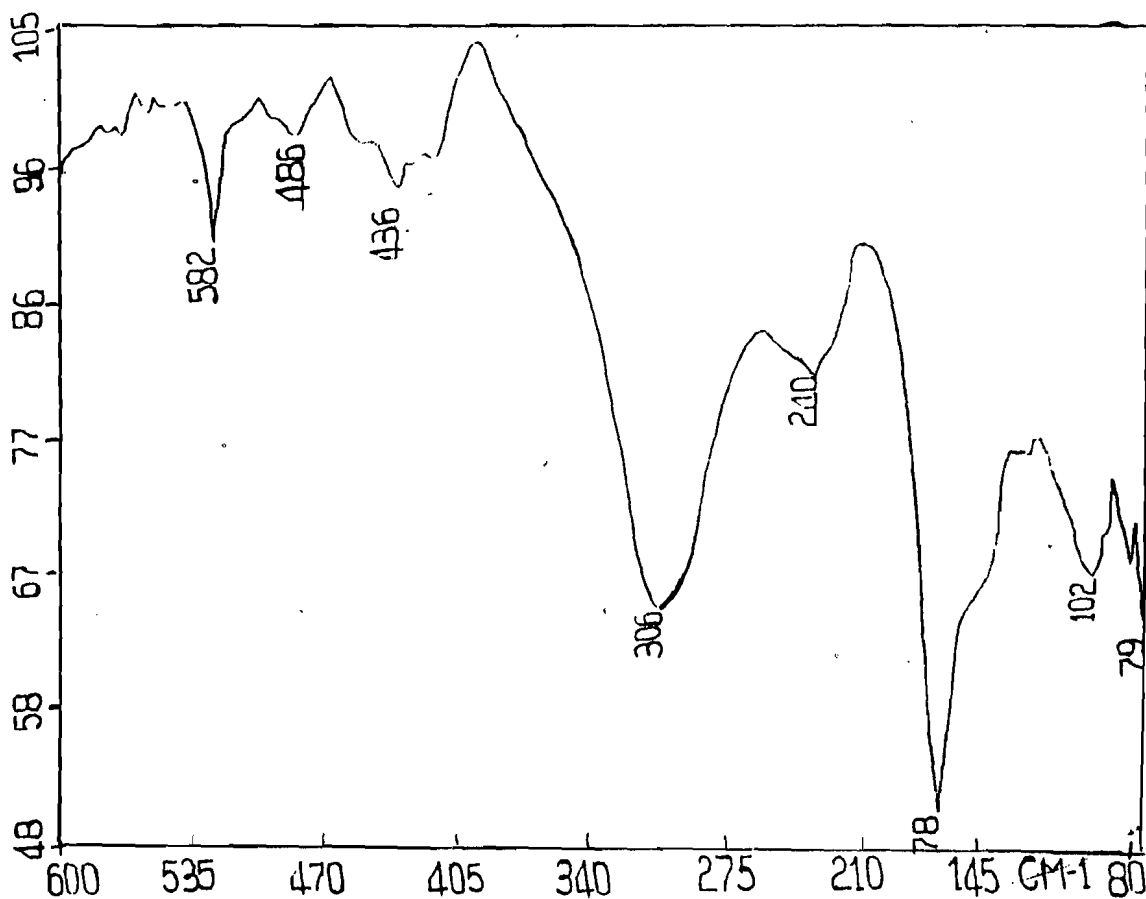
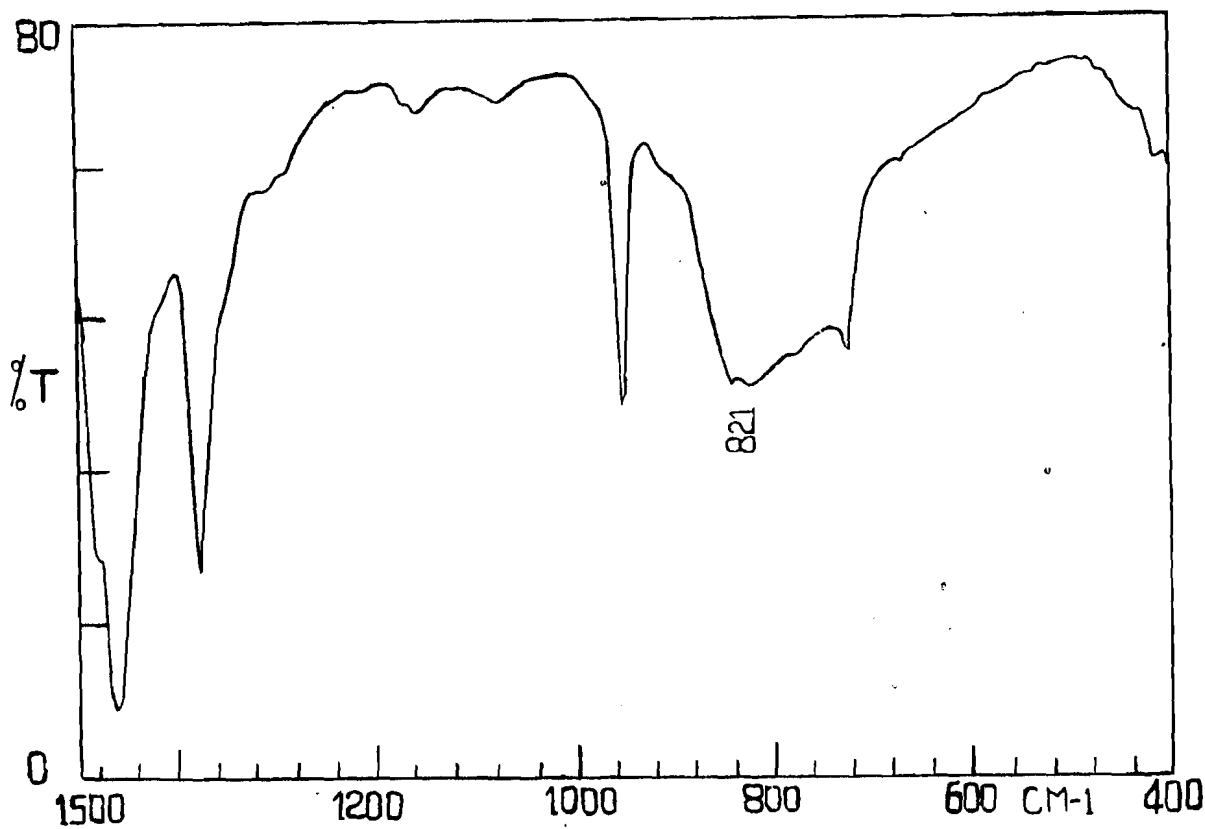
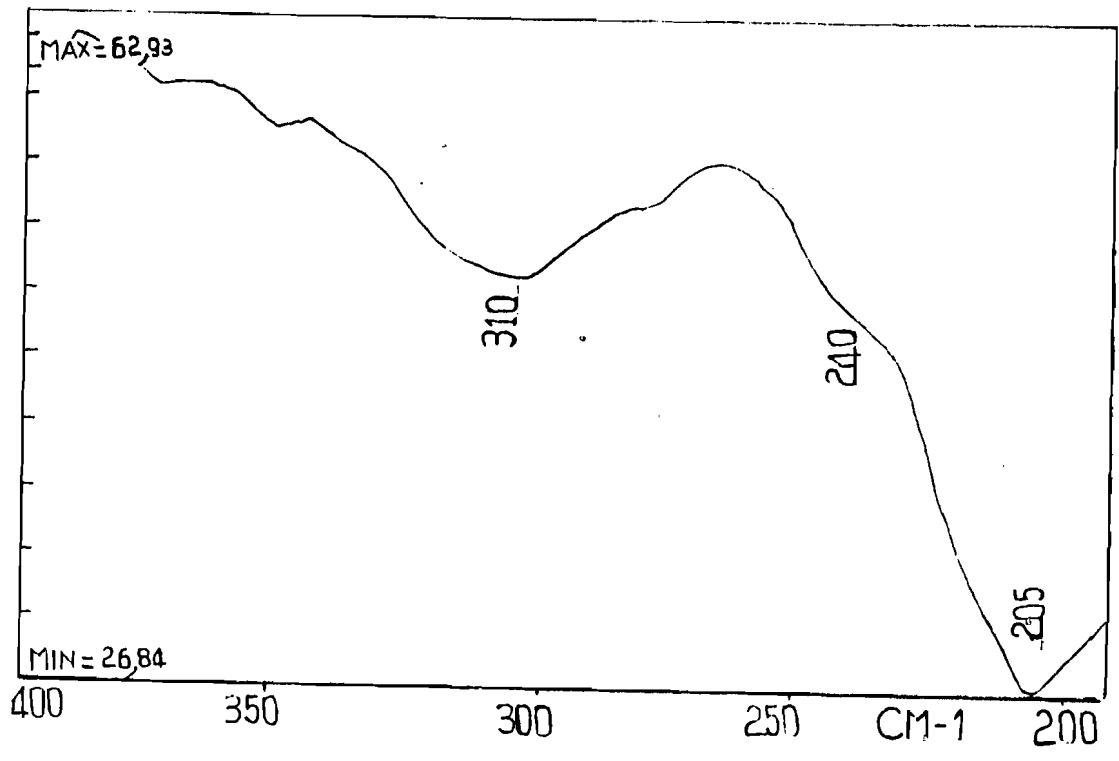
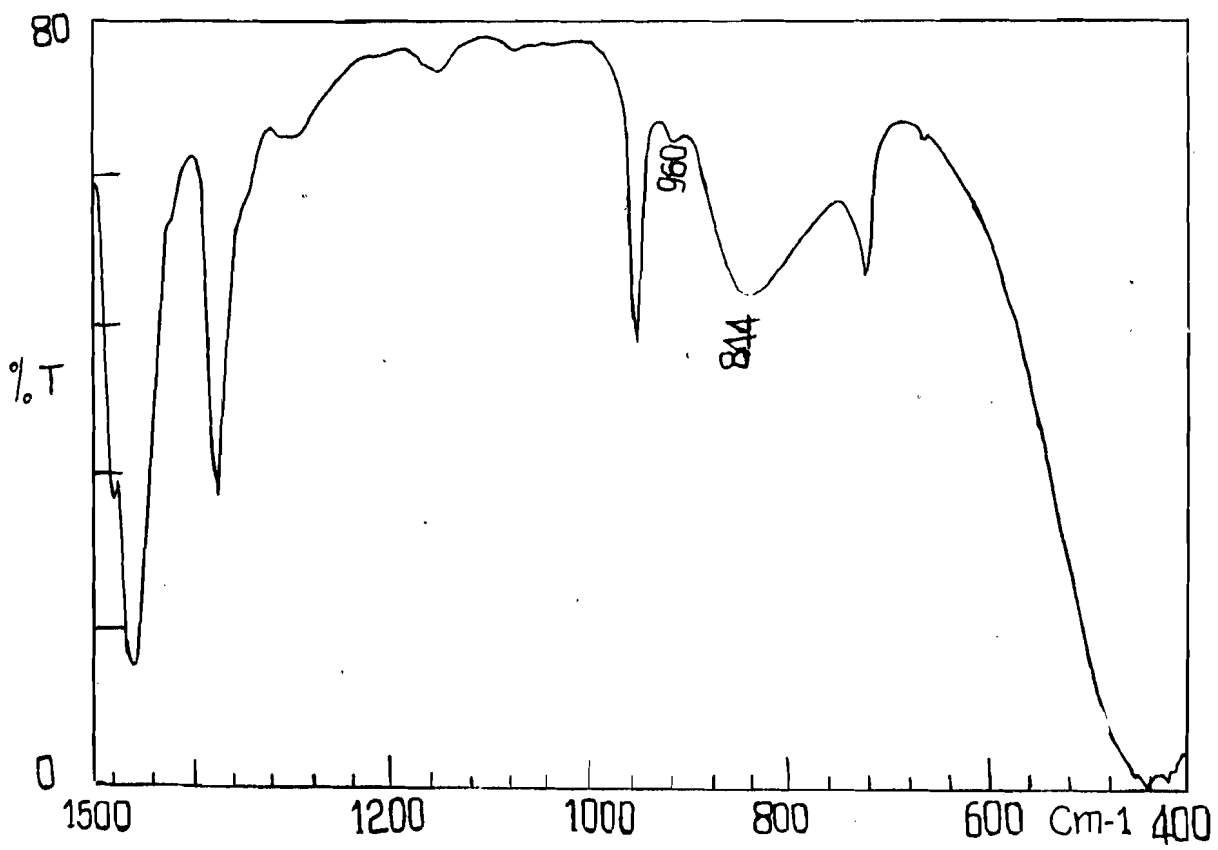


Figure r :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 3(\text{CdMoO}_4) \cdot 2\text{CdCl}_3\text{TMN}$



11-8)  $3\text{TmN}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{ZnMoO}_4 \cdot 4\text{ZnBr}_2$

Sur la figure (t) nous avons reproduit le spectre infrarouge du complexe ci-dessus et sur le tableau (I), les attributions des bandes fondamentales.

Le très faible éclatement de  $\nu_4$  et l'absence de  $\nu_1$ , permettent de considérer l'éclatement de  $\nu_3$  comme étant dû à un effet de cristal et conclure à un molybdate de symétrie Td. Partant de ces données spectrales nous proposons :

- une structure discrète avec des molybdates bichélatants et un Zn central tétraédrique (schéma aVIII).
- une structure discrète avec des molybdates bichélatants, le Zn étant octacoordiné (schéma bVIII). DIASSE a trouvé le même type de coordination dans le complexe  $3\text{TEN}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot 4\text{CdBr}_2$  (17).

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

11-9)  $\text{TEN}_2 \text{MoO}_4 \cdot 3(\text{ZnMoO}_4) \cdot 3/2 \text{ZnCl}_2$

Sur la figure (u) nous avons reproduit le spectre infrarouge de ce complexe et les attributions sur le tableau (I).

L'apparition de  $\nu_1$  à 960  $\text{cm}^{-1}$ , l'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bande permettent d'envisager l'existence de deux types de molybdate :

L'un de symétrie  $C_{2v}$ , l'autre de symétrie Td. Les trois bandes d'intensité moyenne associées à la bande à 960  $\text{cm}^{-1}$  seraient certainement dues au molybdate de symétrie  $C_{2v}$  ; alors que la bande très intense à 795  $\text{cm}^{-1}$  serait due à  $\nu_3$  du molybdate de symétrie Td. La structure rendant compte de ces données spectrales est tridimensionnelle avec un molybdate central de symétrie  $C_{2v}$  (schéma aIX).



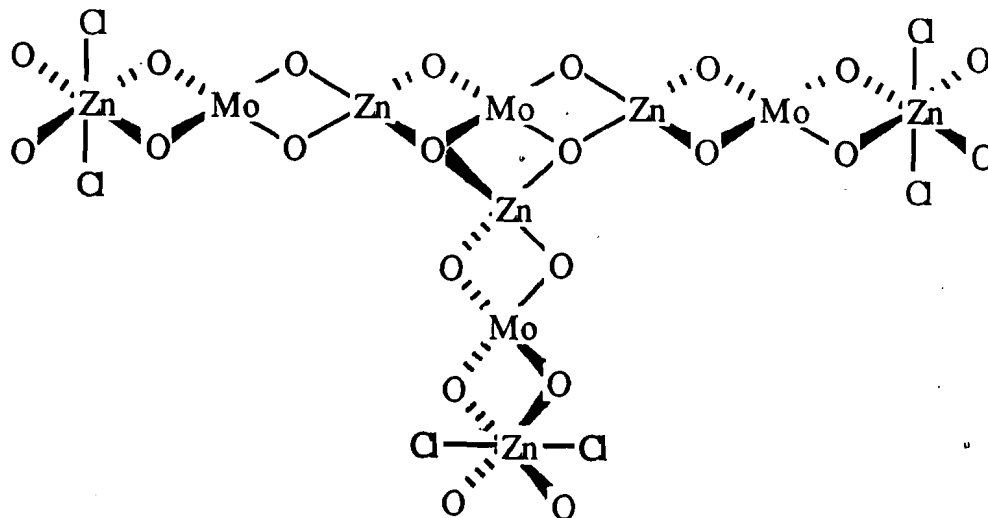
Tableau I

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )	
	T <sub>g</sub>	U <sub>g</sub>
√1	-	960 m
√3	887 F 821 F	947 F 915 m 850 ep 795 TF
√2	-	455 m
√4	320 m	410 m 390 ep 355 m
√Zn-O	255 F 230 F	260 ep
√Zn-X	205 TF	270 TF
Symétrie de l'anion	Td	Id + C <sub>2v</sub>

TF = très fort ; F = forte ; m = moyenne ; ep = épaulement.

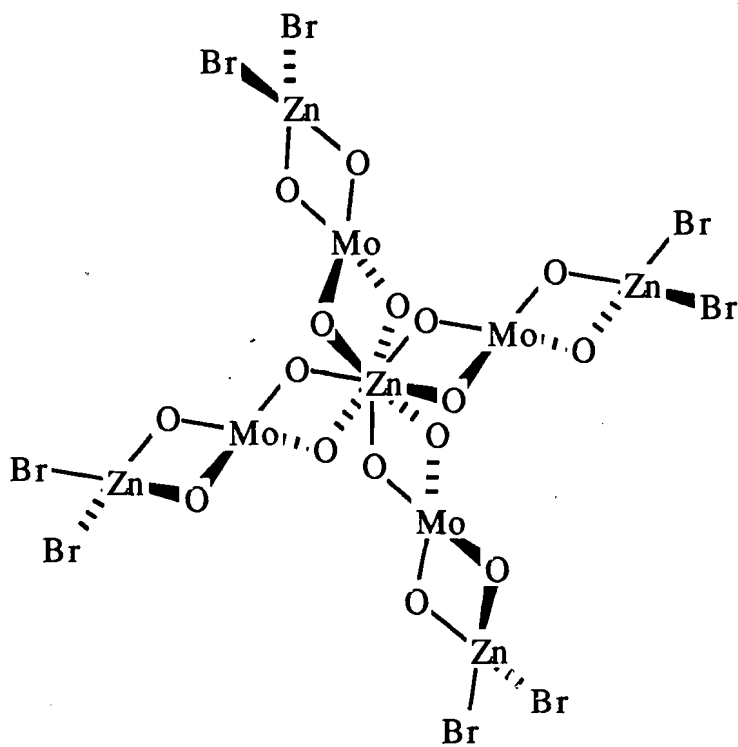
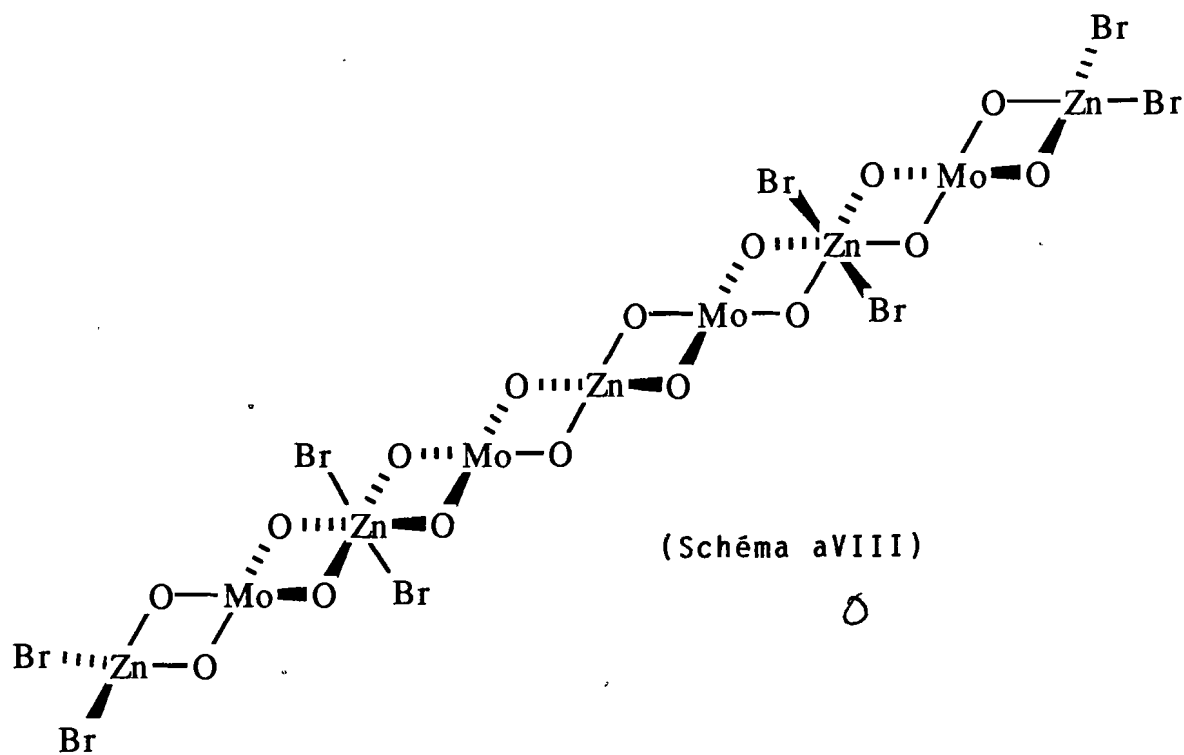
(T<sub>g</sub>) 3TMN<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·ZnMoO<sub>4</sub>·4ZnBr<sub>2</sub>

(U<sub>g</sub>) 1EN<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·3(ZnMoO<sub>4</sub>)·3/2ZnCl<sub>2</sub>



(Schéma a1X)





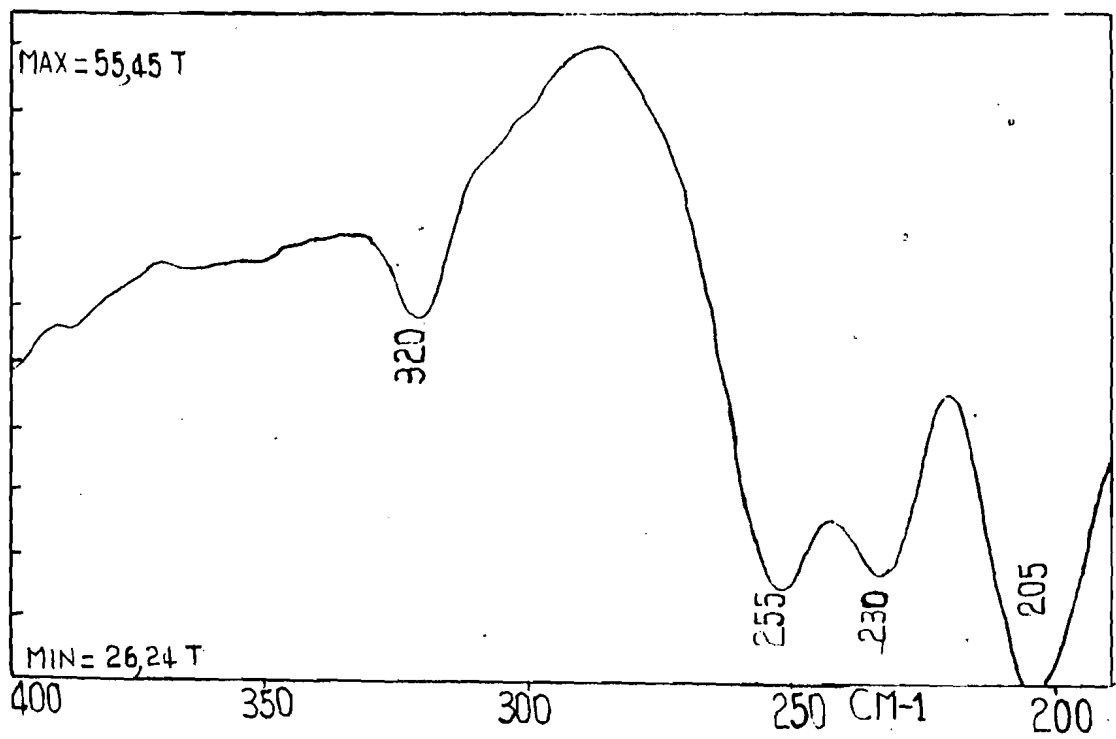
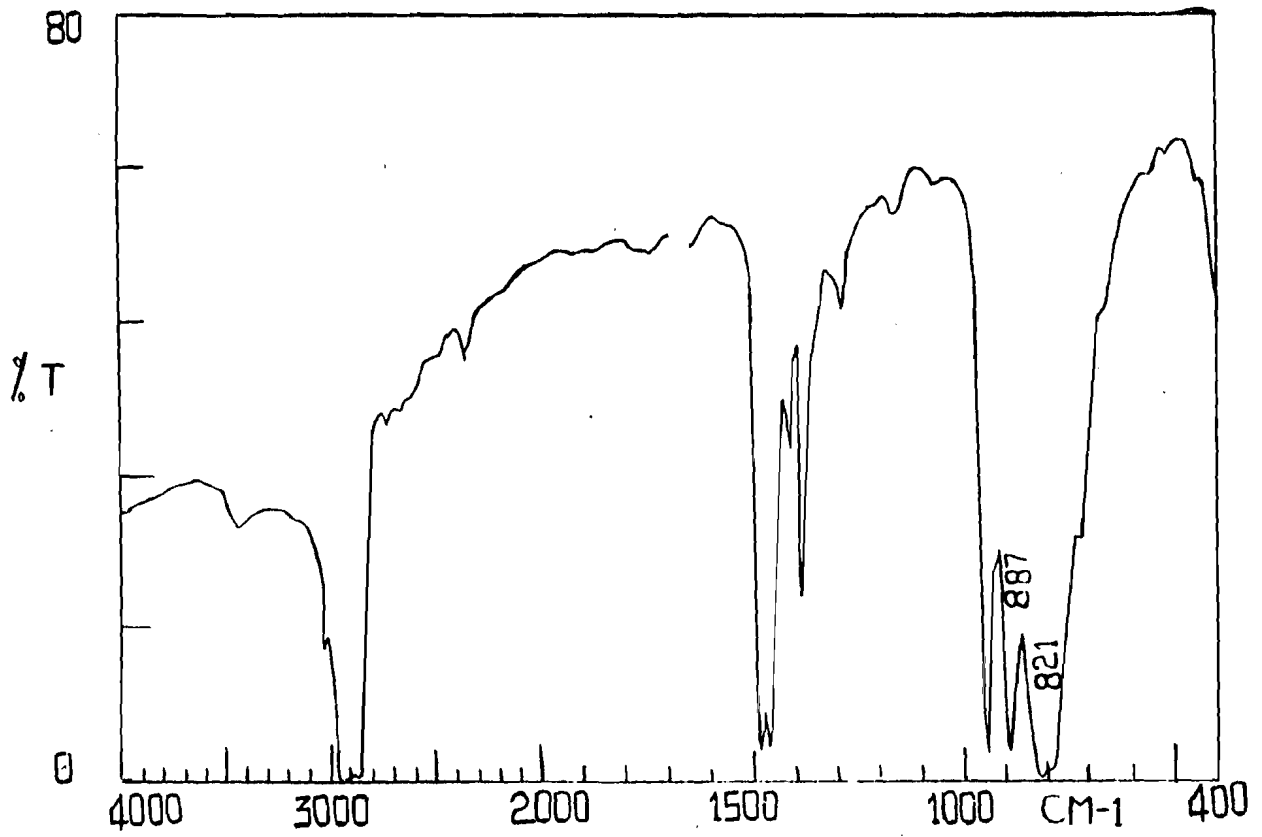
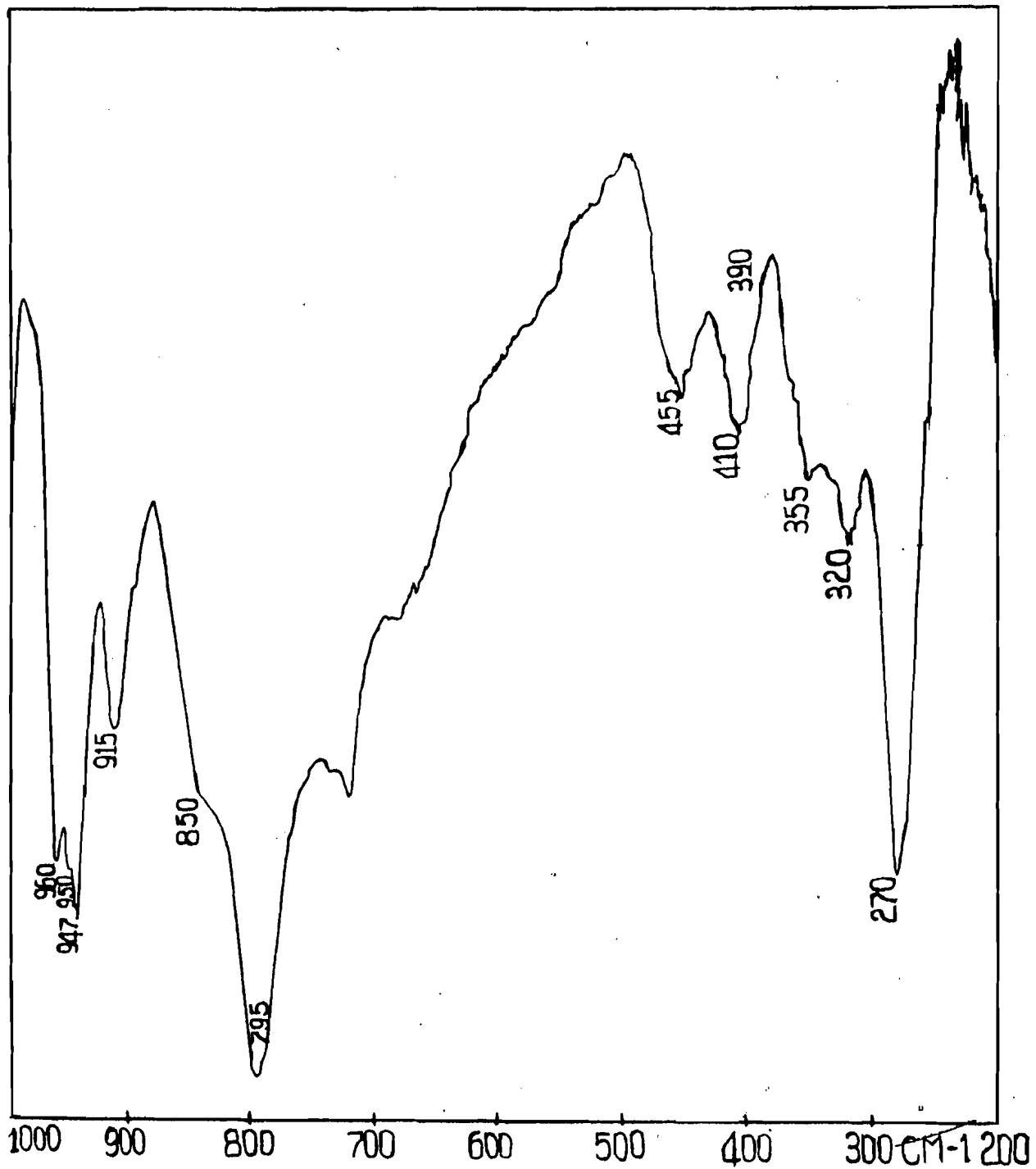


Figure u :  $10\text{ZnMoO}_4 \cdot 3(\text{ZnMoO}_4) \cdot 3/2 \text{ZnCl}_2$

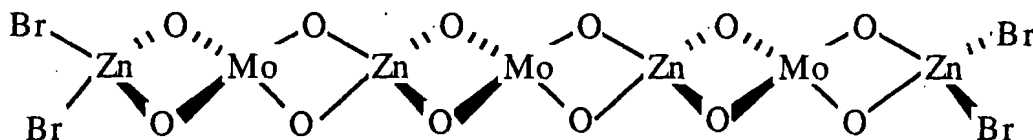


II-10)  $\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2(\text{ZnMoO}_4) \cdot 2\text{ZnBr}_2$

Sur le tableau (J) sont reportées les attributions des bandes fondamentales du spectre infrarouge de ce complexe ainsi que la symétrie de l'anion..

La non apparition de  $\nu_1$  et le très faible éclatement de  $\nu_3$  permettent de conclure à un molybdate de symétrie Td.

La structure proposée est discrète avec des molybdates bichélatants (schéma aX).



(Schéma aX)

II-11)  $\text{MoO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2(\text{ZnMoO}_4) \cdot 3\text{ZnBr}_2$

Sur la figure (w) nous avons reproduit le spectre infrarouge de ce complexe et les attributions sur le tableau (J).

L'apparition de  $\nu_1$  à  $945 \text{ cm}^{-1}$ , l'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bande permettent d'envisager l'existence de deux types de molybdate :

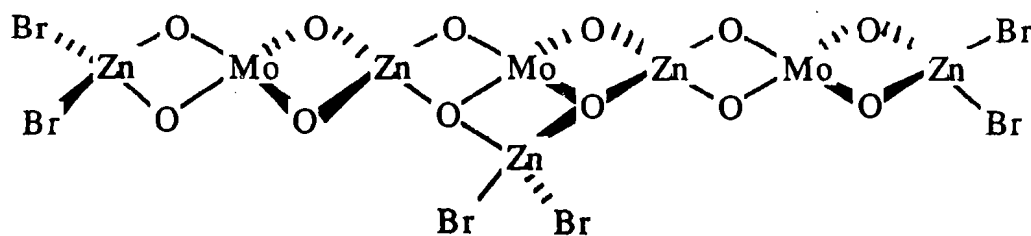
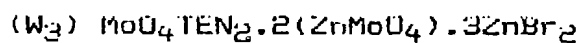
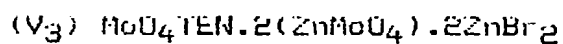
- l'un de symétrie  $C_{2v}$
- l'autre de symétrie Td.

Les trois bandes d'intensité moyenne associées à la bande à  $945 \text{ cm}^{-1}$  seraient dues au molybdate de symétrie  $C_{2v}$  ; alors que la bande très intense à  $793 \text{ cm}^{-1}$  serait due à  $\nu_3$  du molybdate de symétrie Td. La structure rendant compte de ces données spectrales est discrète (schéma aXI).

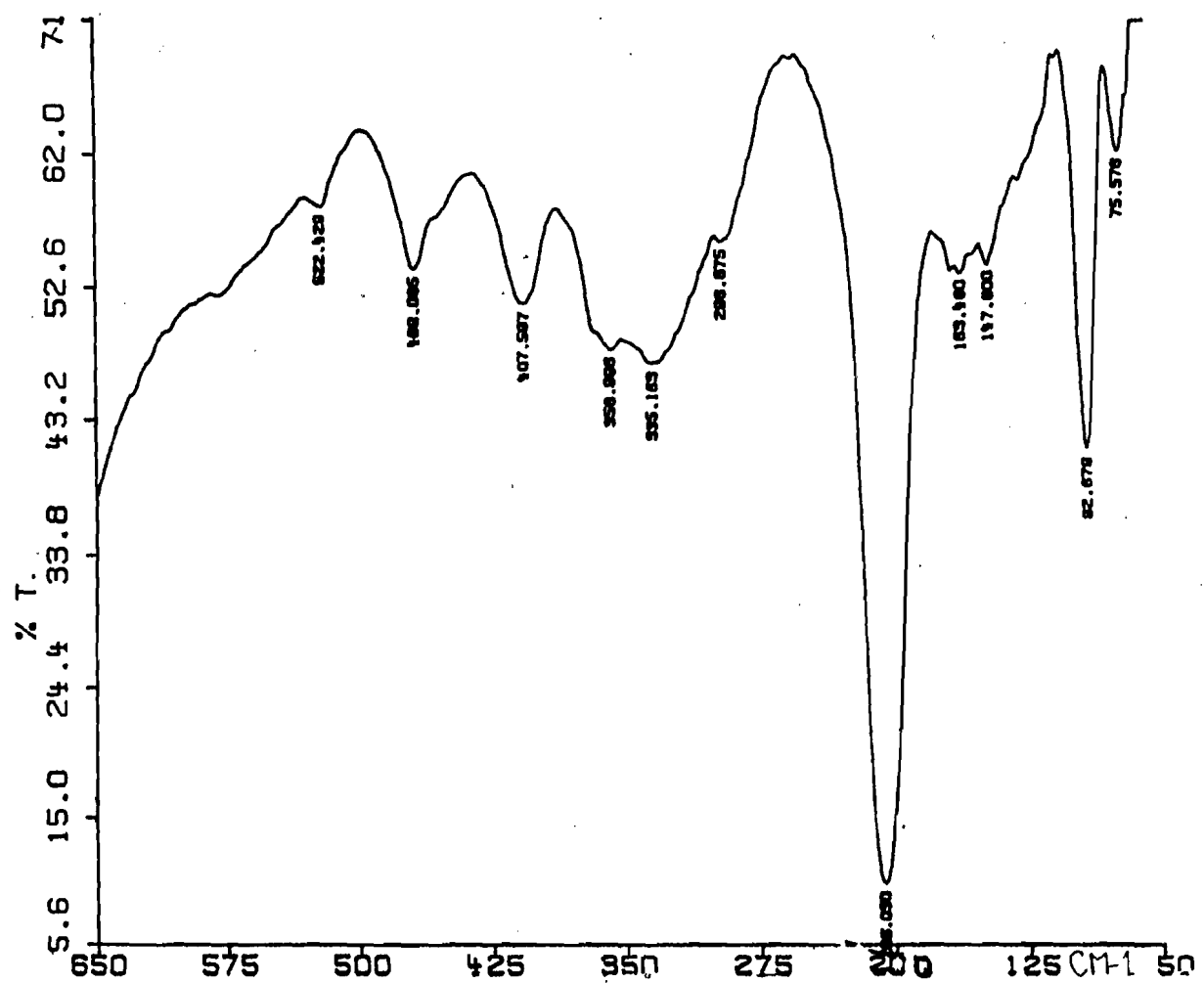
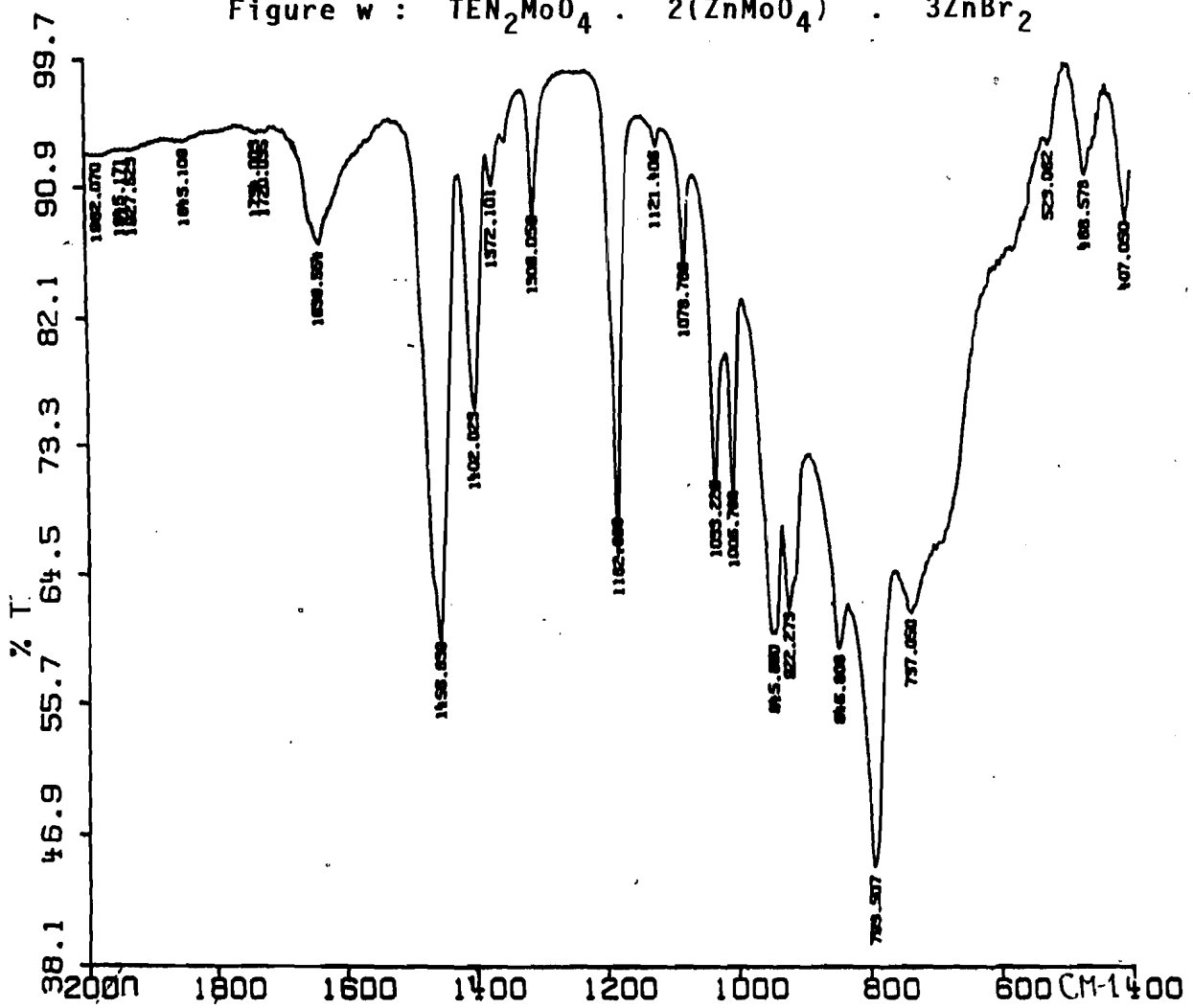
Tableau J

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )	
	V <sub>3</sub>	W <sub>3</sub>
√ <sub>1</sub>	-	945 F
√ <sub>3</sub>	949 918 TF 868 742	922 m 846 m 793 F 737 m
√ <sub>2</sub>	-	522 tf
√ <sub>4</sub>	360 f	407 m 370 m 358 m 355 m
√M-o	295 m 240 ep	296 ep
√M-X	210 TF	206 TF
Symétrie de l'anion	Td	Td + C <sub>2v</sub>

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



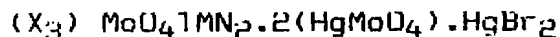
(Schéma aXI)





$$(n = 1 ; 2 ; 3)$$

$$(n' = 0 ; 1 ; 3/2)$$



Les spectres infrarouge des complexes ci-dessus sont reproduits respectivement sur les figures (x), (y), et (z). Sur le tableau K nous avons reporté les attributions des bandes fondamentales ainsi que la symétrie des anions.

Le très faible éclatement de  $\nu_4$  et l'absence de  $\nu_1$  permettent d'expliquer l'éclatement de  $\nu_3$  comme étant dû à un effet de cristal et de conclure à un molybdate de symétrie  $T_d$ .

Le complexe  $X_3$  peut être considéré comme dérivant du complexe  $\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2(\text{HgMoO}_4)$  par addition d'une molécule de  $\text{HgBr}_2$ . Nous pouvons logiquement envisager une structure du type  $P_4O_6$  en considérant la formule dimère  $(\text{MoO}_4)_6\text{Hg}_4\text{TMN}_4 \cdot 2\text{HgBr}_2$ ; les quatre  $\text{Hg}^{2+}$  seraient aux sommets d'un tétraédre et reliés entre eux par des molybdates bichélatants. On peut imaginer la cage en interactions certes faibles avec les  $\text{HgBr}_2$  externes qui seraient partagées entre deux faces.

la structure proposée peut être une structure tridimensionnelle avec quatre  $\text{HgBr}_2$  pontants.

Pour le complexe  $Y_3$ , Nous proposons une structure tridimensionnelle avec un  $\text{HgBr}_2$  sur chacune des faces, les bromures servant de pont entre ces cages.

Enfin pour le complexe  $Z_3$  les  $\text{HgBr}_2$  seraient en interaction suivant les six côtés de la cage avec les molybdates et seraient liés aux  $\text{HgBr}_2$  d'une autre cage grâce à un pont  $\text{Br}^-$ ; la structure proposée est tridimensionnelle.

Ce type de molécule de structure similaire à  $P_4O_6$  a déjà été synthétisée dans notre laboratoire dans le cas du sulfate par DISSE-SARR (17) et dans le cas du tungstate par DEBARROS (50)



Tableau K

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )		
	X <sub>3</sub>	Y <sub>3</sub>	Z <sub>3</sub>
√ <sub>1</sub>	-	-	-
√ <sub>3</sub>	895 862 F 779	898 F 858 m 779 TF 667 m	910 m 898 m 877 m 837 F 788 F
√ <sub>2</sub>	453 f	455 f	457 f
√ <sub>4</sub>	339 F 332 m 322 m	369 m 352 m 339 m 322 m	419 m 345 F 322 f
√M-O	287 m	299 TF 273 m	301 m 274 m
√M-X	188 TF	187 TF	188 TF
Symétrie de l'anion	Td	Td	Td

TF = très forte ; F = forte ; f = faible ; m = moyenne

(X<sub>3</sub>) MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub>.2(HgMoO<sub>4</sub>).HgBr<sub>2</sub>

(Y<sub>3</sub>) MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub>.2(HgMoO<sub>4</sub>).2HgBr<sub>2</sub>.TMNBr

(Z<sub>3</sub>) MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub>.2(HgMoO<sub>4</sub>).3HgBr<sub>2</sub>.3/2TMNBr

Figure X :  $\text{TMn}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{HgMoO}_4) \cdot \text{HgBr}_2$

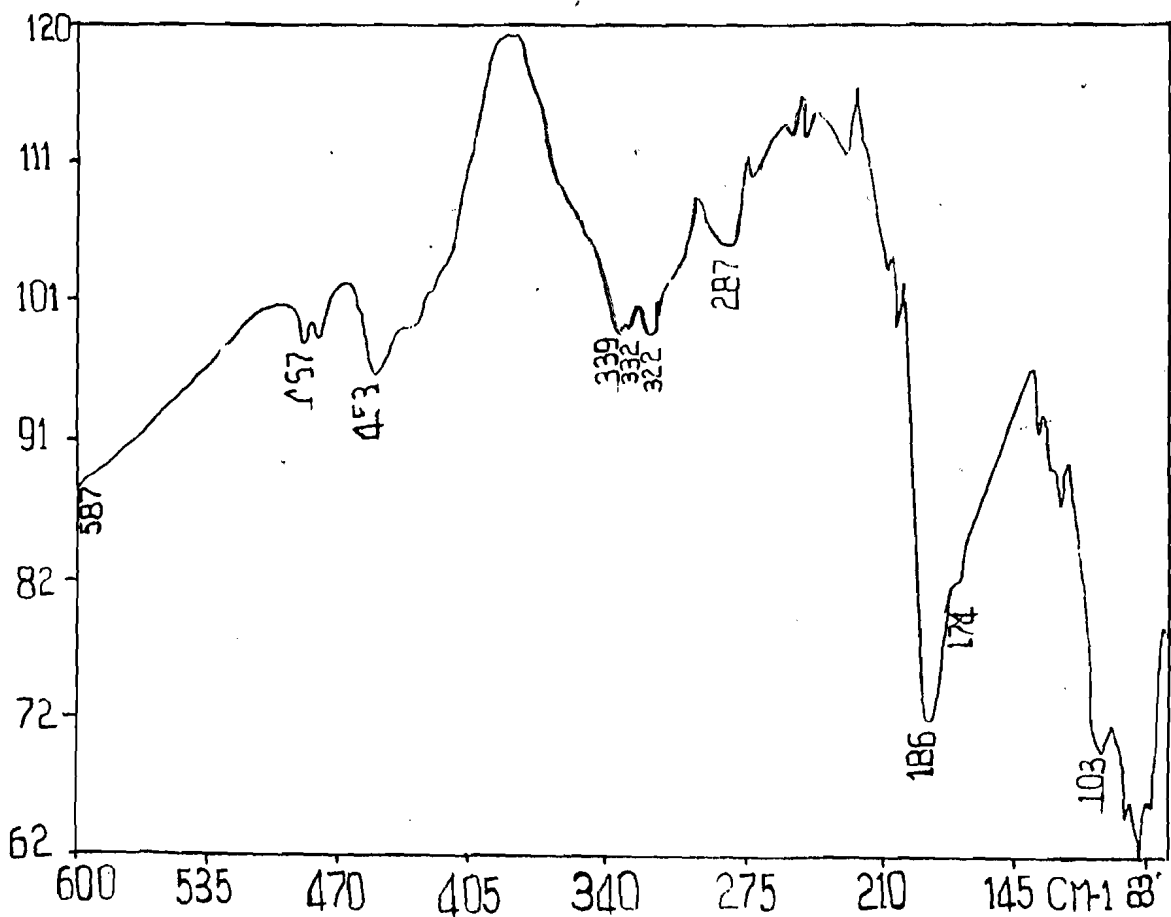
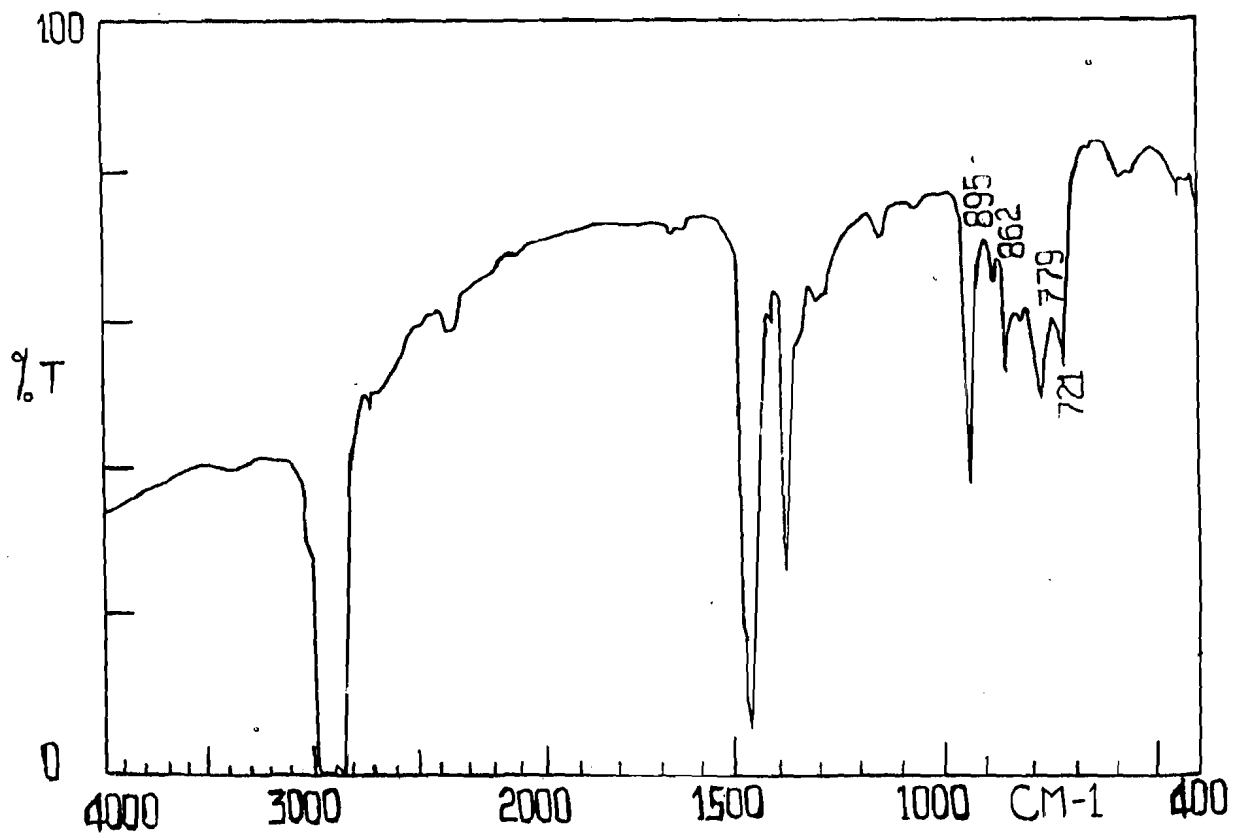


Figure Y :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{HgMoO}_4) \cdot 2\text{HgBr}_2 \cdot \text{TMNBr}$

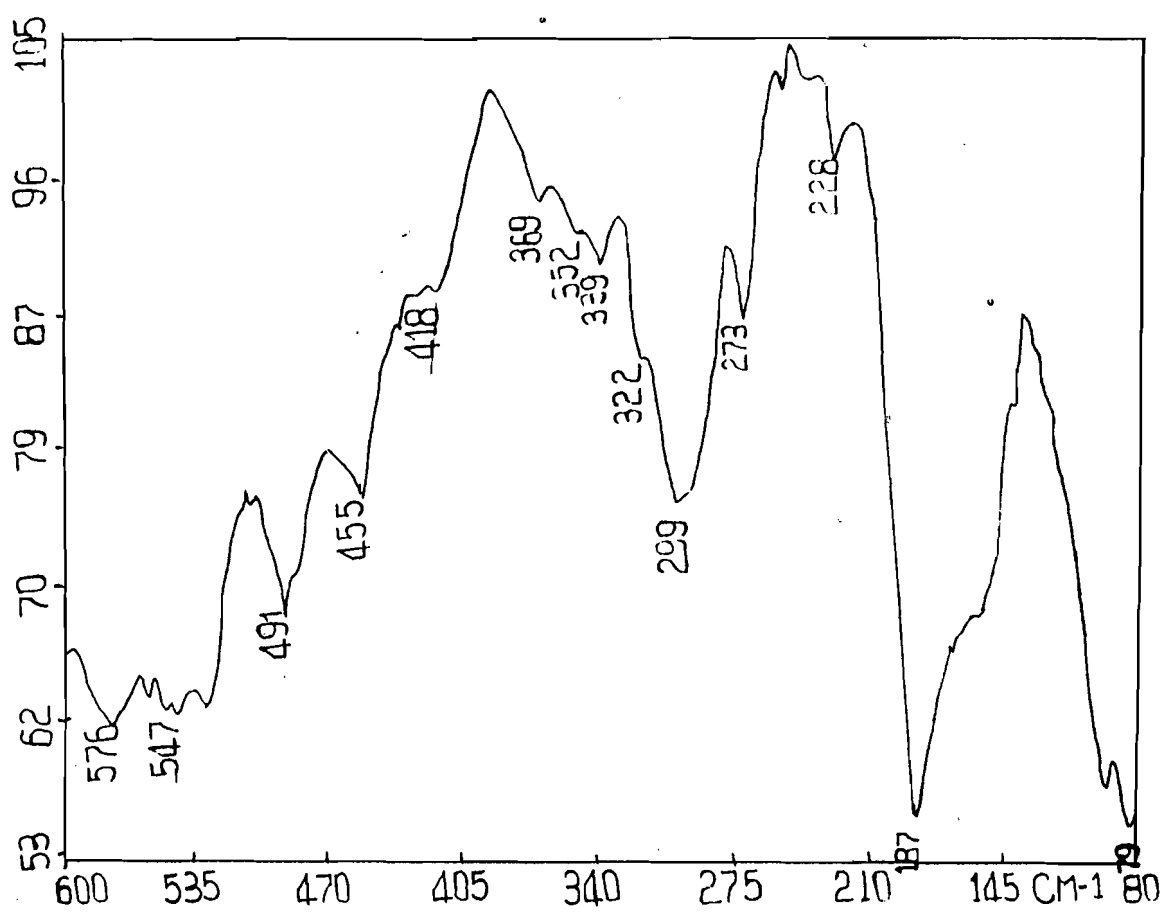
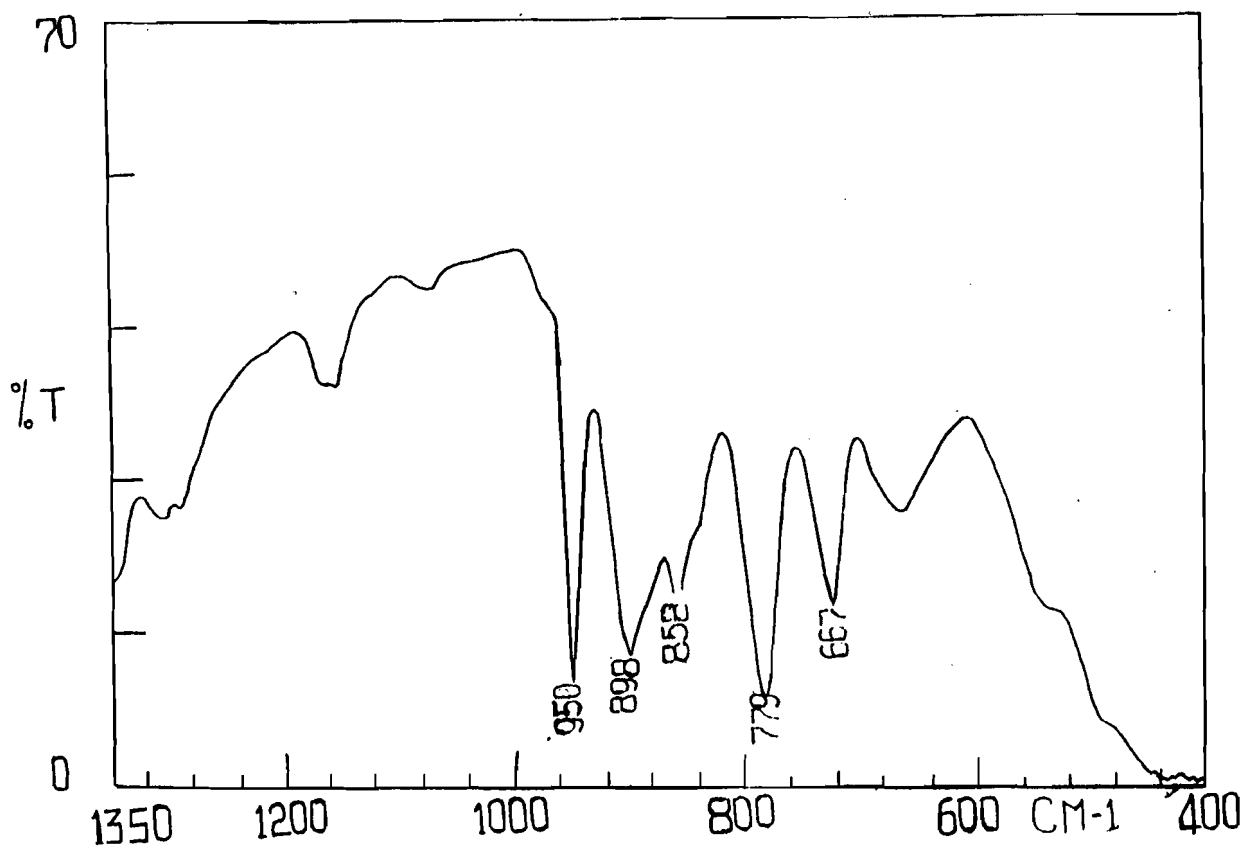
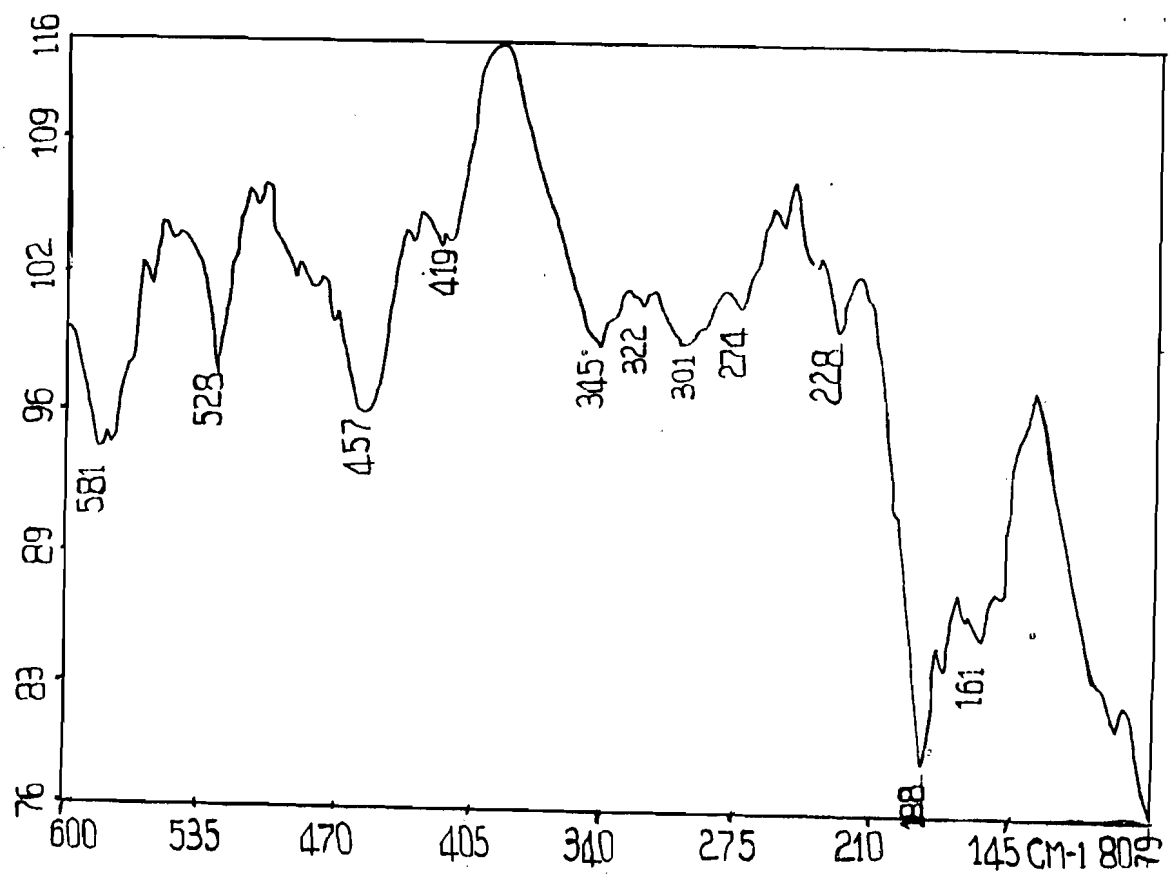
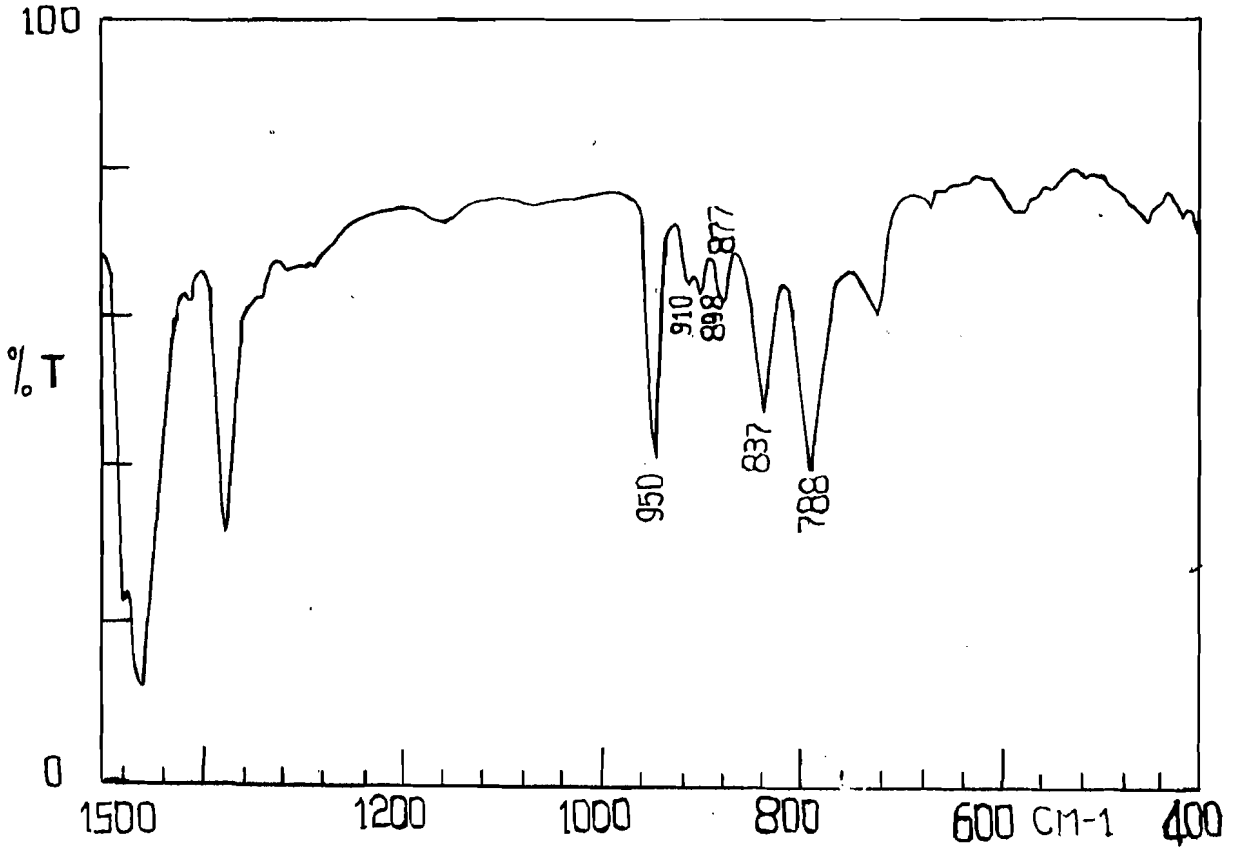


Figure Z:  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{HgMoO}_4) \cdot 3\text{HgBr}_2 \cdot 3/2 \text{TMNBr}$



II-13)  $\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2(\text{MoO}_4\text{SbCl})$ .

Sur la figure (β) est reporté le spectre infrarouge de ce complexe et sur le tableau (L) les attributions des bandes fondamentales ainsi que les symétries des anions.

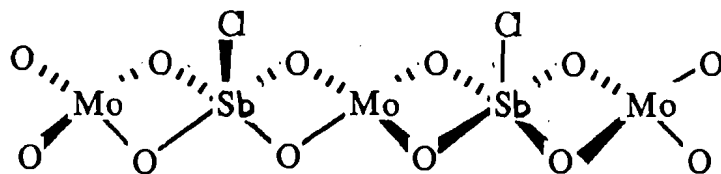
La bande localisée à  $908 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu_1$  ; cependant compte tenu du nombre de bande pour  $\nu_3$  et  $\nu_4$ , nous envisageons deux types de molybdate : l'un de symétrie  $T_d$ , l'autre de symétrie  $C_{2v}$ .

La bande intense localisée à  $709 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à  $\nu_3$  du molybdate de symétrie  $T_d$ , alors que celles qui apparaissent à  $844$ ,  $800$ , et  $559 \text{ cm}^{-1}$  seraient dues au molybdate de symétrie  $C_{2v}$ . Partant de toutes ces données spectrales nous proposons une structure discrète dans laquelle Sb a un environnement pyramidal à base carrée (Schéma aXIII).

Tableau L

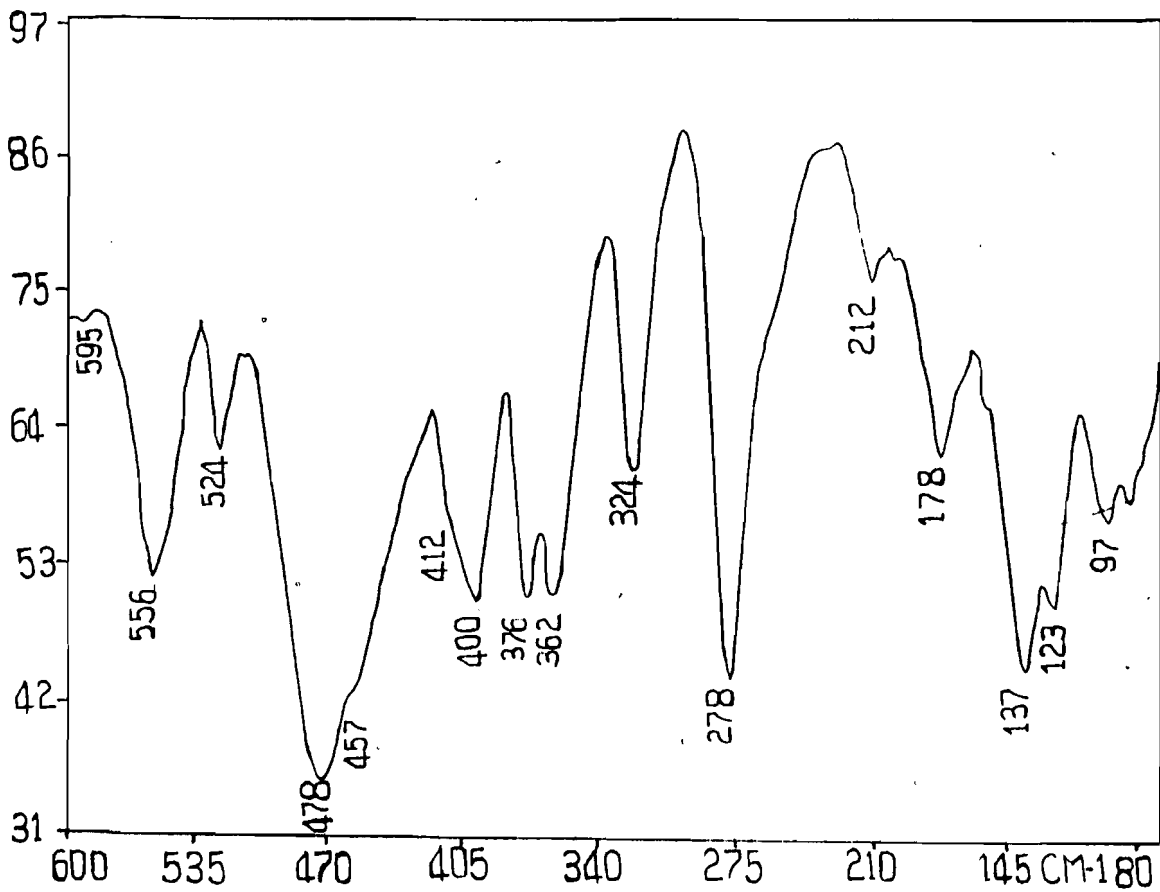
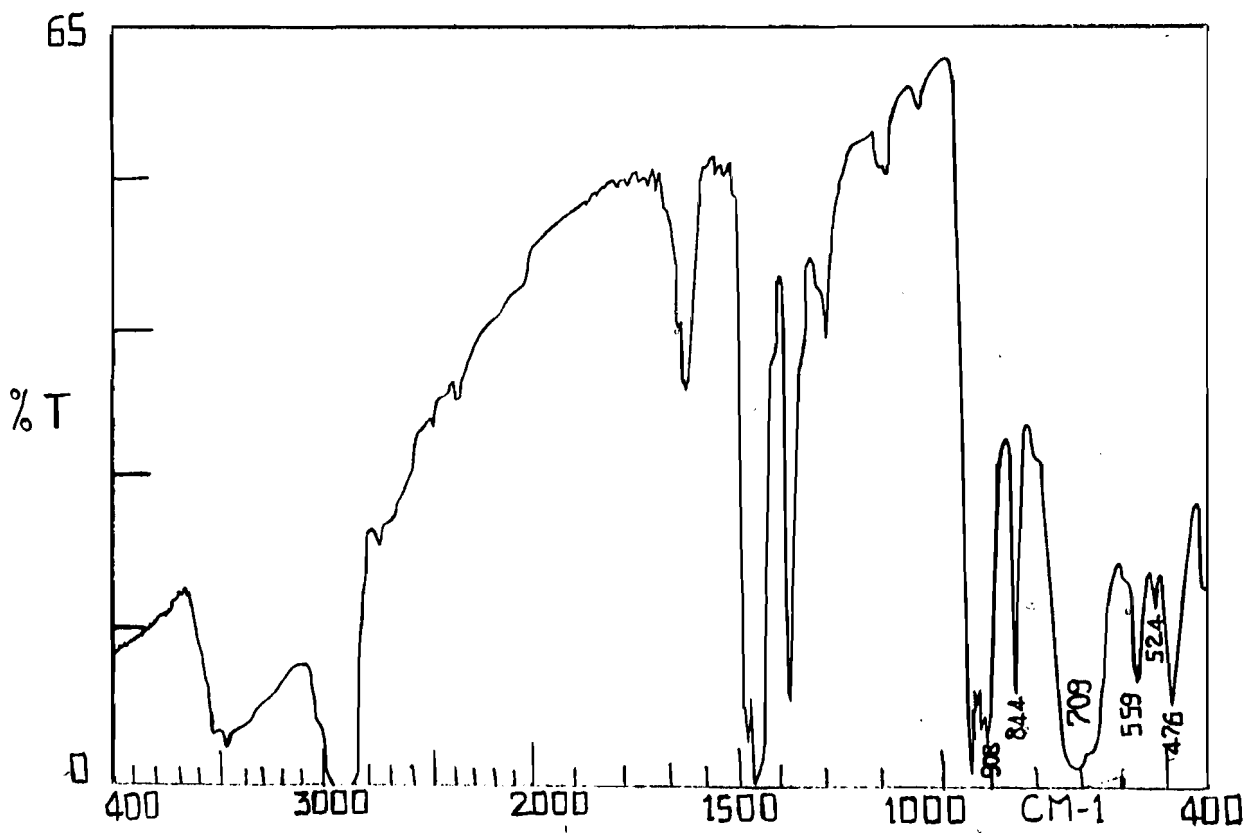
$\nu_1$	$\nu_3$	$\nu_2$	$\nu_4$	$\nu_{\text{Sb-O}}$	$\nu_{\text{Sb-Cl}}$	Symétrie des anions
908	844 F 800 ep 709 TF 559 m	556 F 524 m	478 F 400 F 376 F 362 F	324 F	278 TF	$T_d$ + $C_{2v}$

TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; ep = épaulement.



(Schéma aXIII)

Figure  $\beta$  :  $\text{TMN}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{MoO}_4\text{SbCl})$  .



II-14  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{MX}_3$   
 avec (M = Sb, Bi)  
 et (X = Cl, Br)

( $\alpha$ )  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{SbCl}_3$   
 ( $\beta$ )  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{SbBr}_3$   
 ( $\sigma$ )  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{BiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure ( $\alpha'$ ) est reporté le spectre infrarouge du complexe  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{SbCl}_3$  et sur le tableau M, les attributions des bandes fondamentales des complexes ci-dessus.

La bande qui apparaît à  $964 \text{ cm}^{-1}$  sur tous les spectres est attribuée à la vibration de valence  $\sqrt{\text{Mo}} = 0$ . Les vibrations de valence de  $\text{MoO}_3$  sont localisées à  $902 \text{ cm}^{-1}$  (faible) et à  $795 \text{ cm}^{-1}$  (très forte). L'environnement autour du molybdate est globalement  $\text{C}_{3v}$ . La similitude spectrale des complexes et la stéchiométrie  $\text{MoO}_4\text{TEN}_3 \cdot 3\text{MX}_3$ , permettent d'envisager les mêmes types de comportement du ligande et partant, de proposer les mêmes structures (schémas XIV et XV).

Tableau M

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES ( $\text{Cm}^{-1}$ )		
	$\alpha$	$\beta$	$\sigma$
$\sqrt{\text{Mo}}=0$	964 TF	964 TF	964 TF
$\sqrt{\text{MoO}_3}$	902 f 795 TF	902 f 791 TF	900 f 796 TF
$\delta\text{MoO}_3$	574 m 467 f 445 f	574 m 467 f 440 f	579 f 558 f 525 m
$\sqrt{\text{M}}-0$	305 m	300 m	295 m
$\sqrt{\text{M}}-X$	178 F	180 F	237 F

TF = très forte ; F = forte ; f = faible ; m = moyenne.

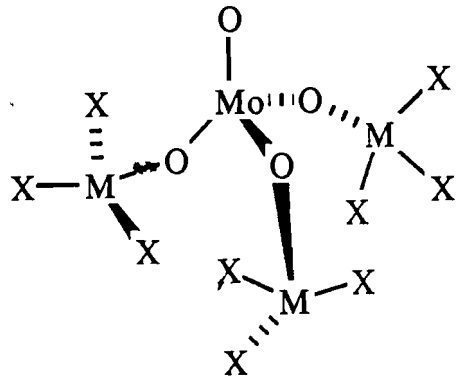


schéma XIV

M = Sb, Bi

X = Cl, Br

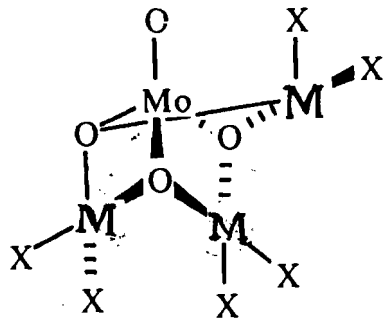


Schéma XV

M = Sb , Bi

X = Cl , Br



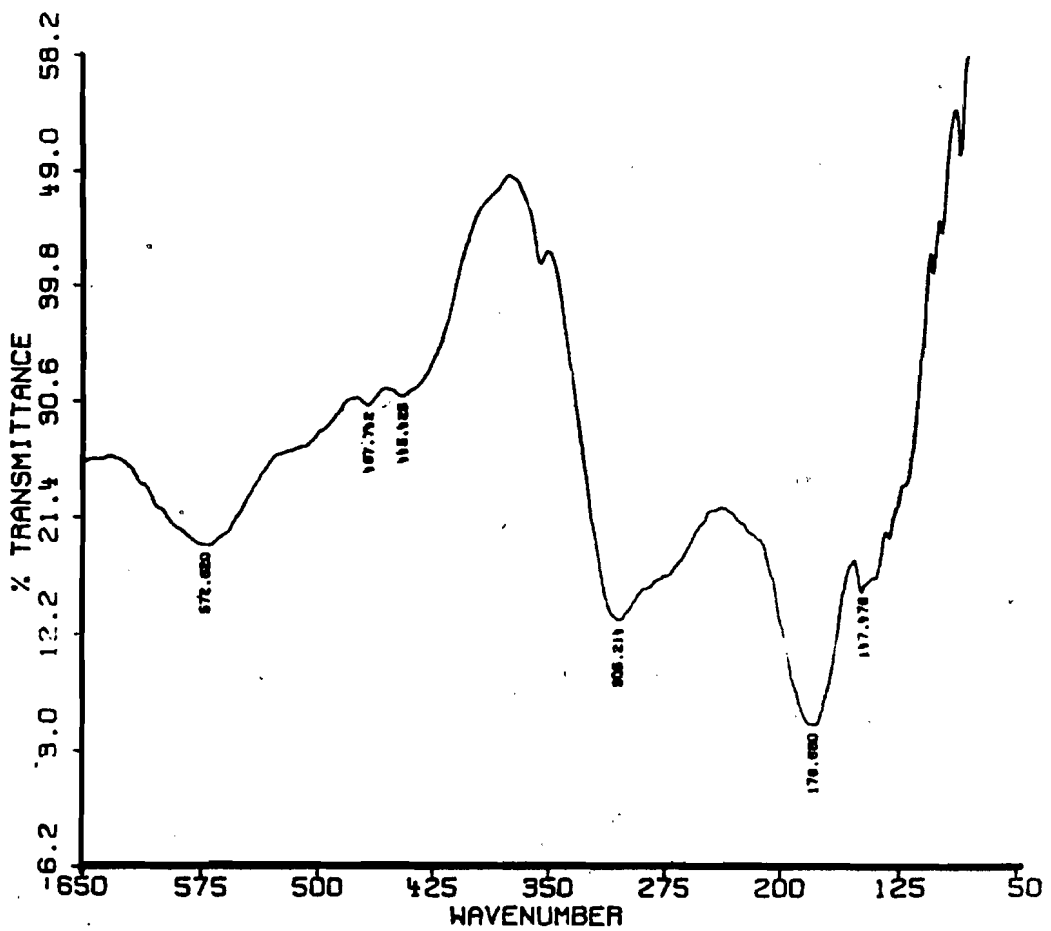
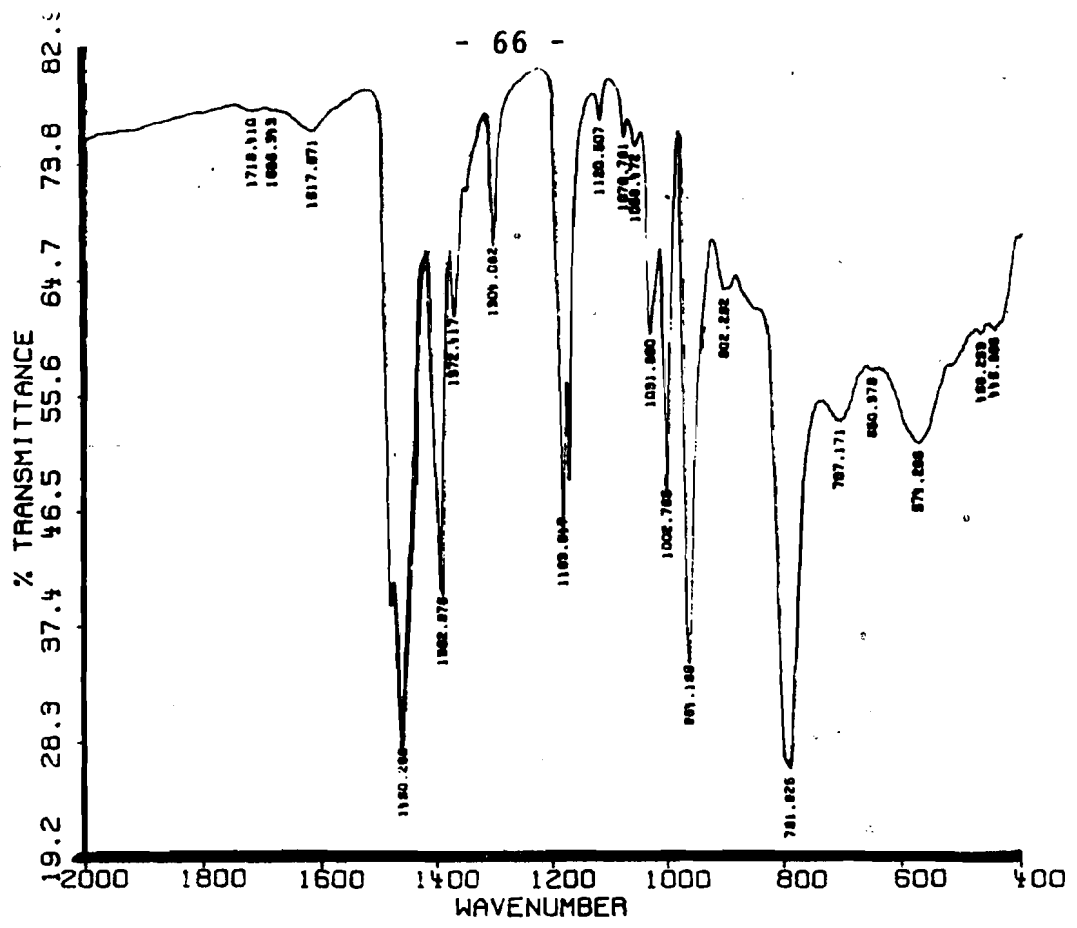


Figure 20 :  $TEN_3MoO_4 \cdot 3SbCl_3$

### III- Complexes molybdato stanniques

#### III-1) $\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{MoO}_4$

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

La vibration de valence symétrique  $\nu_1$  apparaît à  $931 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bande permettent de conclure à deux types de molybdate :

- un molybdate de symétrie  $T_d$  ;
- un molybdate de symétrie  $C_{2v}$

Dans  $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , SALL (2) localise  $\nu_{\text{asSnC}_2}$  à  $300 \text{ cm}^{-1}$  alors que DEBARROS (50) localise  $\nu_{\text{asSnC}_2}$  à  $275 \text{ cm}^{-1}$  dans  $2\text{SnPh}_2\text{WO}_4 \cdot \text{WO}_4\text{TMN}_2$ . Ceci nous permet d'attribuer la bande intense à  $274 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_{\text{asSnC}_2}$ .

Les bandes moyennes à  $230$  et  $222 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à  $\nu_{\text{sSnC}_2}$  et  $\nu_{\text{Sn-O}}$  respectivement; ce qui permet de conclure à la présence d'un groupement  $\text{SnC}_2$  coudé. La structure proposée est discrète avec un molybdate bichélatant au centre ( $T_d$ ) et deux molybdates terminaux ( $C_{2v}$ ). Le groupement  $\text{SnC}_2$  est angulaire schéma (SI). Rien n'empêche d'envisager un développement de type infini avec un environnement octaédrique autour de Sn et un  $\text{SnC}_2$  coudé.

#### III-2) $\text{MoO}_4\text{TMN}_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$

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

Nous notons l'apparition de  $\nu_1$  à  $932 \text{ cm}^{-1}$ , et l'éclatement de  $\nu_3$  en plusieurs composantes. La vibration de valence antisymétrique  $\nu_{\text{asSnC}_3}$  apparaît à  $273 \text{ cm}^{-1}$ .

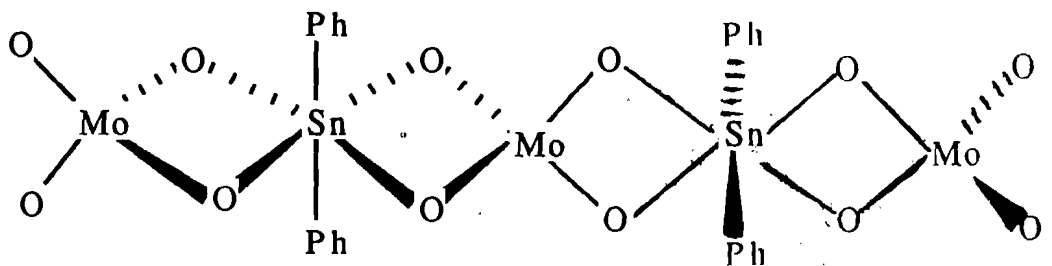
La valeur du déplacement isomérique  $\delta = 1,27 \text{ mm/s}$ , permet de conclure à un seul site Sn IV organométallique.

L'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 3,12 \text{ mm/s}$  est supérieur à celui de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  ( $2,48 \text{ mm/s}$ ) ce qui confirme la coordination.

En effet dans  $\text{Et}_4\text{NNO}_3 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$  les paramètres Mössbauer sont :  $\delta = 1,64 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E = 3,14 \text{ mm/s}$ .

Nous proposons un environnement bipyramidal trigonal autour de Sn.

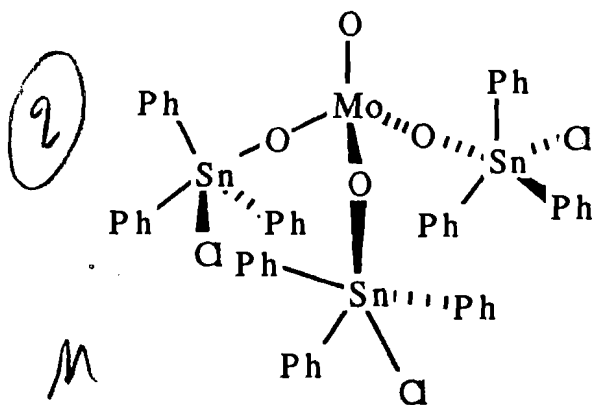
La structure proposée est discrète, avec un molybdate tri- unidentate (schéma SII).



(Schéma SI)

1  
t

(Schéma SII)



**TABLEAU SI**

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )		
	I	IIA	IIIB
√ <sub>1</sub>	931 m	932 m	929 m
√ <sub>3</sub>	910 F 840 f 810 tf 786 TF 657 F	873 f 855 f 793 f 737 m	868 849 784 737
√ <sub>2</sub>	575 m	435 ep	435 ep
√ <sub>4</sub>	415 m 373 m 323 TF	397 f 340 F	395 f
√ <sub>as</sub> SnC <sub>3</sub>		273 TF	275 TF
√ <sub>as</sub> SnC <sub>2</sub>	274 F		-
√ <sub>s</sub> SnC <sub>3</sub>		-	-
√ <sub>s</sub> SnC <sub>2</sub>	230 F		-
√ <sub>Sn-O</sub>	222 F	325 F	326 F
√ <sub>Sn-Cl</sub>		273 TF	
Symétrie de l'anion	Td + C <sub>2v</sub>	C <sub>3v</sub>	Td + C <sub>2v</sub>

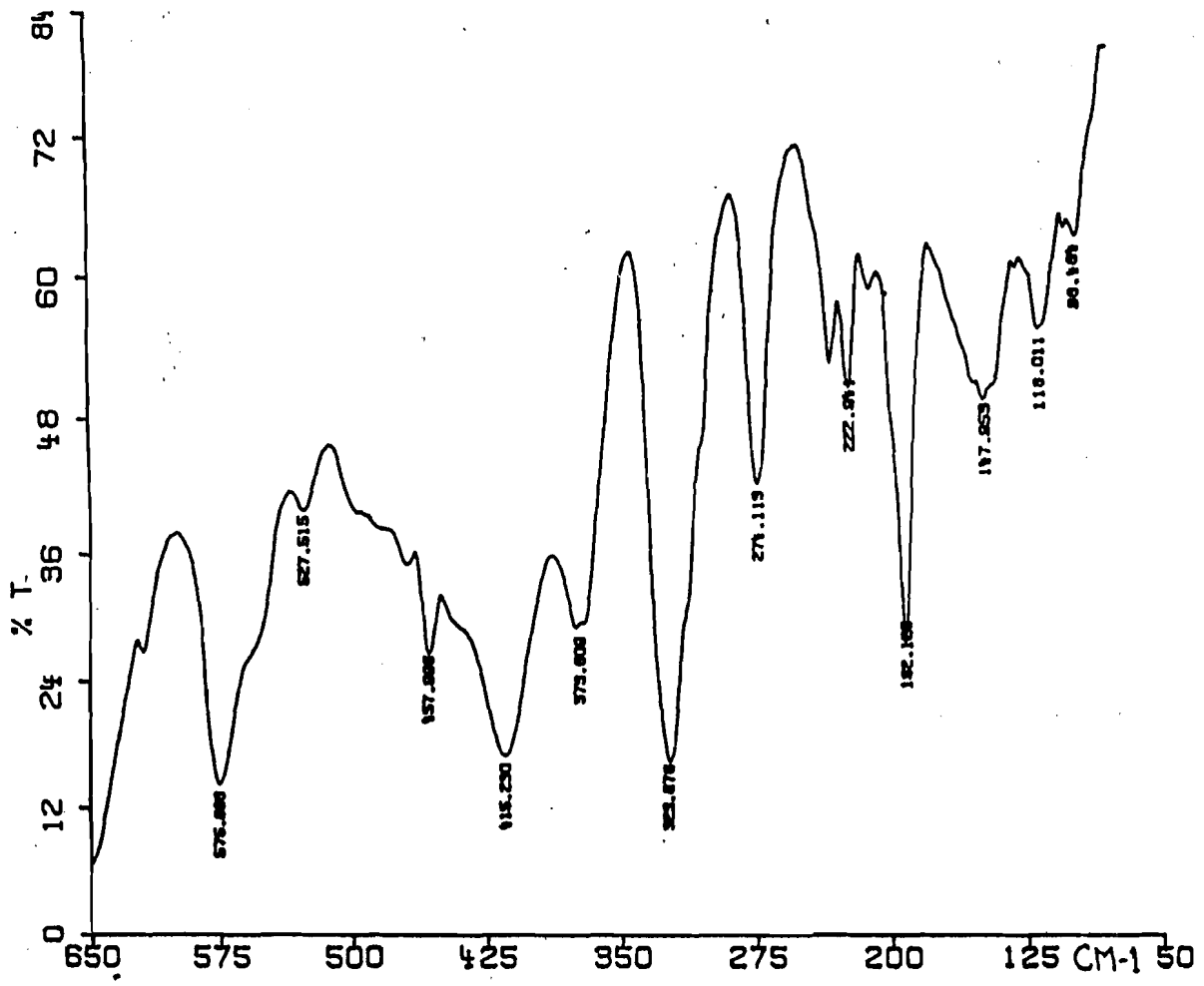
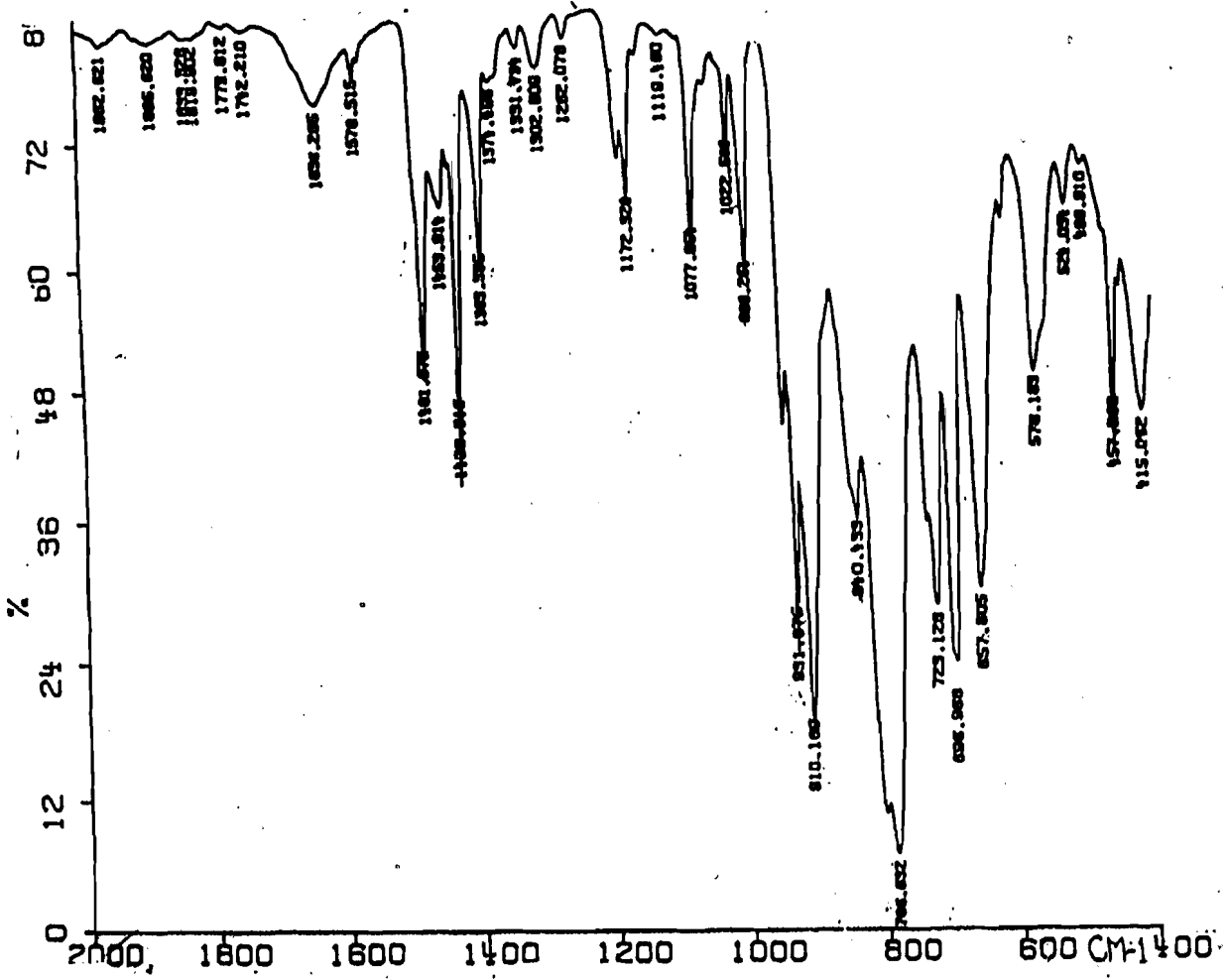
TF = très forte ; F = forte ; tf = très faible ; f = faible ;  
m = moyenne

(I) MoO<sub>4</sub>TEN<sub>2</sub>·2SnPh<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

(IIA) MoO<sub>4</sub>TMN<sub>2</sub>·3SnPh<sub>3</sub>Cl.

(IIIB) 3MoO<sub>4</sub>(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·MoO<sub>4</sub>TEN<sub>2</sub>

Figure SI :  $TEN_2MoO_4 \cdot 2SnPh_2MoO_4$



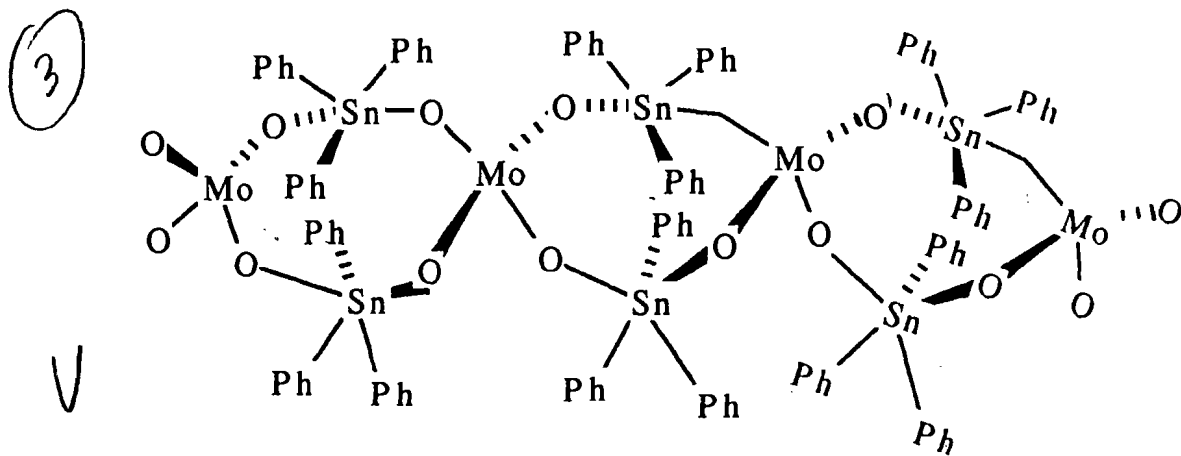
III-3)  $3\text{MoO}_4(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{TEN}_2$

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

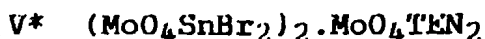
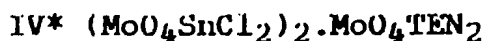
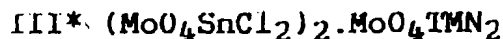
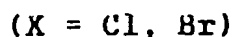
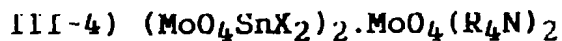
La vibration de valence symétrique  $\nu_1$  apparaît à  $929 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bande permettent d'envisager l'existence de deux types de molybdate : l'un de symétrie  $C_{2v}$ , l'autre de symétrie  $Td$ . La bande à  $929 \text{ cm}^{-1}$  associée aux trois bandes d'intensité moyenne ( $868-849-737 \text{ cm}^{-1}$ ) seraient dues au molybdate de symétrie  $C_{2v}$ . La bande à  $784 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence antisymétrique du molybdate de symétrie  $Td$ .

La présence de la bande intense à  $223 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu_{as}\text{SnC}_3$  d'après WHARF et Coll (18), LAHLOU et DIOP (19) et la trace à  $213 \text{ cm}^{-1}$  permettent de conclure à un groupement  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $D_{3h}$ .

Les valeurs du déplacement isomériques  $\delta = 1,43 \text{ mm/s}$  et de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 3,27 \text{ mm/s}$  permettent de conclure à un seul site  $\text{SnIV}$  organométallique transcoordiné comme dans  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2(\text{SnPh}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (20). La structure proposée est discrète (schéma SIII).



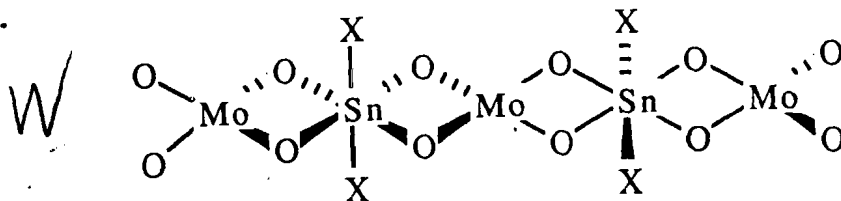
(Schéma SIII)



Sur les figures (SIV) et (SV) nous avons respectivement reproduit les spectres infrarouge des complexes (IV) et (V). Le tableau (SII) porte les attributions des bandes fondamentales de ces complexes ainsi que les symétries des anions.

Les spectres infrarouge des composés  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{SnX}_2\text{MoO}_4$  et  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2$  montrent l'existence de bandes fortes vers  $964 \text{ cm}^{-1}$  et  $895 \text{ cm}^{-1}$  et un épaulement vers  $905 \text{ cm}^{-1}$ .

Les paramètres Mössbauer de ces composés sont représentés sur le tableau suivant. Ils permettent de conclure à un seul type de Sn IV covalent.



Complexes	III	IV	V
$\delta(\text{mm/s})$	0,45	0,31	0,47
$\Delta E(\text{mm/s})$	0,80	0,56	0,76

Schéma SIV

X = Cl, Br

Les valeurs obtenues pour l'éclatement quadripolaire  $\Delta E$  indiquent que l'environnement autour de Sn est octaédrique comme l'ont souligné GUEYE et coll dans  $\text{TEN}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SnCl}_4$ .

La structure proposée pour ces trois complexes est discrète, avec un molybdate central de symétrie  $\text{Id}$  et deux molybdates terminaux de symétrie  $\text{C}_{2v}$  (schéma SIV).

111-5)  $2\text{Sn}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{N}_2$

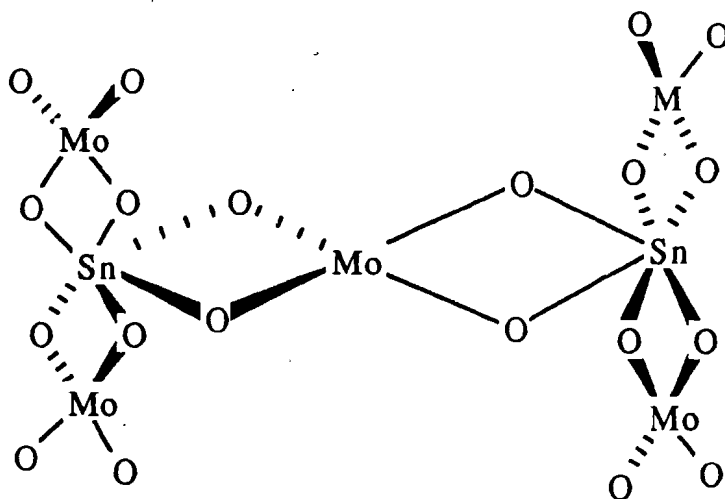
La figure (SV1) représente le spectre infrarouge de ce complexe . Sur le tableau (S11) nous avons porté les attributions des bandes fondamentales ainsi que les symétries des anions.

$\nu_1$  apparaît sur le spectre infrarouge à  $964 \text{ cm}^{-1}$ .

L'éclatement de  $\nu_3$  et le nombre de bandes permettent de prévoir l'existence de deux types de molybdate : l'un de symétrie  $C_{2v}$  l'autre de symétrie  $T_d$ . Comme dans les cas précédents, la valeur du déplacement isométrique  $\delta = 0,29 \text{ mm/s}$  et de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 0,57 \text{ mm/s}$  permettent de conclure à un seul site Sn, IV covalent à environnement octaédrique.

La structure proposée est représentée par le schéma (SV)

On peut ainsi considérer le dernier composé comme dérivant des deux premiers par substitution des halogénures par des molybdates.



(Schéma SV)



TABLEAU S11

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES			
	III	IV	V	VI
$\sqrt{1}$	964 TF	964 TF	964 TF	964 F
$\sqrt{3}$	895 ep 800 F	895 ep 800 F	897 ep 798 F	910 F 854 m 806 F
$\sqrt{2}$	434 m	434 m	432 m	438 F 489 m
$\sqrt{4}$	356 m 311 ep	356 m 311 ep	356 m 315 ep	354 m 318 ep
$\sqrt{\text{Sn}-\text{o}}$ + $\sqrt{\text{Sn}-\text{X}}$	295 F	295 F 222 f	295 F 269 f	296 F
Symétrie de l'anion	Td + C <sub>2v</sub>	Td + C <sub>2v</sub>	Td + C <sub>2v</sub>	Td + C <sub>2v</sub>

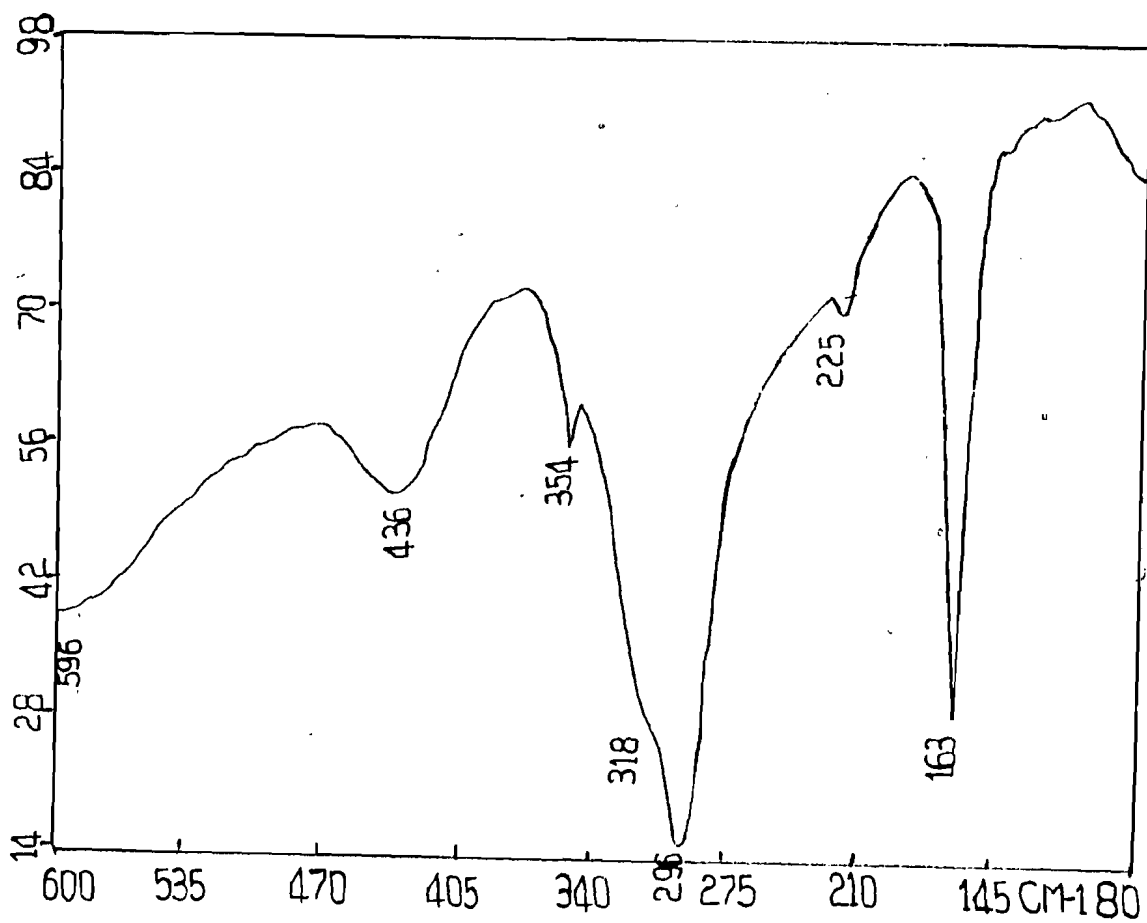
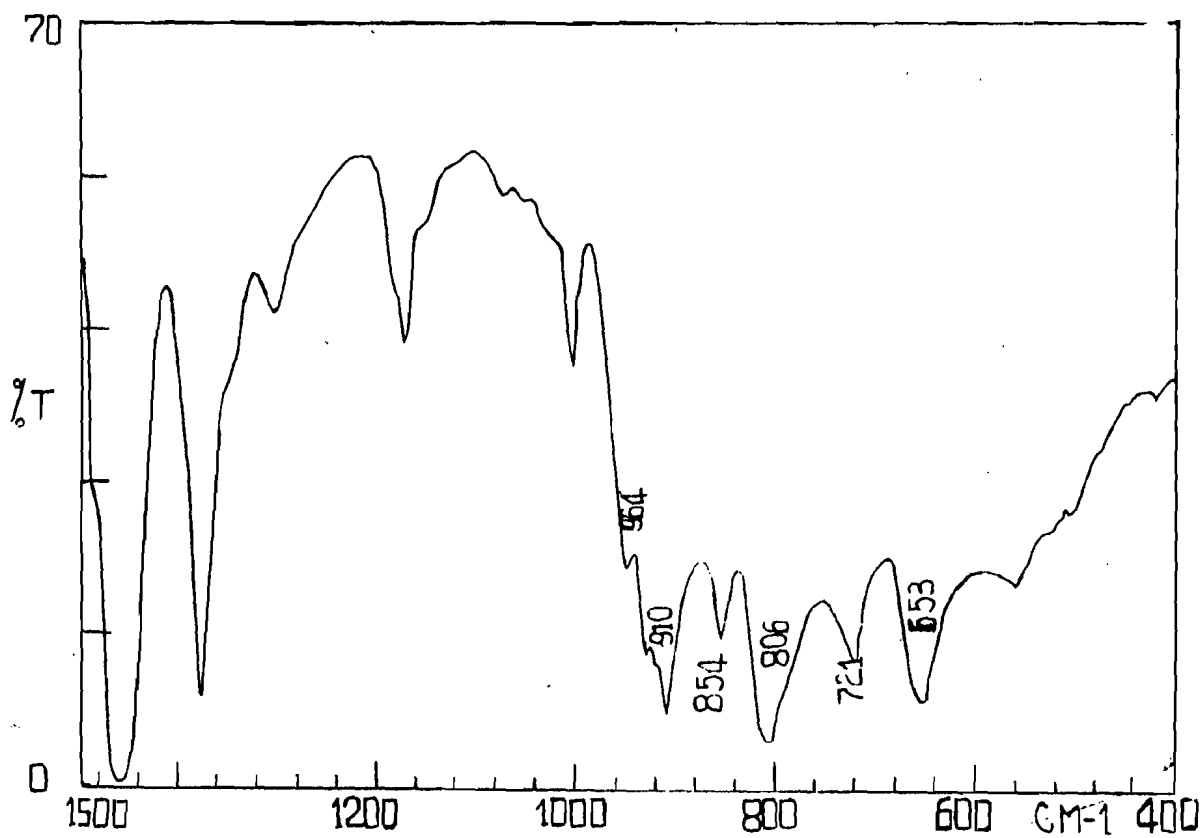
F = forte ; TF = très forte ; f = faible ; ep = épaulement ;  
m = moyenne

III\* (MoO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.MoO<sub>4</sub>1MN<sub>2</sub>

IV\* (MoO<sub>4</sub>SnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.MoO<sub>4</sub>1MN<sub>2</sub>

V\* (MoO<sub>4</sub>SnBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.MoO<sub>4</sub>1EN<sub>2</sub>

VI\* 2Sn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.MoO<sub>4</sub>1EN<sub>2</sub>



- III-6)  $TEN_3MoO_4 \cdot 2SnSnX_4$   
 avec (X = Cl, Br)  
 (VII)  $TEN_3MoO_4 \cdot 2SnCl_4$   
 (VIII)  $TEN_3MoO_4 \cdot 2SnBr_4 \cdot H_2O$

L'existence de composés dérivant de " l'hydroxyde de molybdate "  $MoO(OH)_3$  a été soulignée par STARTSEV et coll (50).

Les spectres infrarouge de ces complexes sont reproduits sur les figures (SVIII) et (SIX) et sur le tableau (SIII) sont reportées les bandes fondamentales.

L'anion  $MoO_4^{3-}$  libre est de symétrie  $Td$ . Dans  $TEN_3MoO_4 \cdot 3MX_3$  (avec M = Sb, Bi et X = Cl, Br) ,il est de symétrie  $C_{3v}$ . Ceci nous pousse à attribuer la bande à  $964 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_{Mo=O}$ .  $\nu_{MoO_3}$  est localisée à  $885 \text{ cm}^{-1}$  (faible) et à  $798 \text{ cm}^{-1}$  (forte).

Les données Mössbauer de ces complexes sont reportées sur le tableau ci-dessous :

Complexes	VII	VIII
$\delta$ (mm/s)	0,72	0,32
$\Delta E$ (mm/s)	0,80	0,27

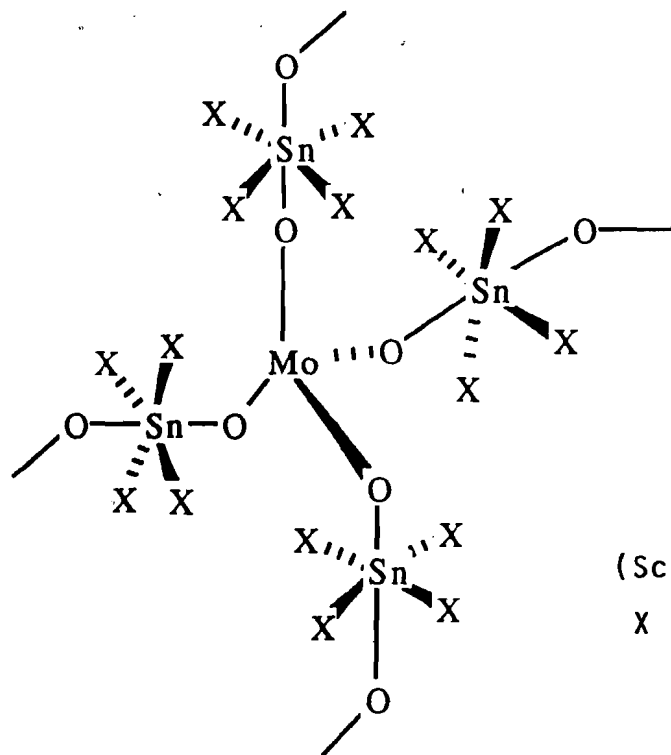
Les valeurs du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire nous permettent de conclure à un seul type  $SnIV$  covalent. La valeur du déplacement isomérique montre que l'environnement autour du Sn est octaédrique. TUDELA et coll(47) ont étudié par spectroscopie Mössbauer des complexes du type cis et trans  $SnX_4 \cdot 2L$  (47) et ont conclu à une complexation cis quand  $\Delta E = 0,55 \text{ mm/s}$  et trans au delà de  $0,60 \text{ mm/s}$  . Nous pouvons donc conclure à une coordination trans dans le chlorure et cis dans le bromure.

La similitude spectrale des complexes et la stéchiométrie  $MoO_4 | EN_3 \cdot 2SnX_4$  permettent d'envisager la même type de structure pour ces complexes. La structure proposée est tridimensionnelle avec un molybdate tétra-unidentate (schéma SVI), la coordination étant trans dans le chlorure et cis dans le bromure.

Tableau SIII

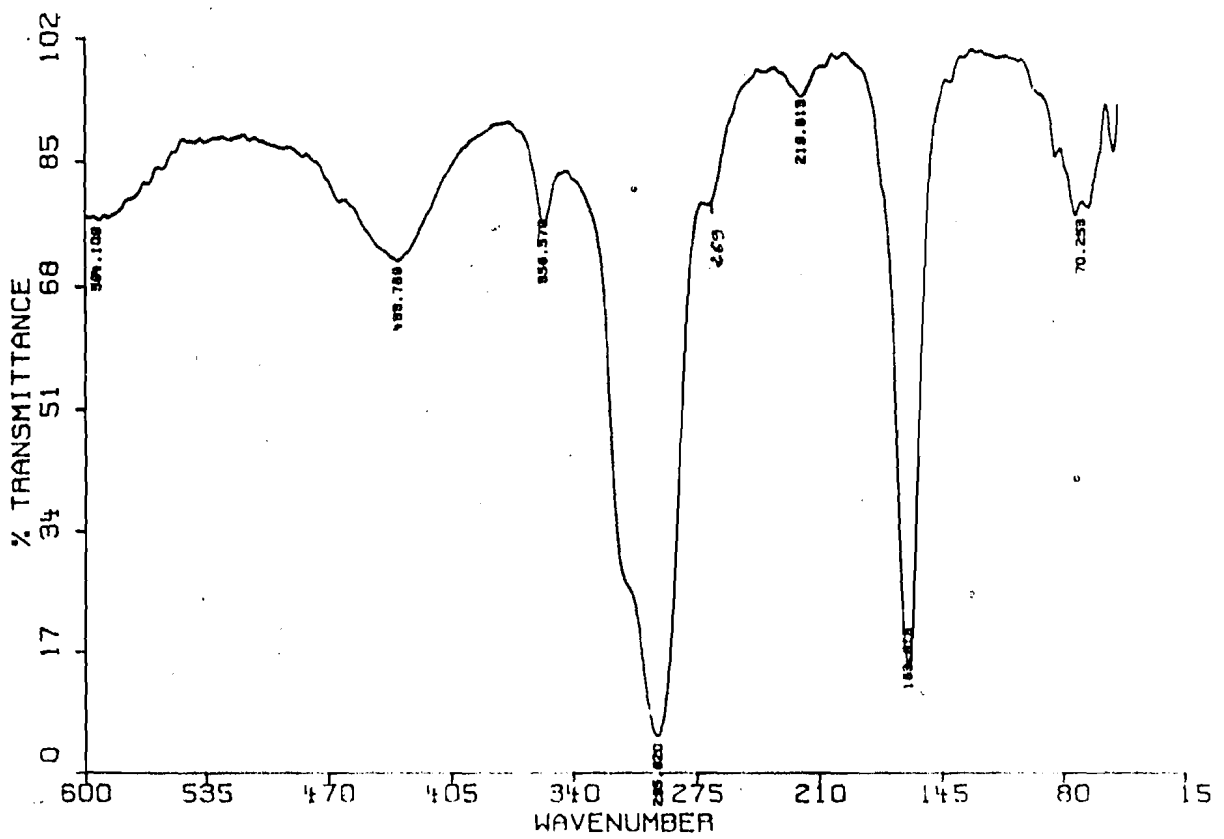
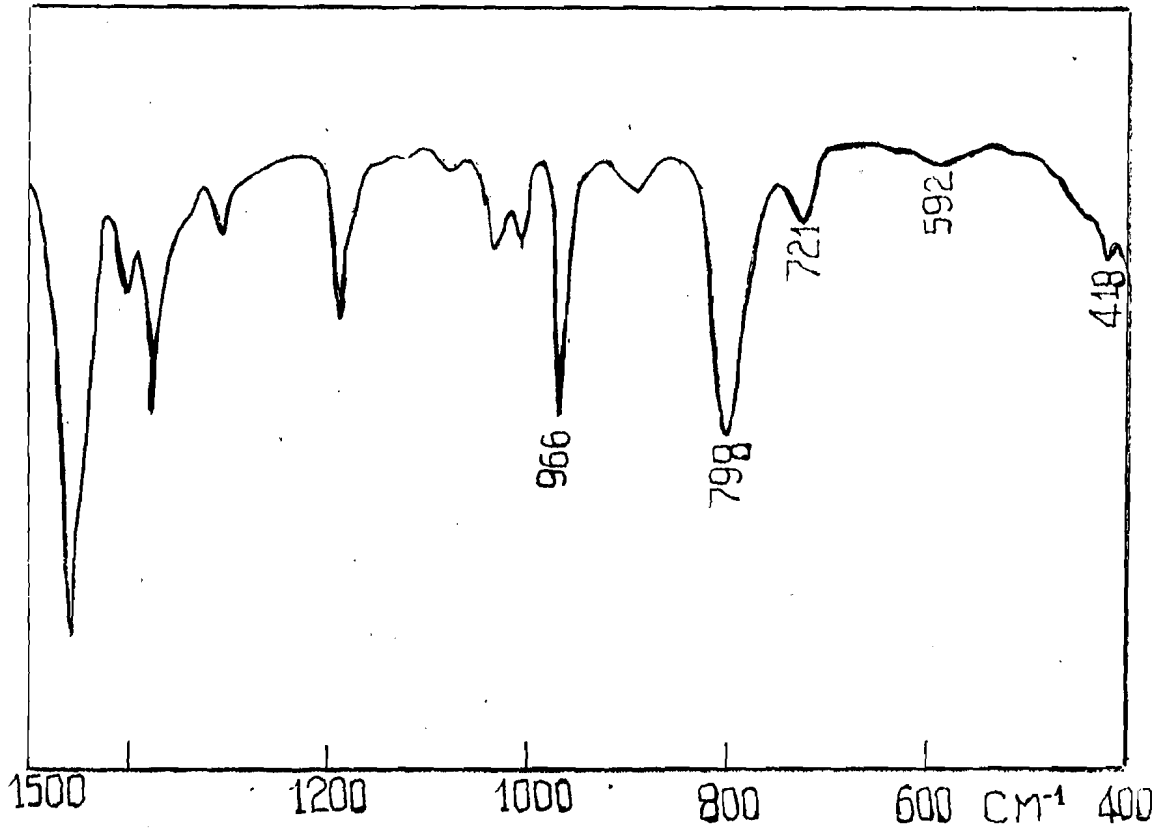
ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )	
	VII	VIII
$\sqrt{\text{Mo}=\text{O}}$	964 F	964 F
$\sqrt{\text{MoO}_3}$	889 f 798 F	889 f 798 F
$\delta\text{MoO}_3$	592 m 433 m 356 m	578 m 434 m 355 m
$\sqrt{\text{Sn}-\text{O}}$	315 ep 295 F	294 m 277 m
$\sqrt{\text{Sn}-\text{X}}$	295 TF	207 TF

TF = très forte ; F = forte ; f = faible ; m = moyenne.



(Schéma SVI)

X = Cl , Br



### CONCLUSION

La nature polychélatante du molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$  a été confirmée. Les composés obtenus sont de type addition simple  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{MX}_2$ , et de type substitution addition  $m(\text{R}_4\text{N})_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MMoO}_4 \cdot n\text{MX}_2$  avec ou sans  $\text{R}_4\text{NX}$  d'addition.

L'ion  $\text{MoO}_4^{3-}$  de symétrie  $\text{C}_{3v}$  a été mis en évidence pour la première fois dans ce travail.

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

Parmi les composés de substitution-addition avec les molécules de type  $\text{MX}_2$  sur la vingtaine de composés obtenus seuls cinq ont le tétraéthylammonium comme cation stabilisateur.

Alors que le molybdate donne un composé d'addition avec  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  quand le cation est le tétraméthylammonium, on observe une substitution-addition avec le tétraéthylammonium.

Vis-à-vis de  $\text{SnCl}_4$  le molybdate donne un composé de substitution-addition avec les deux cations, mais le tétraéthylammonium est le seul à donner des composés impliquant une réduction du molybdate  $\text{MoVI} \rightarrow \text{MoV}$ . Les composés de  $\text{SnX}_4$  que nous avons jusqu'ici synthétisés avec les autres anions tétraédriques  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{MeAsO}_2^-$ , étaient des composés du type  $\text{SnX}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN}$ ,  $\text{SnX}_4 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN}$  ou  $(\text{SnX}_4)_{1,5}\text{SO}_4\text{TMN}_2$ .

Ce n'est qu'avec l'oxalate que nous avons obtenu  $\text{TEN}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SnX}_4$ .

COMPLEXES AMINO-4-BENZENE SULFONATO

INTRODUCTION :

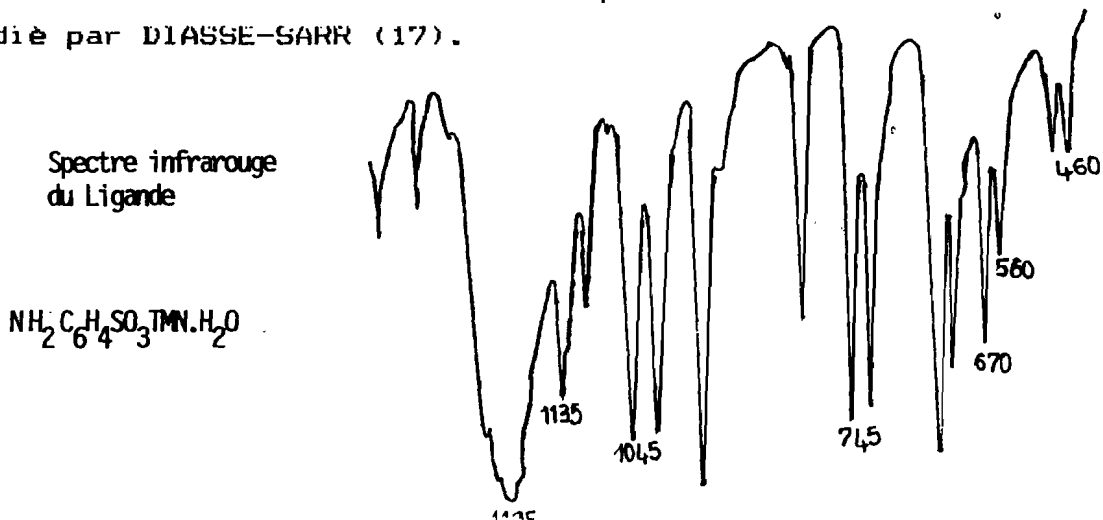
La spectroscopie infrarouge des complexes sulfonato a été déjà initiée par SIMON et KRIEGSMAN(8) qui ont étudié l'acide méthane sulfonique.

Des complexes alkyl sulfonato ont été étudiés par HOULION et TARTAR (9), FUJIMORI (10), les sulfonates aromatiques par BELLAMY (11) et CULTHUP (12), les fluoro sulfonate par AUBKE et Coll (13).

Dans notre laboratoire, SARR et DIOP (14) ont étudié par spectroscopie infrarouge les complexes phenyl sulfonato et GUEYE (2) quelques complexes pyridine-3 sulfonato.

La spectroscopie infrarouge ne nous permet pas à priori de déterminer la nature monodentate, bidentate ou tridentate de l'anion comme cela peut se faire avec les oxanions non substitués, la théorie des groupes s'appliquant mal aux anions substitués.

Nous avons repris le travail de GUEYE afin de l'affiner, afin de préciser davantage la nature coordinante de l'ion amino-4-benzène sulfonato et de pouvoir le comparer avec l' amino-4-benzène sulfonato étudié par QAMAR(48) et le sulfate étudié par DIASSE-SARR (17).

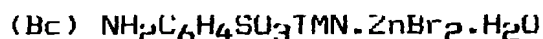
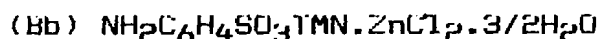
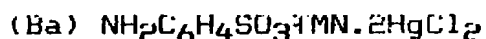


## A - Complexes d'addition

Nous envisageons pour tous les composés amino-4-benzène sulfonato d'utiliser d'autres méthodes parmi lesquelles : le Mössbauer ou la RMN à l'état solide ou en solution de façon à avoir plus d'informations sur les centres métalliques.



(n = 1 ; 2) (M = Hg, Zn ; X = Cl, Br)



Sur le tableau A, nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales de ces complexes et sur les figures, B et C les spectres infrarouge de, Bb et Bc respectivement.

Les spectres infrarouge des complexes Bb et Bc sont très similaires.  $\sqrt{\text{ZnCl}}$  apparaît sur le spectre de Bb à  $280 \text{ cm}^{-1}$ , alors que  $\sqrt{\text{Zn-Br}}$ , sur le spectre de Bc est localisée à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . La perturbation des bandes du groupement  $\text{SO}_3$  permet de dire qu'il y'a coordination. Sur la base du spectre infrarouge nous envisageons cinq structures pour Ba et trois structures pour Bb et Bc.

Pour Ba nous proposons :

- Une structure discrète avec les deux  $\text{HgCl}_2$  liés à des oxygènes (schéma 1a).
- Une structure discrète avec les deux  $\text{HgCl}_2$  liés aux oxygènes par chélation (schéma 1b).
- deux structures discrètes dans lesquelles un  $\text{HgCl}_2$  est lié à l'azote et l'autre aux oxygènes, soit par tri-o-chélation, soit par chélation (schémas 1c et 1d respectivement).
- Une structure tridimensionnelle avec tous les oxygènes et l'azote liés (schéma 1e).



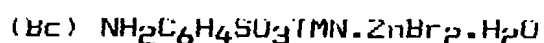
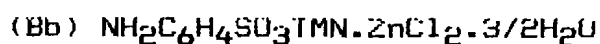
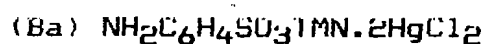
Pour les complexes Bb et Bc nous proposons :

- deux structures discrètes dans lesquelles un  $MX_2$  est lié aux oxygènes soit par tri-o-chélation, soit par chélation (schémas 1f et 1g respectivement). (Vu le nombre de sites donneurs nous n'envisageons pas le cas de la coordination par un seul atome).
- Une structure en chaîne infinie avec des  $MX_2$  liés aux oxygènes et servant de pont (schéma 1h).

TABLEAU - A

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )		
	Ba	Bb	Bc
$\nu_s SO_3$	1240 ep 1120 m 1165 F 1150 F 1130 m 1120 ep 1035 m	1220 m 1165 m 1155 ep 1130 m 1100 F 1045 m 1035 m	1120 m 1145 m 1155 ep 1130 m 1110 F 1045 m 1035 m
$\nu C-S$	840 m	840 m	840 m
$\delta SO_3$	580 m 570 F 420 m	575 F 540 f 420 m	575 F 540 f 420 m
$\nu M-O$	320 m	310 f	350 tf
$\nu M-X$	270 F	280 TF	200 m

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



## **CHAPITRE II**

### **COMPLEXES AMINO-4-BENZENE SULFONATO**

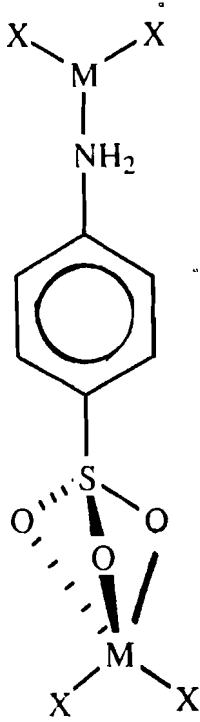


Schéma Ic

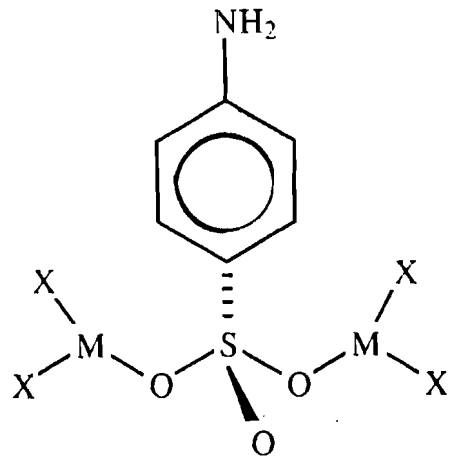


Schéma Ia

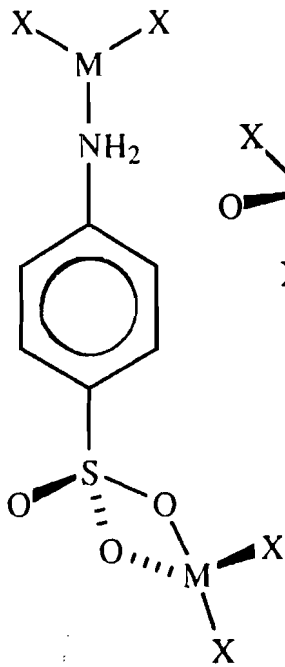
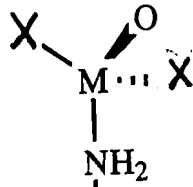


Schéma Id

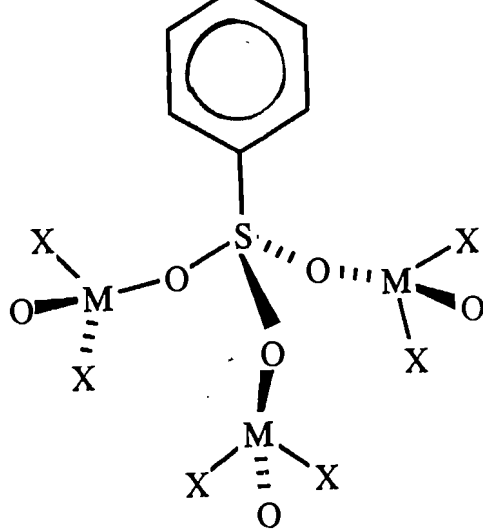


Schéma Ie

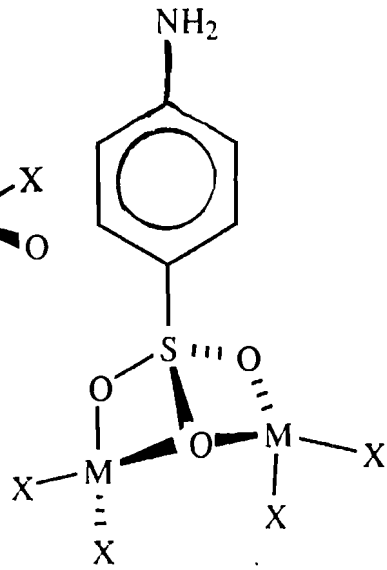


Schéma Ib

( X = Cl )

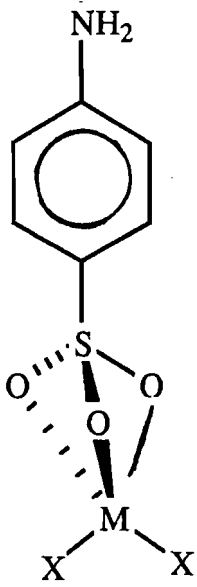


Schéma If

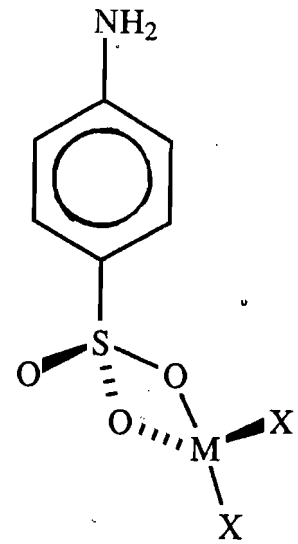


Schéma Ig

X = Cl , Br

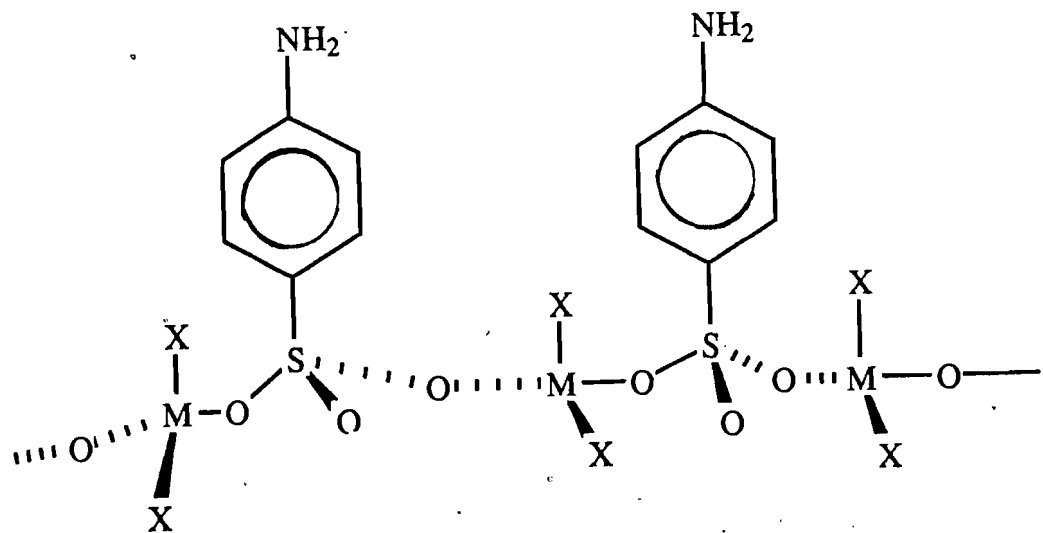


Schéma Ih

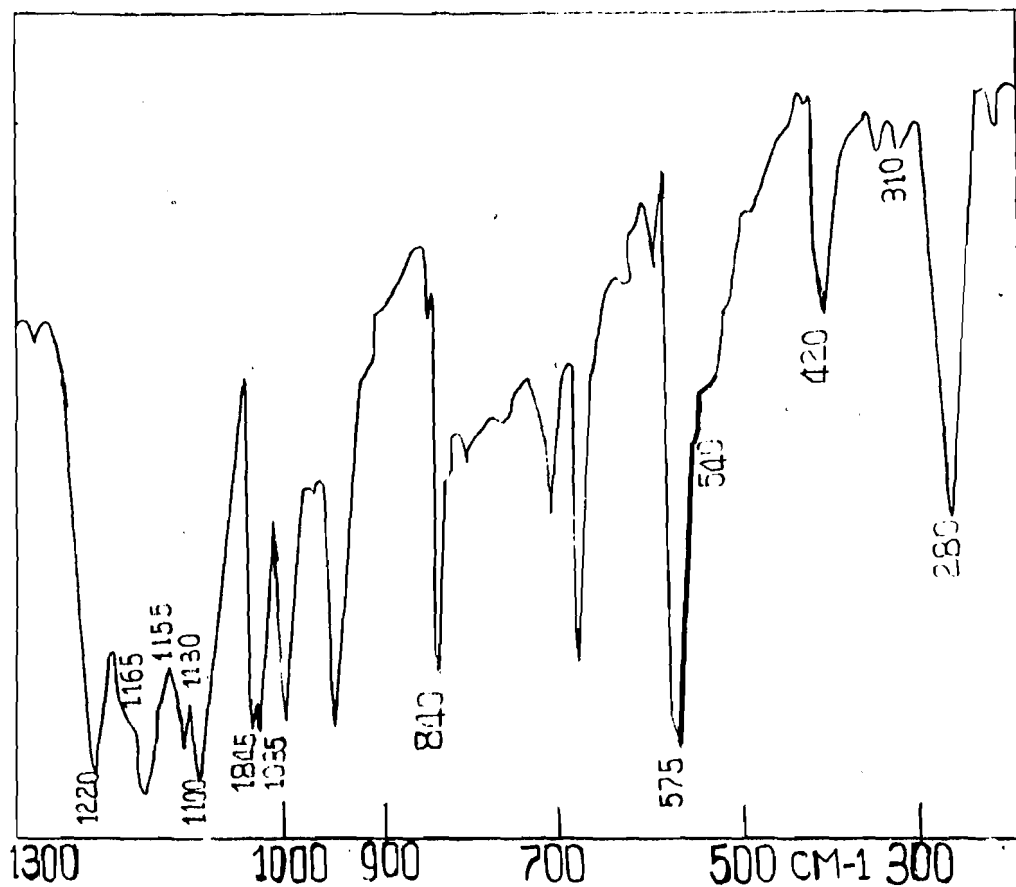
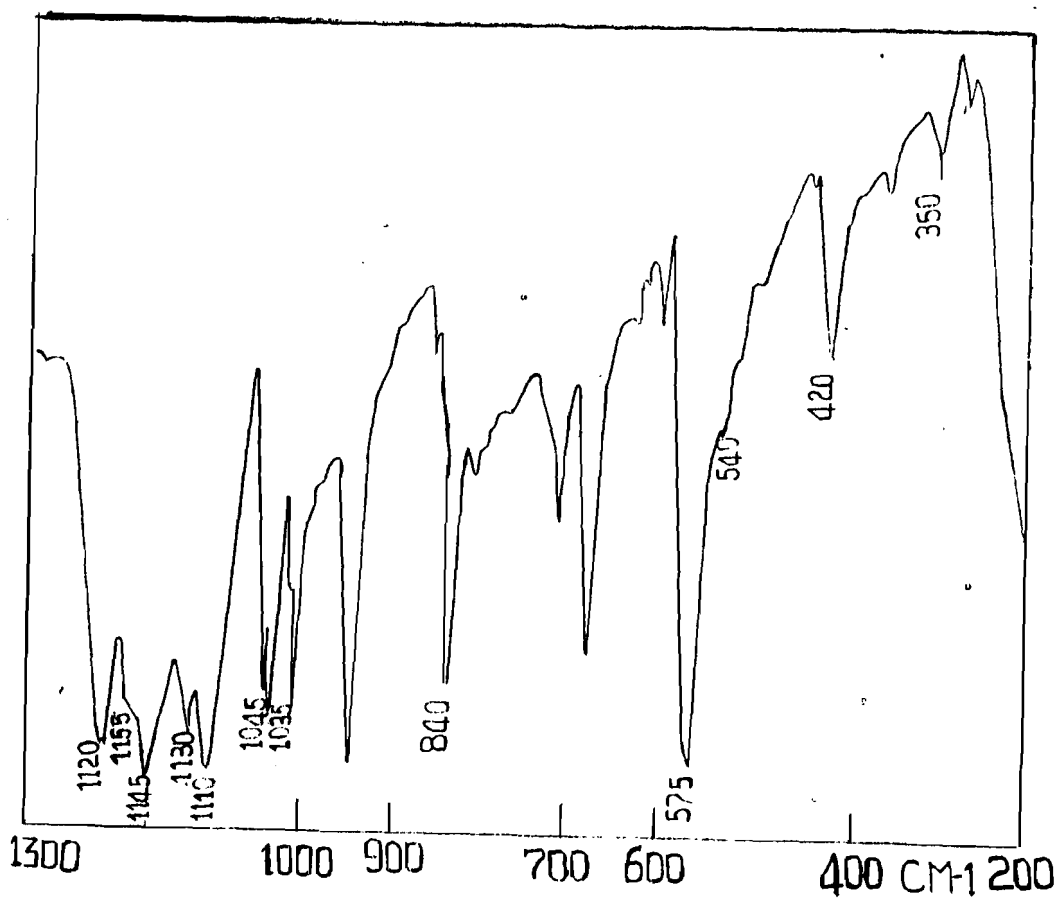


Figure C :  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



1-2°)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{MX}_n$

(n = 2 ; 3 M = Hg, Sn, Cd, Sb ; X = Cl, Br)

(Bd)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{HgBr}_2.3\text{H}_2\text{O}$

(Be)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{SnCl}_2.$

(Bf)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{CdCl}_2.3/4\text{H}_2\text{O}$

(Bg)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{SbCl}_3.\text{H}_2\text{O}$

Les attributions des bandes fondamentales des complexes sont reportées sur le tableau B.

Les figures D, E et F représentent les spectres infrarouge des complexes Bd, Be et Bg respectivement.

La similitude spectrale dans le cas des complexes Bd, Be et Bf permet d'envisager les mêmes types de comportement du ligande et partant, les mêmes structures pour ces composés. Nous proposons 5 types de structures :

- deux structures discrètes dimères dans lesquelles un  $\text{MX}_2$  est lié à l'azote et les autres aux oxygènes soit par tri-o-chélation, soit par chélation (schémas 11a et 11b respectivement).

- Une structure discrète dimère dans laquelle deux  $\text{MX}_2$  sont liés aux azotes et l'autre aux oxygènes par uni-coordination (schéma 11c).

- Une structure discrète dimère avec tous les  $\text{MX}_2$  liés aux oxygènes par chélation (schéma 11d).

- Une structure en couche infinie avec des O-donneurs (schéma 11e). Par souci de symétrie nous nous limiterons au seul cas des oxygènes donneurs.

Dans le cas du complexe  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}.1,5\text{SbCl}_3.\text{H}_2\text{O}$ , nous proposons les mêmes structures, avec  $\text{MX}_2$  remplacé par  $\text{SbCl}_3$ .

TABEAU - B

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )			
	Bd	Be	Bf	Bg
√sSO <sub>3</sub>	1236 m 1153 F 1124 F 1033 F	1244 F 1180 f 1157 F 1123 F 1034 F	1208 F 1189 m 11657 m 1133 m 1074 F 1033 F	1255 ep 1245 m 1160 F 1135 m 1110 ep 1040 F
√C-S	849 m	835 m	832 m	840 m
δSO <sub>3</sub>	601 F 557 F 454 m 374 F	560 F 429 F 389 F	586 F 460 f 420 F 408 ep	570 m 560 F 427 m 388 m
√M-U	344 m 304 m	299 F 287 F	340 f	299 F
√M-X	188 F	248 F 237 F	203 m	275 F 255 F

m = moyenne ; ep = épaulement ; F = forte ; f = faible ;

(Bd) NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>TMN.1,5HgBr<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O

(Be) NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>TMN.1,5SnCl<sub>2</sub>

(Bf) NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>TMN.1,5CdCl<sub>2</sub>.3/4H<sub>2</sub>O

(Bg) NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>TMN.1,5SbCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

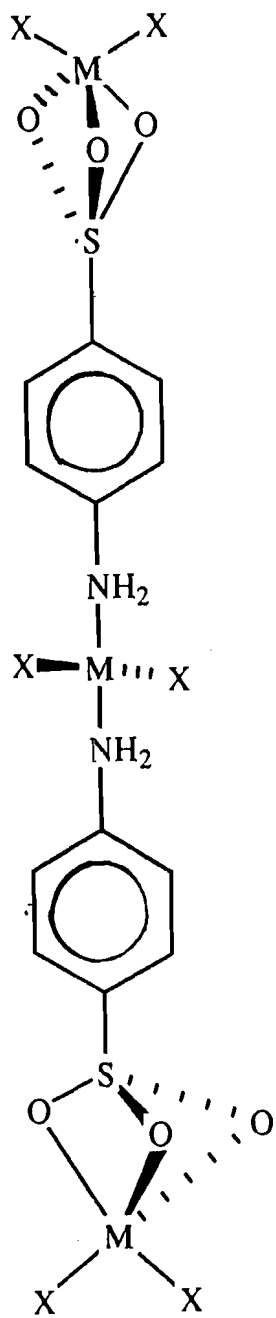


Schéma IIa

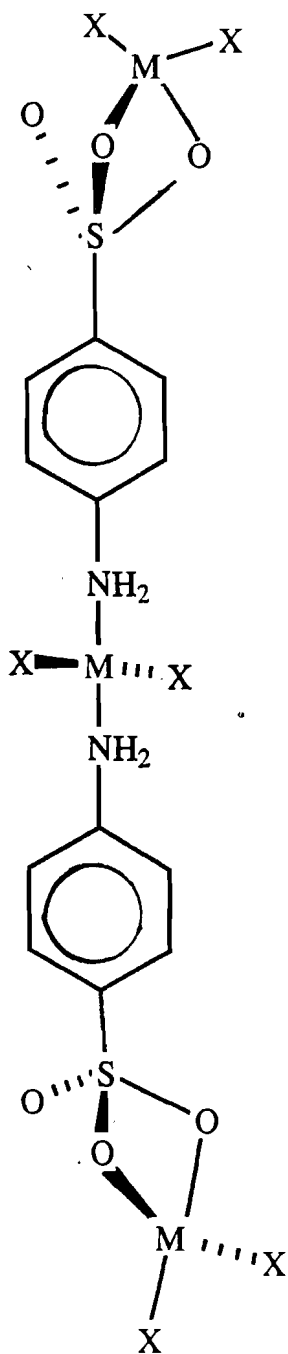


Schéma IIb

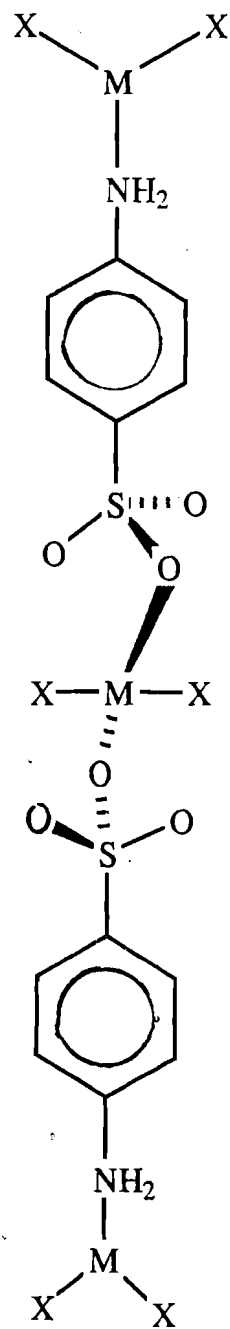


Schéma IIc

X = Cl , Br



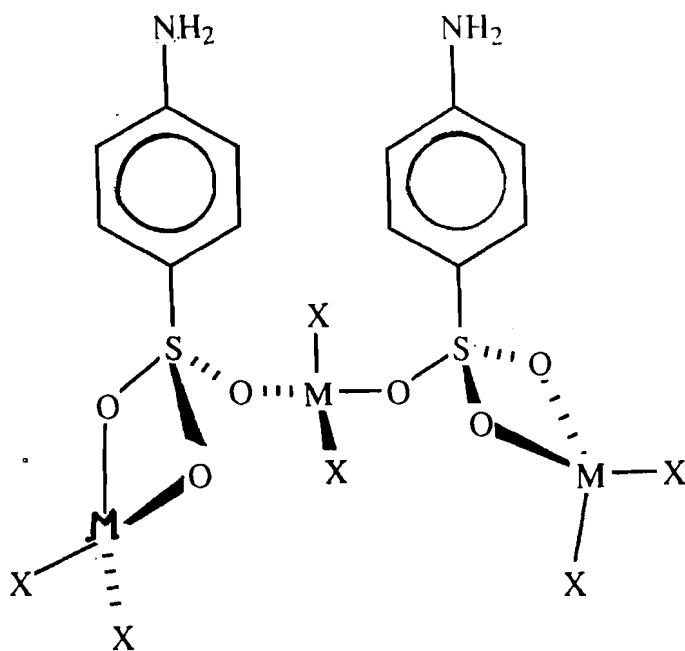


Schéma IIId

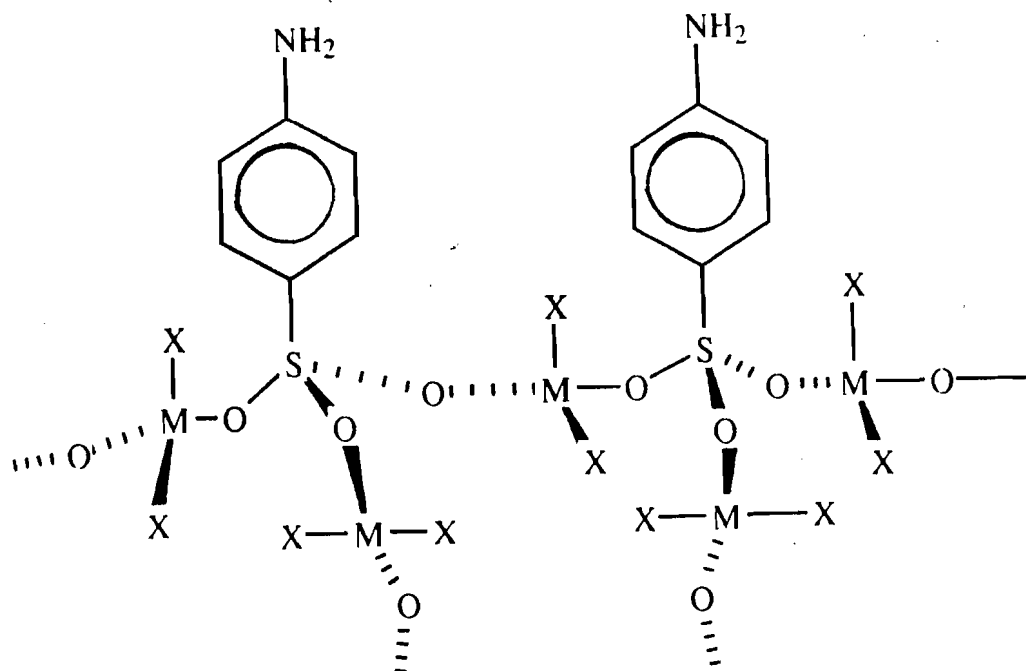
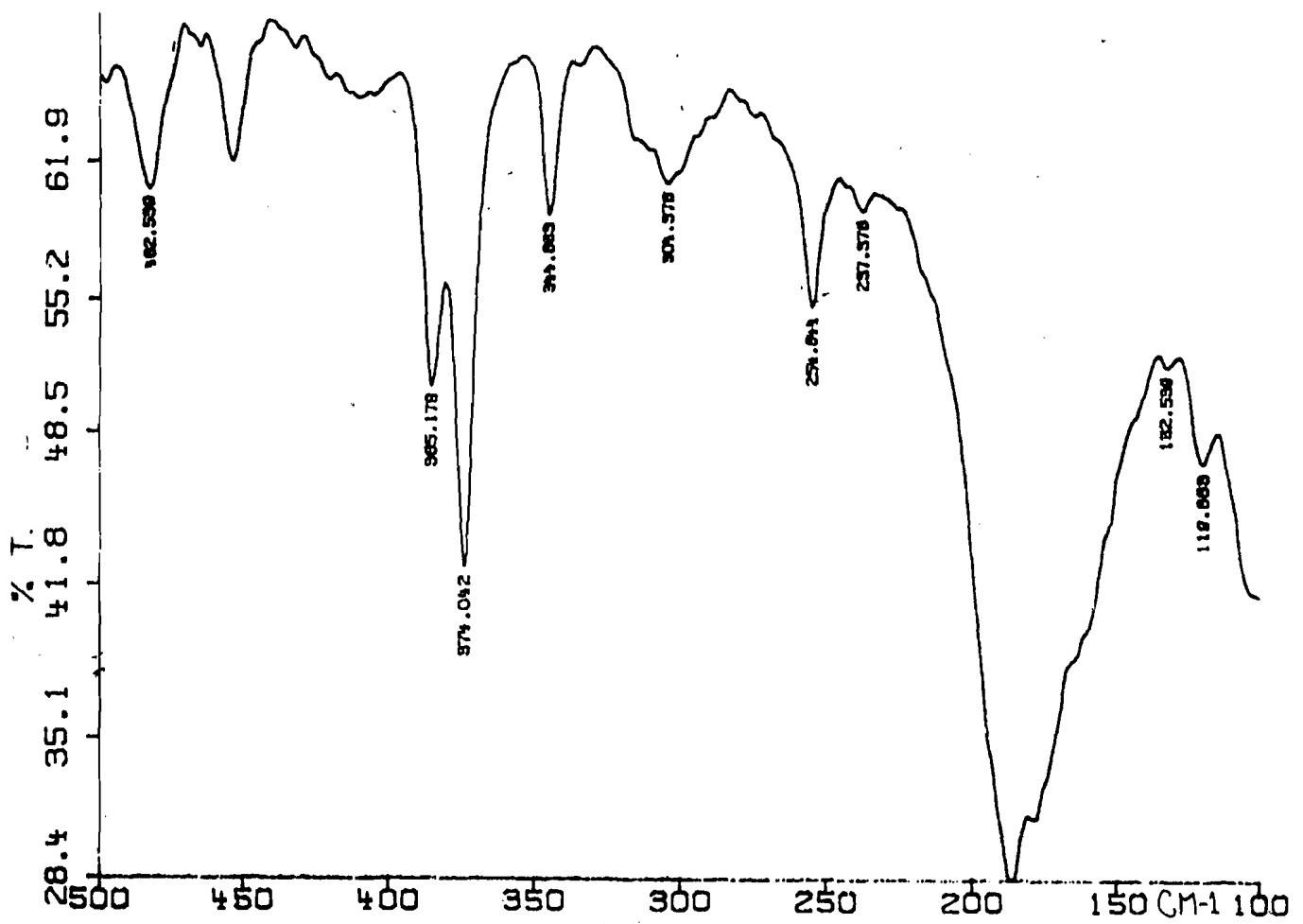
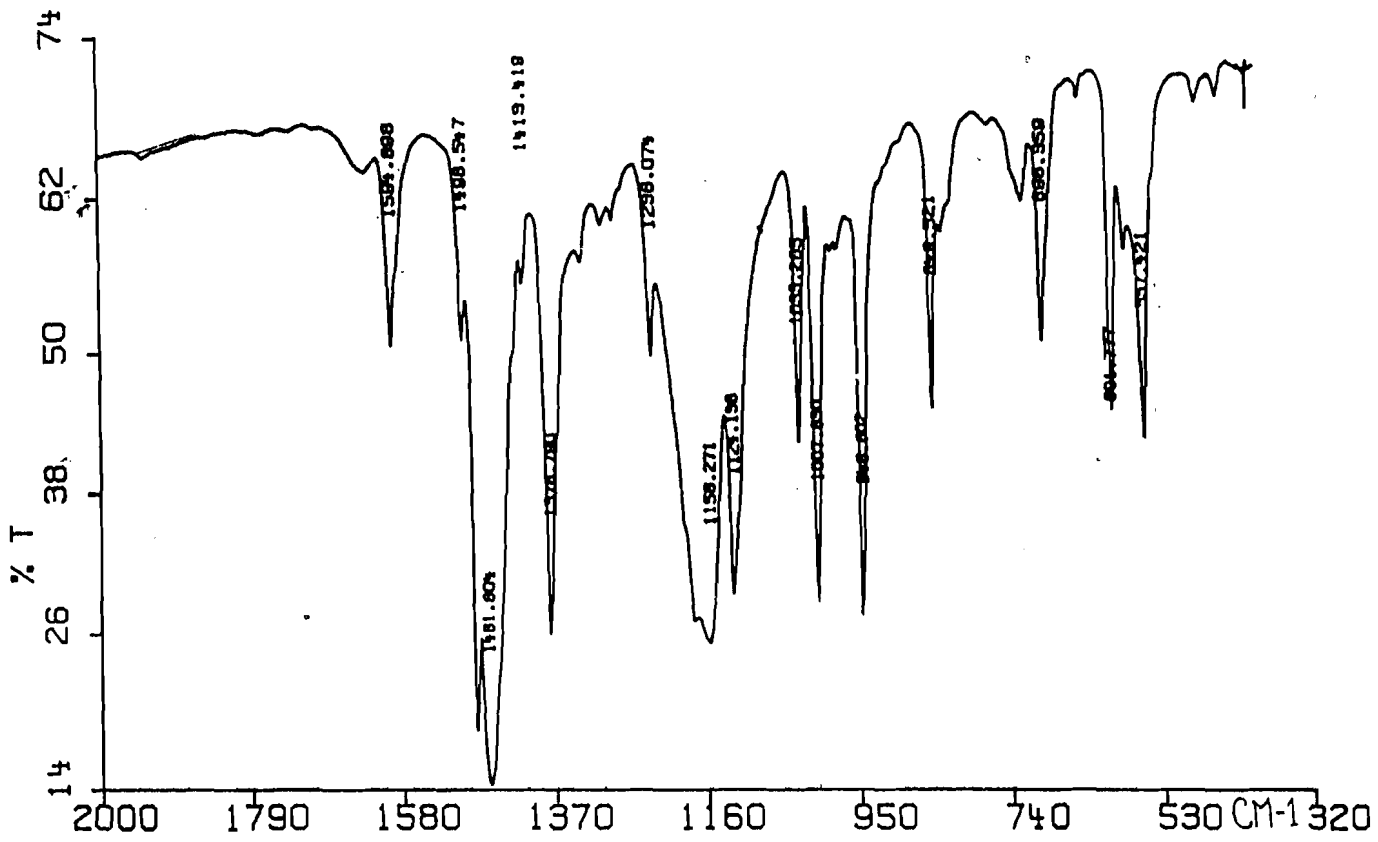


Schéma IIe

Figure D :  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot 1,5 \text{HgBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



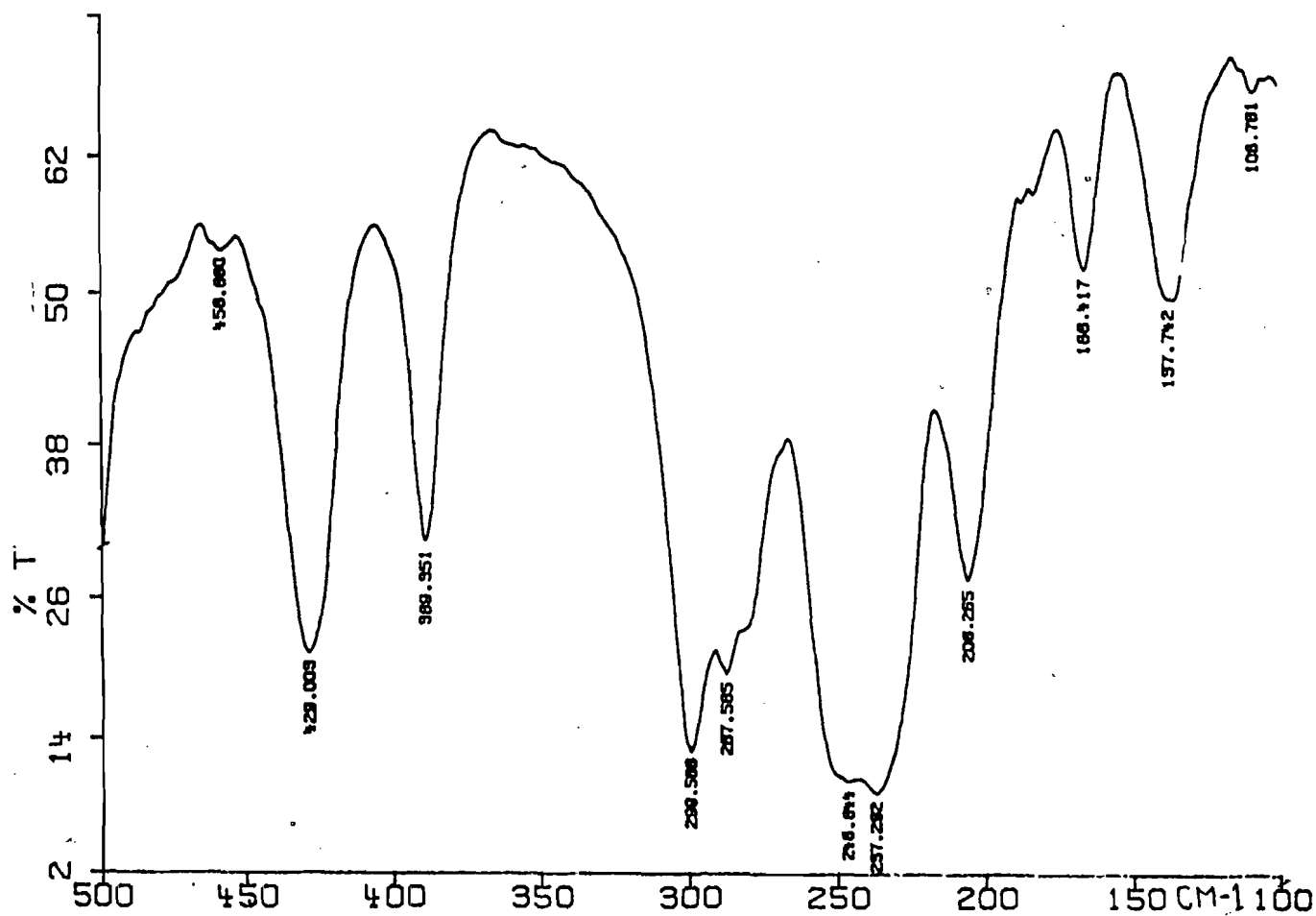
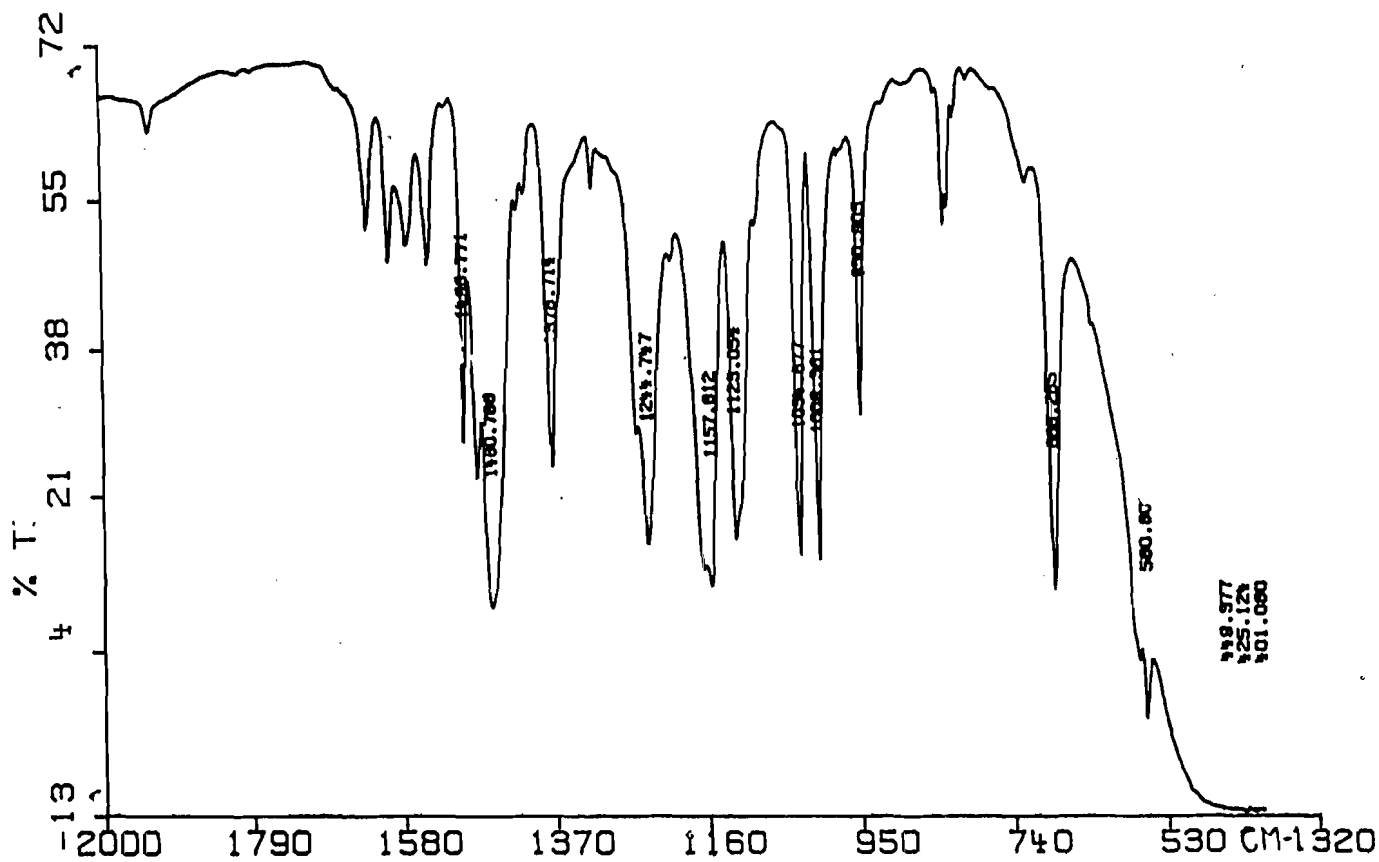
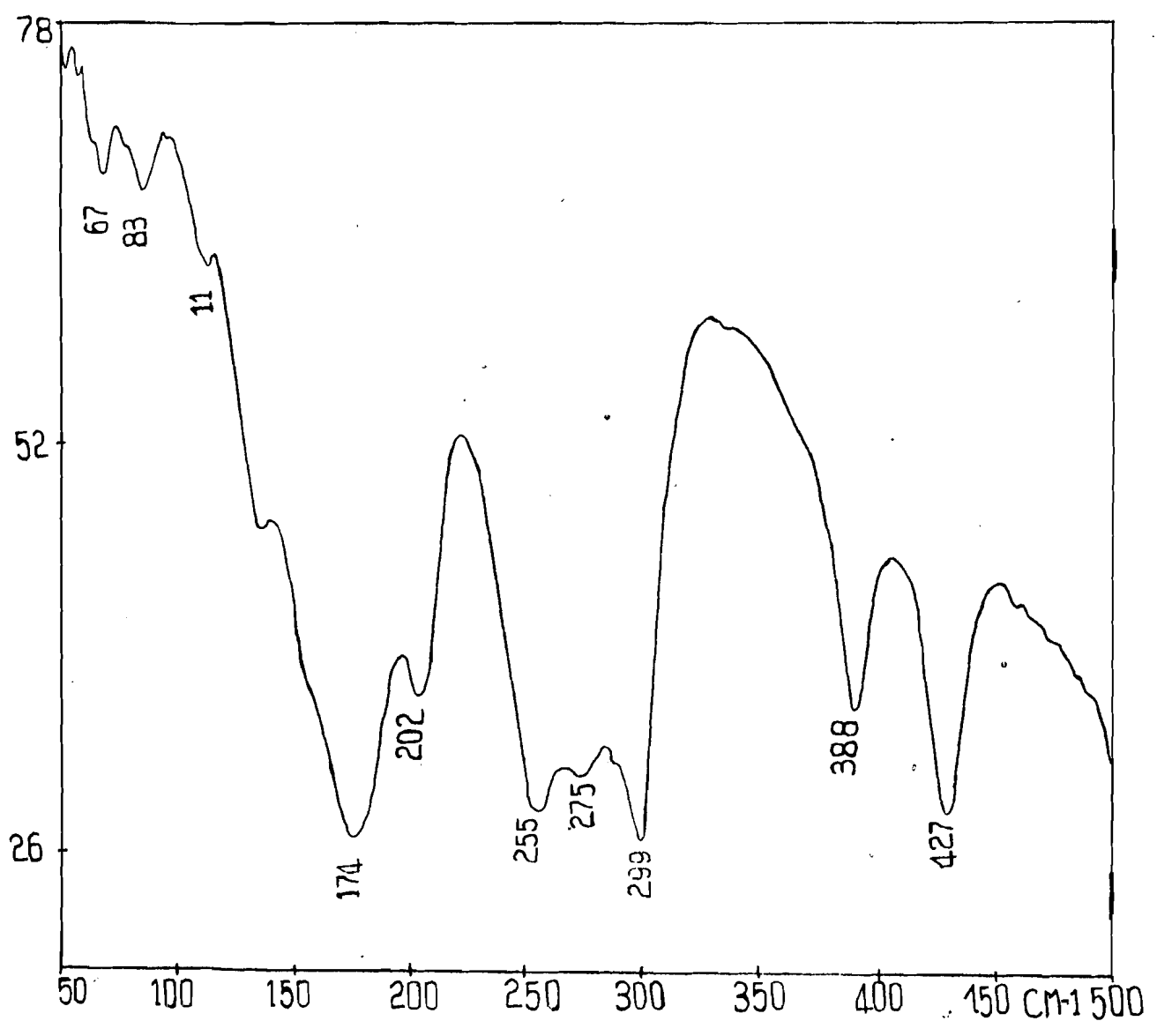
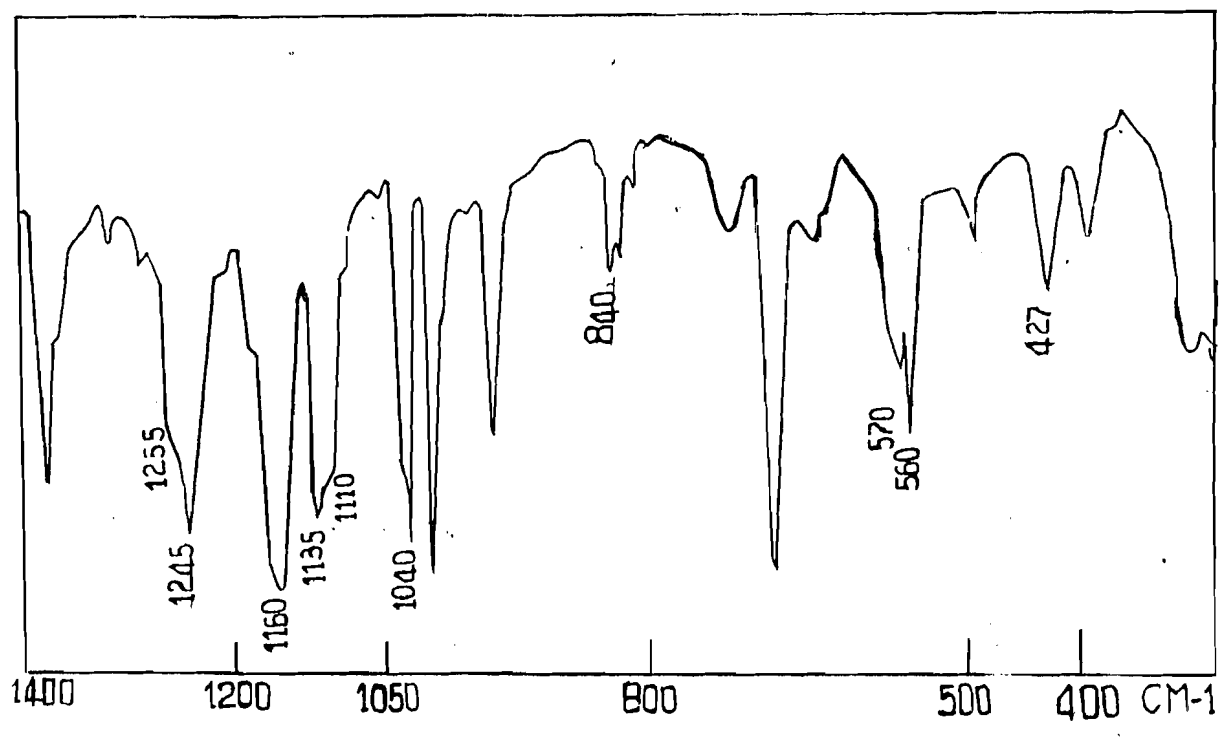


Figure F :  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot 1,5 \text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



I-3°)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN} \cdot \text{SnCl}_5\text{TMN}$

Le spectre infrarouge du complexe ci-dessus est reproduit sur la figure 6 ; sur le tableau C sont reportées les attributions des bandes fondamentales.

La vibration de valence  $\nu\text{SnCl}_5$  est localisée à  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Sn-O}$  apparaît à  $310\text{ cm}^{-1}$ .

Partant de ces données spectrales, nous proposons une structure discrète avec un Sn à environnement octaédrique, lié à l'azote ou à un des oxygènes (schéma III).

La spectroscopie Mössbauer ou la RMN de l'oxygène ou de l'azote permettra de confirmer le type de coordination.

TABLEAU - C

Attributions	$\nu\text{SO}_3$	$\nu\text{C-S}$	$\nu\text{SO}_3$	$\nu\text{Sn-O}$ ou $\nu\text{Sn-N}$	$\nu\text{SnCl}_5$
Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	1250 ep 1035 F 1240 F 1180 ep 1150 F 1110 F	840 m	570 m 425 m 380 m	310 F	300 F

ep = épaulement ; F = forte ; m = moyenne.

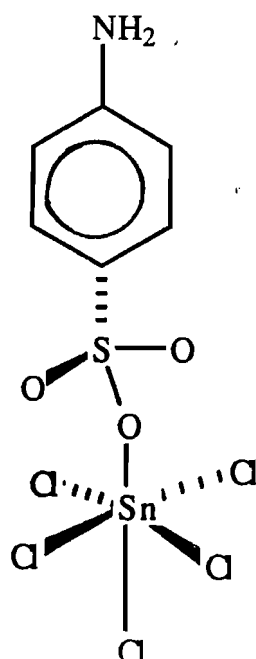
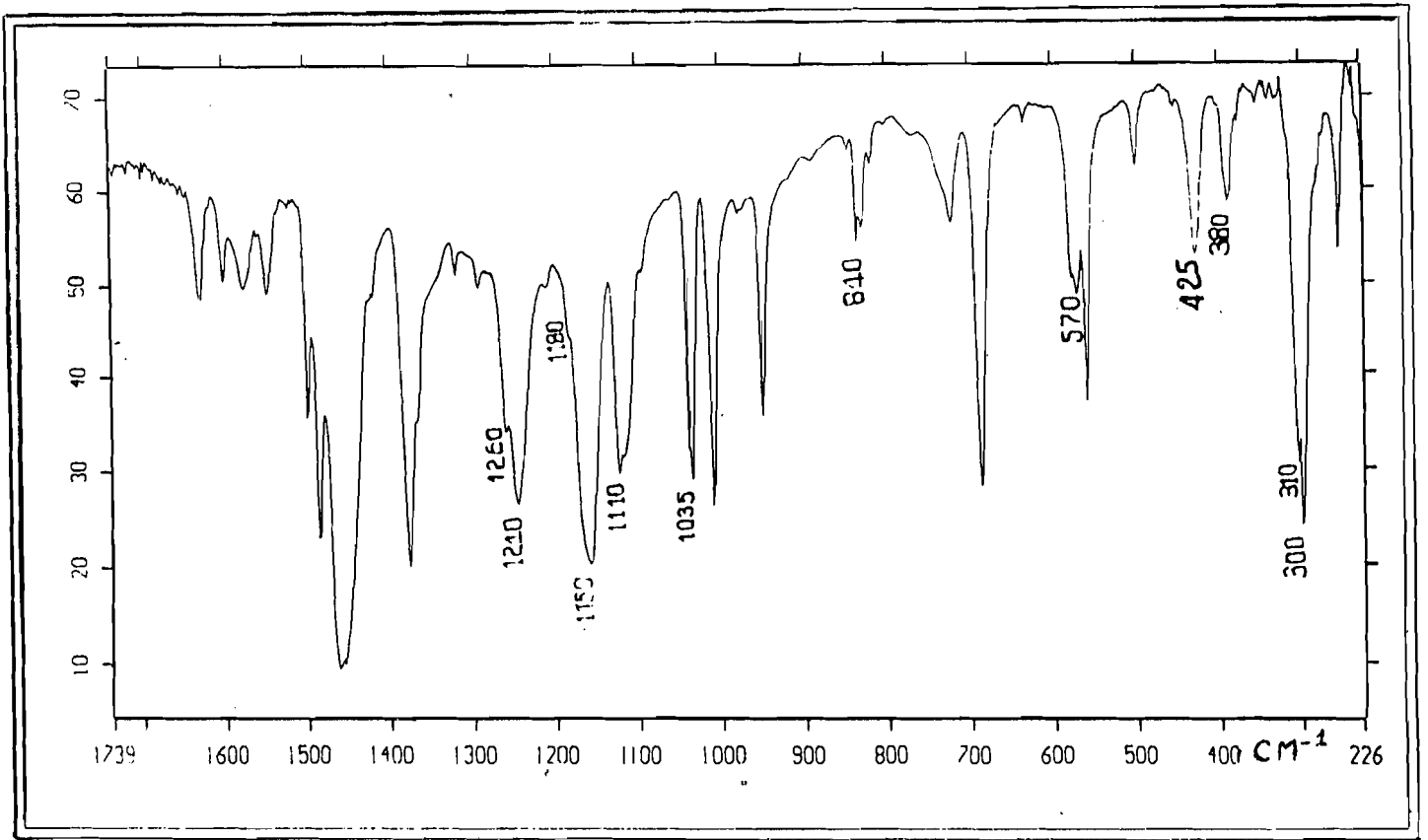


Schéma III

Figure G :  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}$  .  $\text{SnCl}_5\text{TMN}$



—————  
—————  
—————  
—————

B-COMPLEXES DE SUBSTITUTION-ADDITION

Fosons A = NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>

(Ca) TMNA.CoA<sub>2</sub>.2CoBr<sub>2</sub>.1/2H<sub>2</sub>O

(Cb) TMNA.3(CdBrA).2CdBr<sub>3</sub>TMN

et

(Cc) TMNA.2FeCl<sub>2</sub>A.

Les spectres infrarouge des complexes Ca, Cb et Cc sont reproduits sur les figures H, I et J respectivement ; les attributions des principales bandes sont reportées sur le tableau D.

Pour le complexe Ca, la présence de deux bandes à 331 et 294 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons aux vibrations  $\sqrt{\text{Co-O}}$ , montre l'existence de deux distances Co-O.  $\sqrt{\text{Co-Br}}$  est localisée à 228 cm<sup>-1</sup>. La structure proposée est discrète (schéma IVa).

S'agissant du complexe Cb,  $\sqrt{\text{Cd-O}}$  est pointée à 293 cm<sup>-1</sup> alors que  $\sqrt{\text{Cd-Br}}$  apparaît à 177 cm<sup>-1</sup>. Par souci de symétrie, nous nous limiterons à une structure discrète (schéma IVb).

Enfin pour le complexe Cc, la bande très forte localisée à 355 cm<sup>-1</sup> est attribuée à  $\sqrt{\text{Fe-Cl}}$ .

Nous proposons les structures discrètes suivantes (schémas IVc, IVd, IVe et IVf). La spectroscopie Mössbauer permettra de déterminer l'existence d'un seul ou de deux types de fer.

Schéma IVa

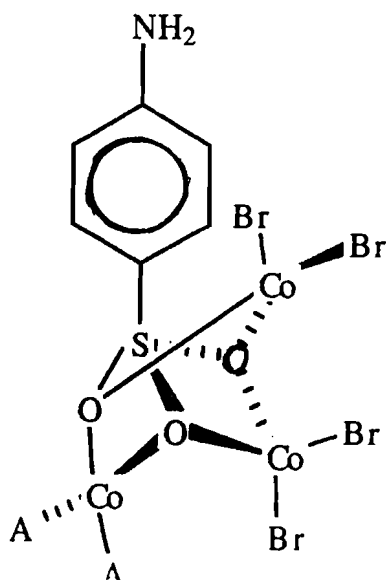


TABLEAU-D

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES (Cm <sup>-1</sup> )		
	(Ca)	(Cb)	(Cc)
$\nu_{\text{SO}_2}$	1219 F 1189 f 1161 m 1135 f 1102 f 1078 F 1040 F	1208 F 1189 tf 1168 F 1133 m 1075 m 1045 m	1303 f 1245 F 1210 f 1157 F 1123 F 1033 m
$\nu_{\text{C-S}}$	832 F	833 m	847 m
$\delta_{\text{SO}_2}$	583 m 552 m 420 F 412 F	470 tf 455 f 420 TF 408 ep	572 F 429 F 389 m
$\nu_{\text{M-X}}$	228 TF	177 TF	355 TF
$\nu_{\text{M-O}}$	331 F 294 F	310 ep 293 m	315 F 299 F

(M = Co, Cd, Fe X = Br, X)

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

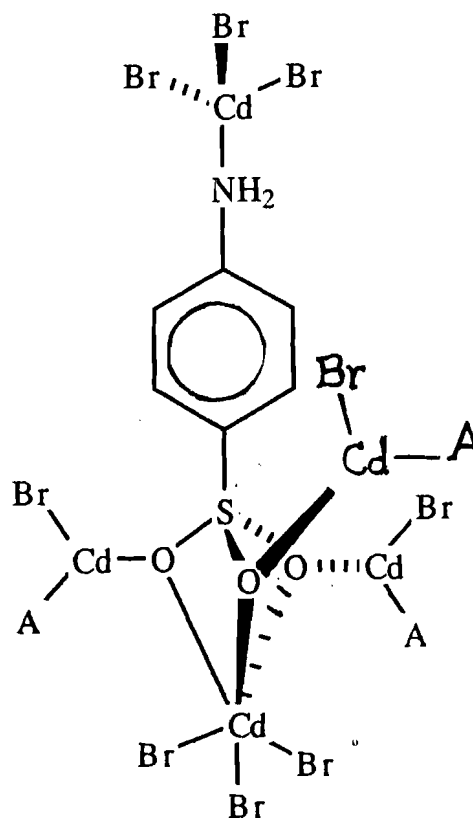
(Ca) TMNA.CoA<sub>2</sub>.2CoBr<sub>2</sub>.1/2H<sub>2</sub>O

(Cb) TMNA.3(CdBrA).2CdBr<sub>3</sub>TMN

(Cc) TMNA.2FeCl<sub>2</sub>A.

Avec A = NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>

Schéma IVb





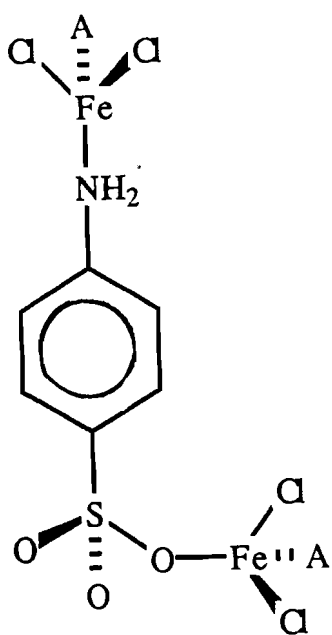


Schéma IVc

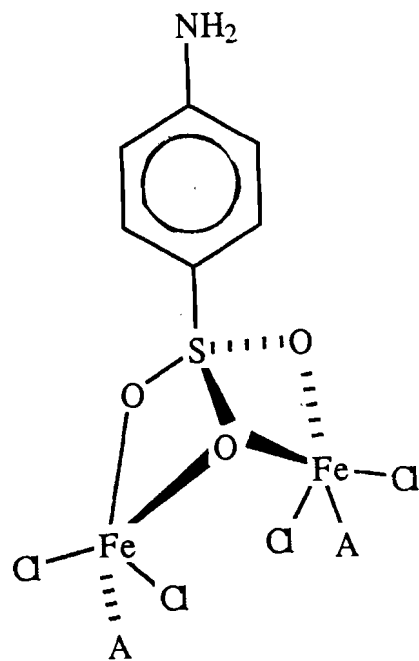


Schéma IVd

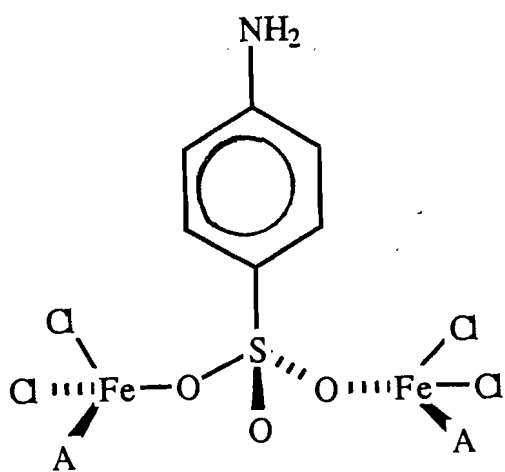


Schéma IVe

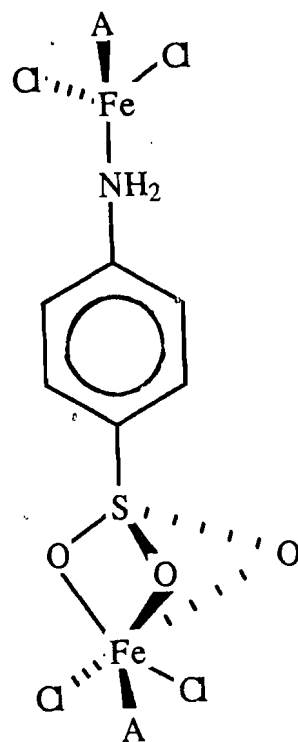


Schéma IVf

A = NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>

Figure H :  $\text{TMNA} \cdot \text{CoA}_2 \cdot 2\text{CoBr}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

avec  $\text{A} \equiv \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$

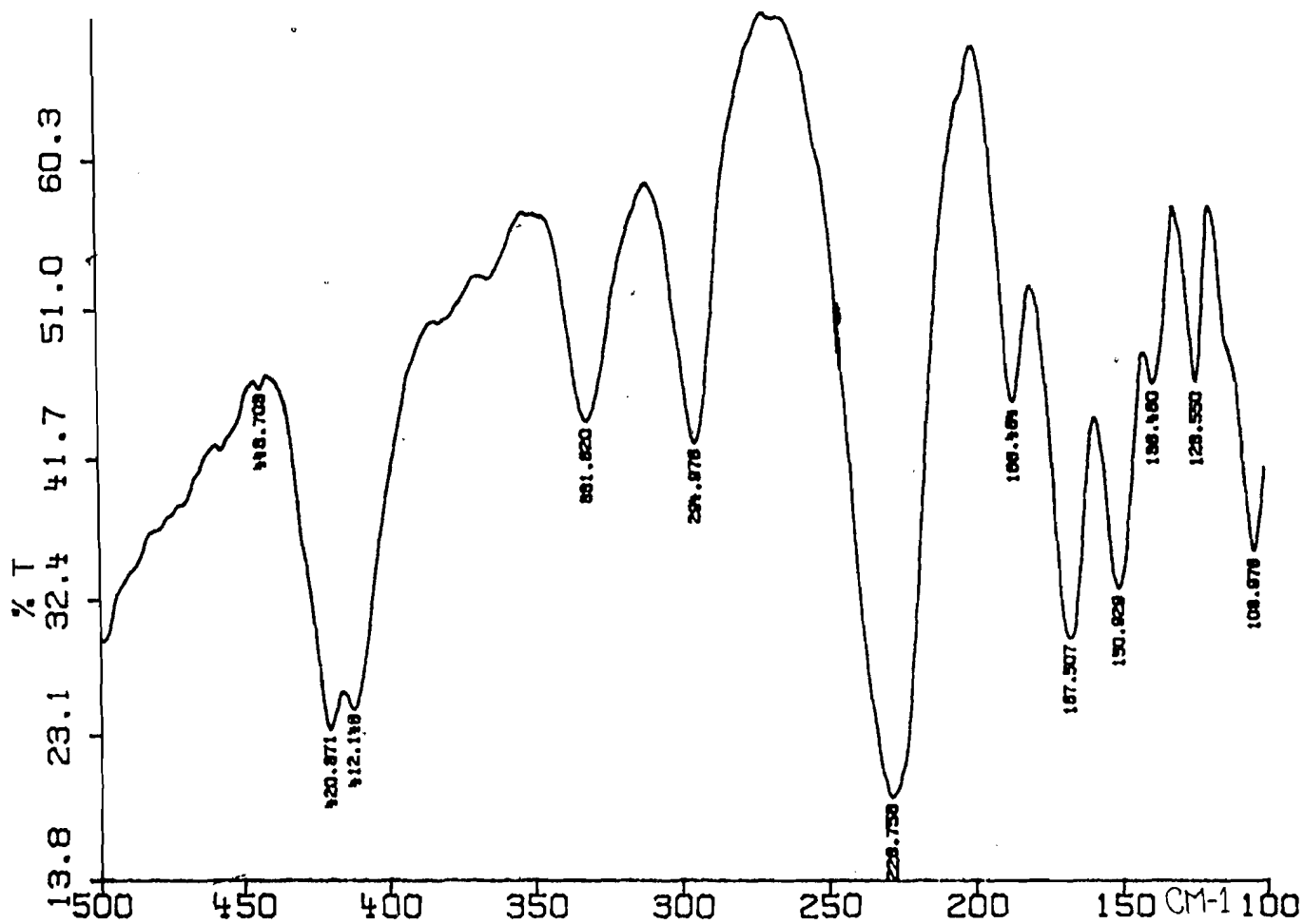
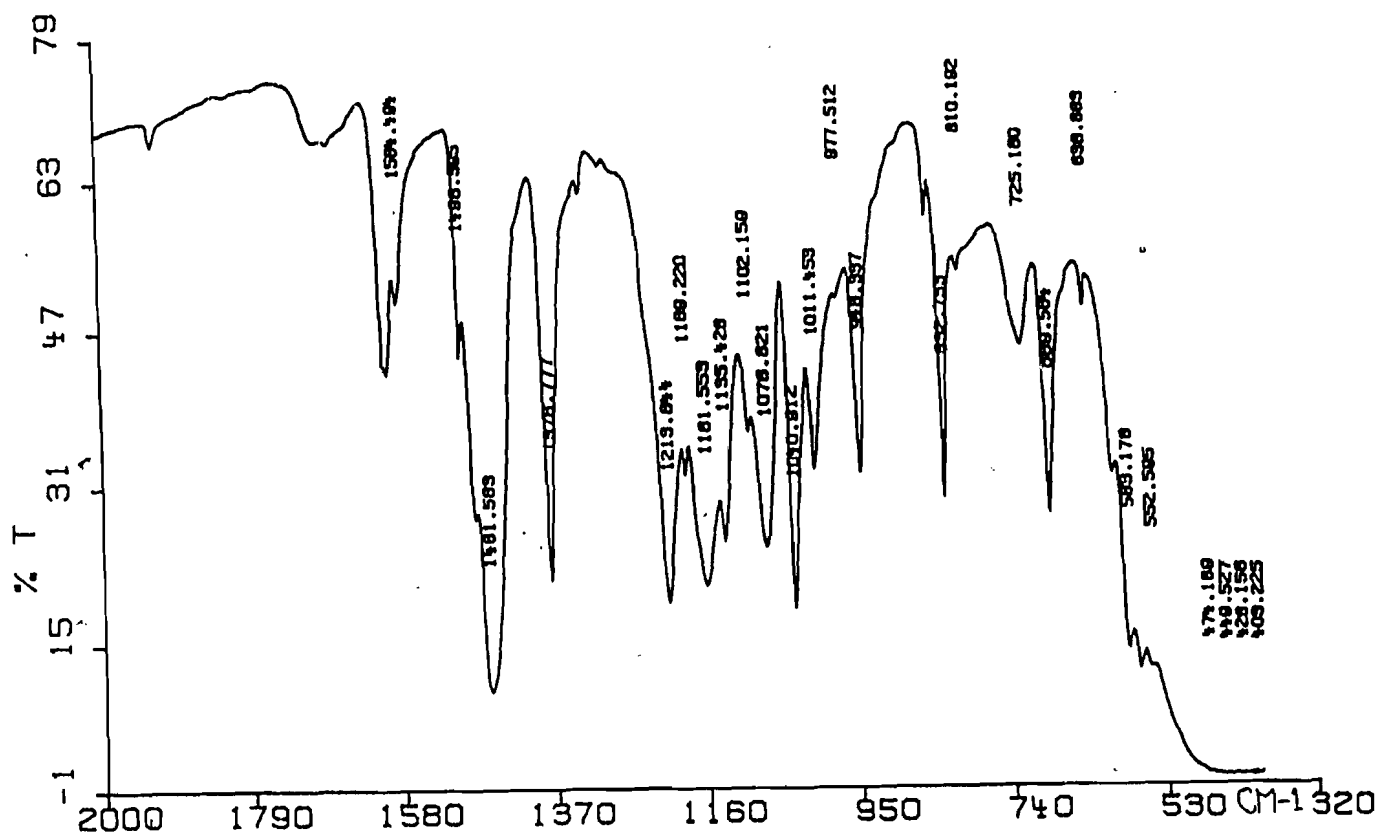


Figure I : TMNA . 3(CdBrA) . 2CdBr<sub>3</sub>TMN

avec A ≡ NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>

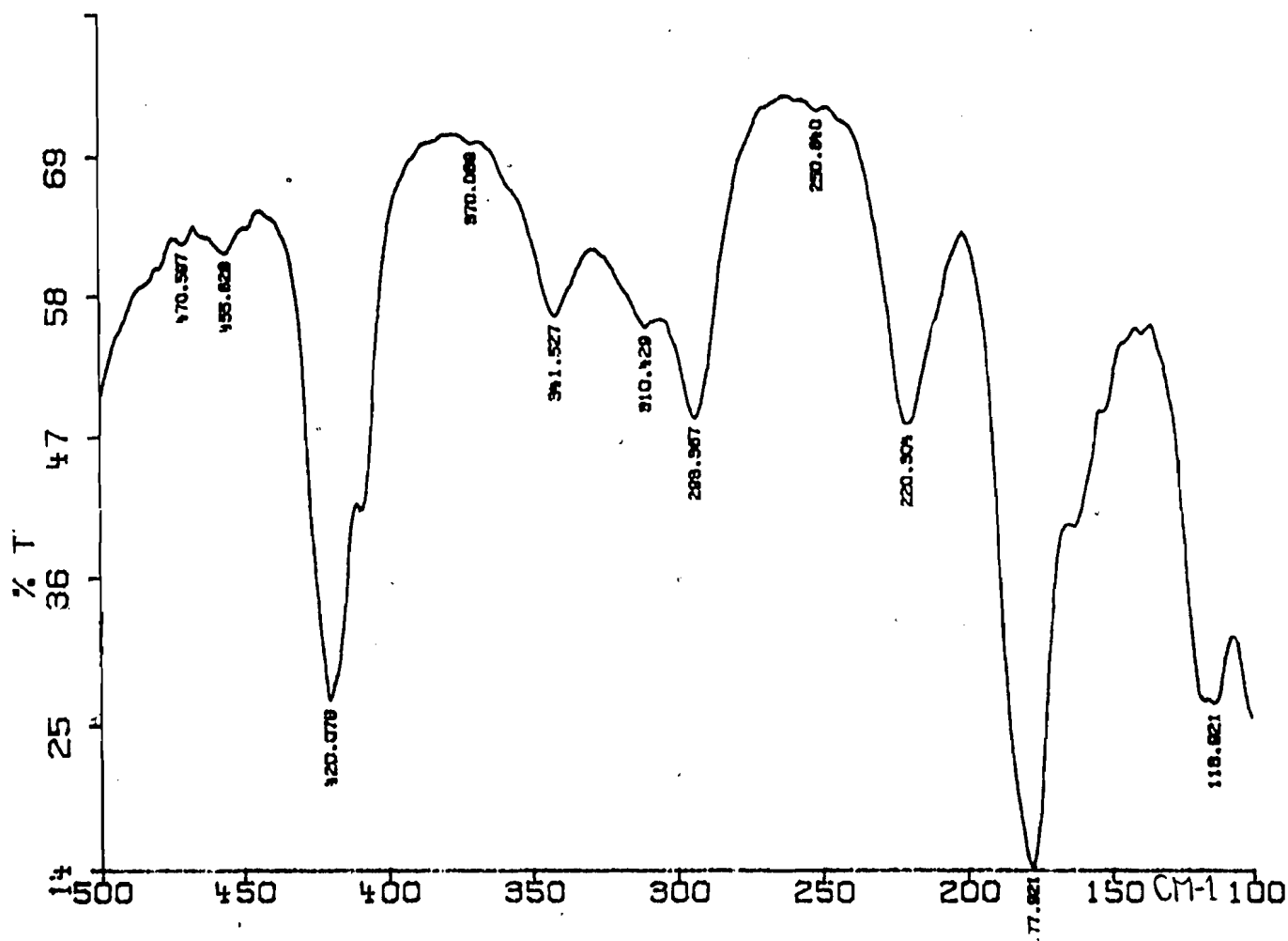
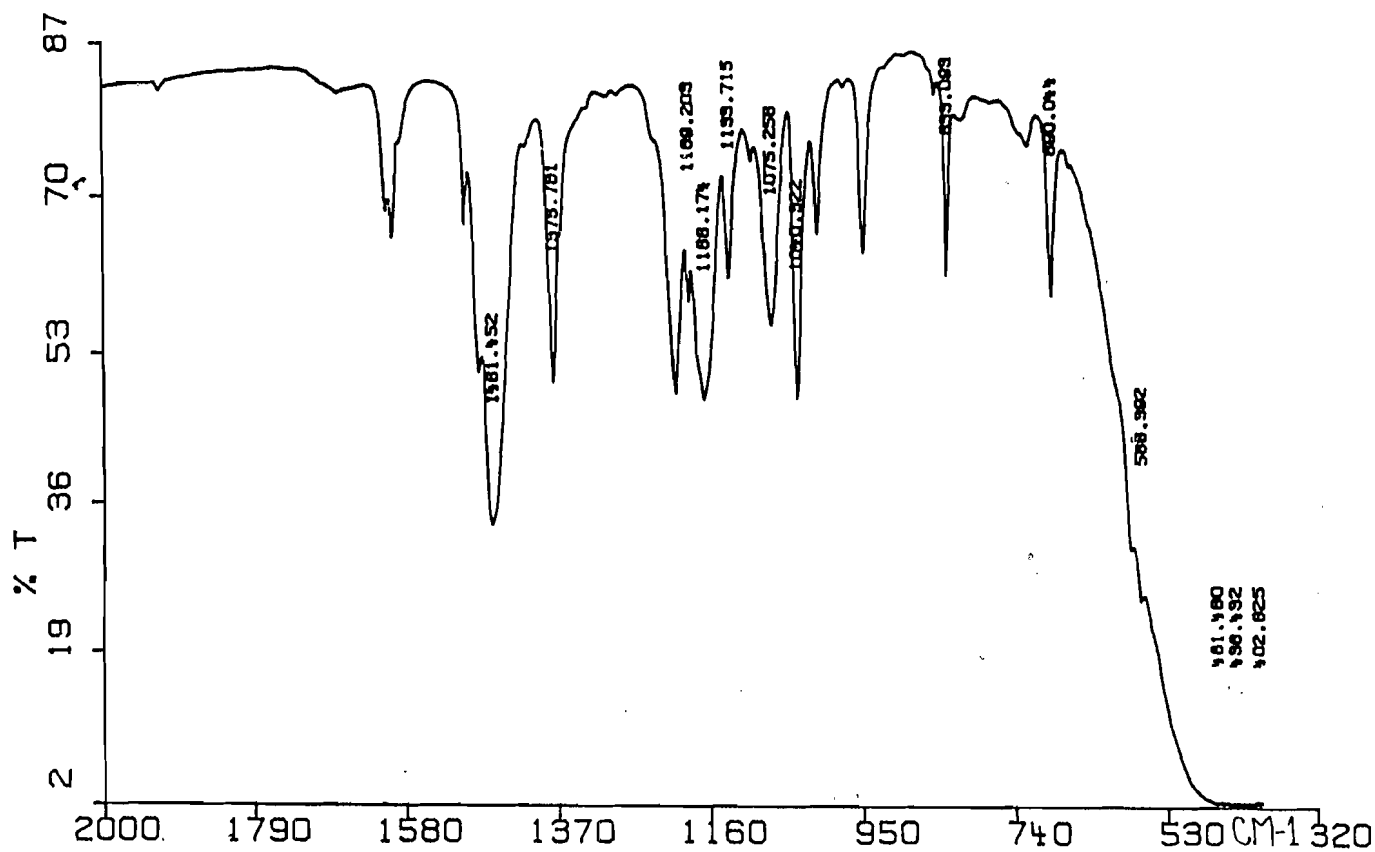
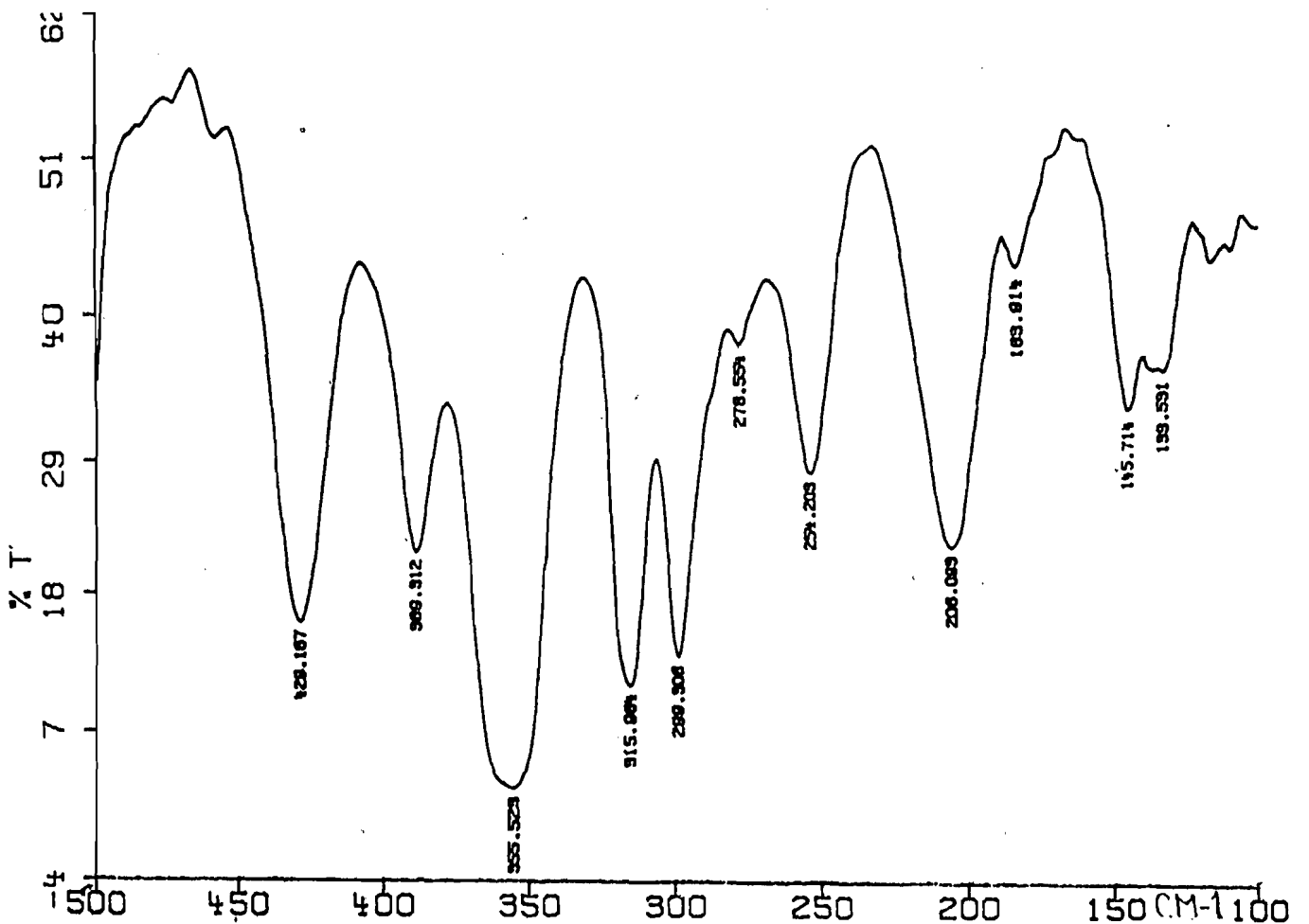
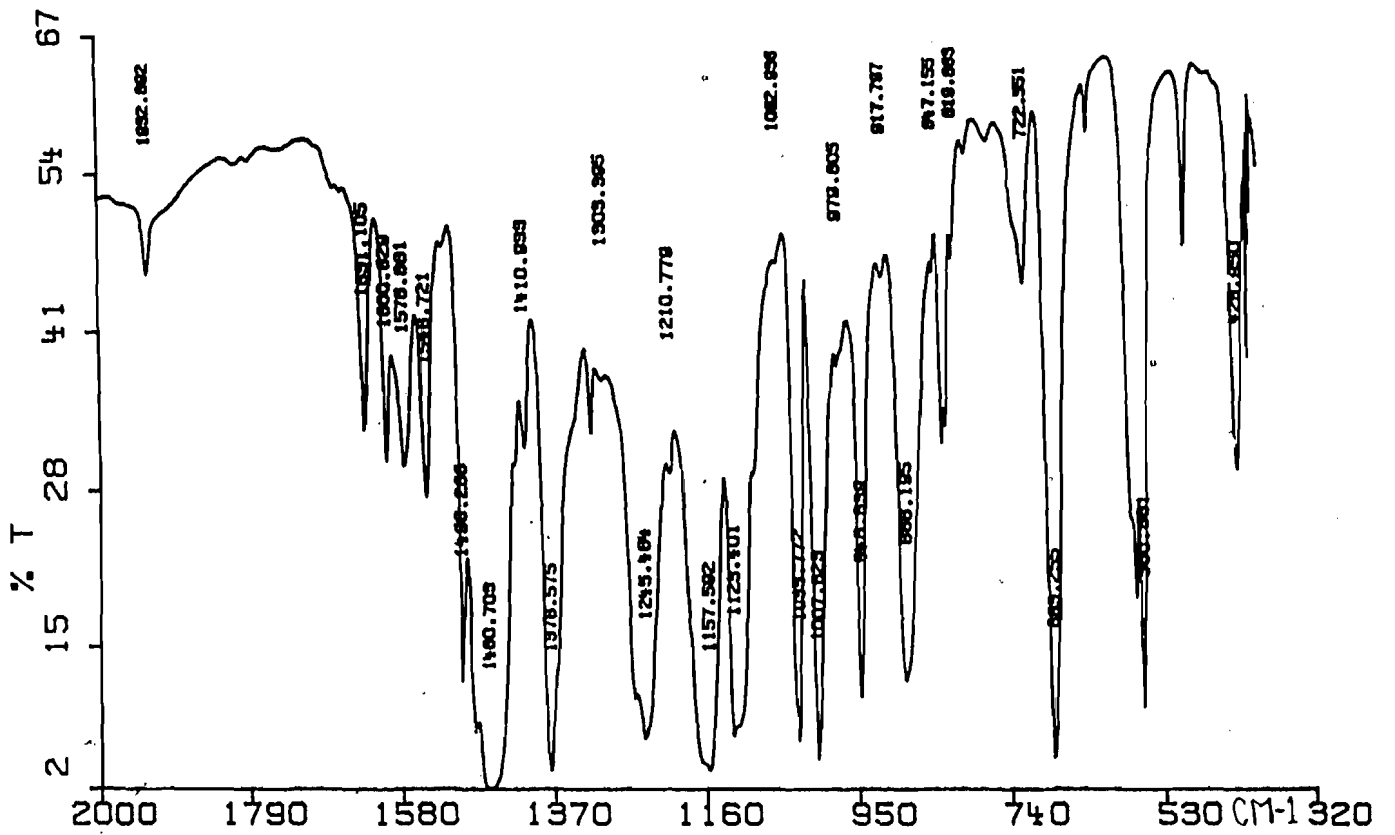


Figure J : TMNA . 2FeCl<sub>2</sub>A  
avec A ≡ NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>



CONCLUSION :

Nous avons pu synthétiser et caractériser une dizaine de complexes avec le ligande  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{TMN}$ .

La nature polydentate de l'ion amino-4-benzène sulfonate a été confirmée dans ce travail.

La plupart des complexes obtenus sont des composés d'addition. Cependant contrairement aux oxoanions non substitués, la spectroscopie infrarouge ne nous permet pas à priori de conclure quant à la nature des liaisons du groupement  $\text{SO}_3$ .

La spectroscopie Mössbauer ou la RMN de l'oxygène ou de l'azote permettra dans certains cas de confirmer le type de coordination.

## **CHAPITRE III**

### **COMPLEXES ARSENIATO**

## COMPLEXES "ARSENIATO"

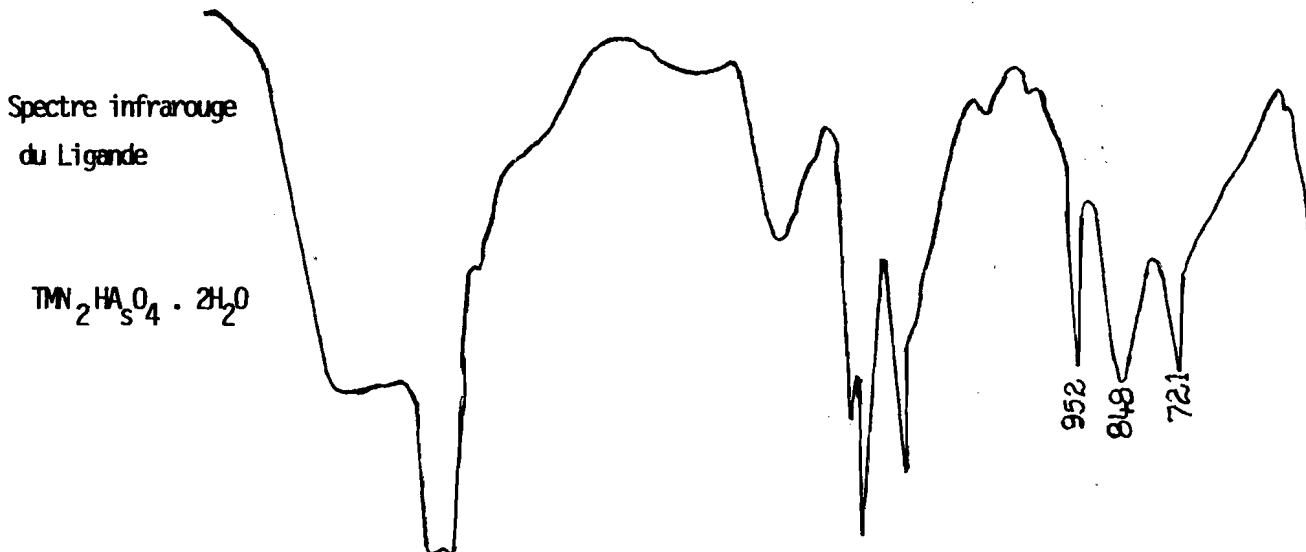
### Introduction :

L'étude structurale de la Weillite ( $\text{CaHAsO}_4$ ), de l'haidingerite ( $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et de la pharmacolite ( $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), aux rayons X par FERRARIS et CALLERIS (4) montre que les anions sont associés en liaison hydrogène entre eux et sont liés au cation. Cependant les molécules d'eau présentes dans le cas de l'haidingerite et de la pharmacolite, assurent la cohésion dans la structure.

La structure de l'anion  $\text{HAsO}_4\text{TMN}_2$  a été déterminée par analogie à partir de la Weillite, structure tridimensionnelle dans laquelle les anions sont reliés par des liaisons hydrogènes verticales et horizontales.

L'étude spectroscopique de l'ion  $\text{AsO}_4^{3-}$  a été faite par SIEBERT (6).

Le travail que nous présentons ici a pour but de synthétiser de nouveaux complexes contenant les ions monohydrogéoarséniate et arséniate, et de les caractériser par spectroscopie infrarouge et éventuellement Mössbauer pour les composés de l'étain.



I-1°)  $TMN_3AsO_4 \cdot 4MX_2$  (M = Hg, Cd ; X = Cl, Br)

(Aa)  $TMN_3AsO_4 \cdot 4HgCl_2$

(Ab)  $TMN_3AsO_4 \cdot 4HgBr_2$

(Ac)  $TMN_3AsO_4 \cdot 4CdBr_2$

Sur le tableau I nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales de ces trois complexes. Le spectre infrarouge du complexe (Aa) est représenté sur la figure 1.

Nous notons une similitude dans le comportement de  $AsO_4^{3-}$  dans ces trois complexes; l'absence de  $\nu_1$  et le non éclatement de  $\nu_3$ , permettent de conclure à un ion arséniate de symétrie  $Td$ . Les structures proposées sont discrètes :

- Une structure dans laquelle l'arséniate est tétra-unidentate (schéma Ia).
- Une structure dans laquelle l'arséniate est tétrachélatant (schéma Ib).

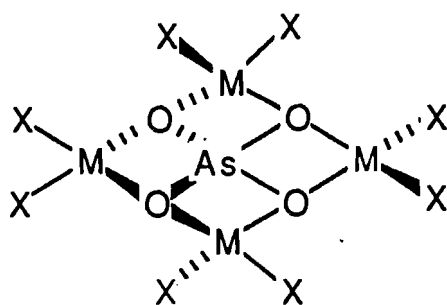
TABLEAU I

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES ( $cm^{-1}$ )		
	(Aa)	(Ab)	(Ac)
$\nu_3$	785 TF	779 F	819 F
$\nu_1$	-	-	-
$\nu_4$	453 m	453 m	453 m
$\nu_2$	-	-	-
$\nu_{M-O}$ + $\nu_{M-Cl}$	258 TF	187 TF	297 m 249 m 152 TF
Symétrie de l'anion	$Td$	$Td$	$Td$

TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; tf = très faible



Schéma I a



M = Hg, Cd

X = Cl, Br

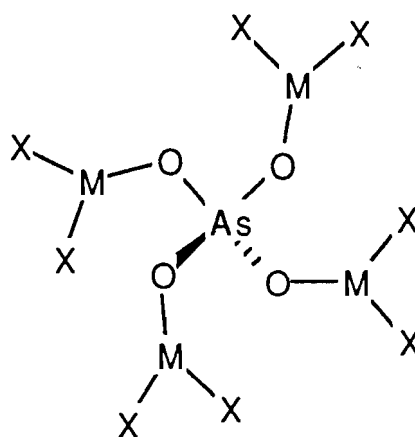
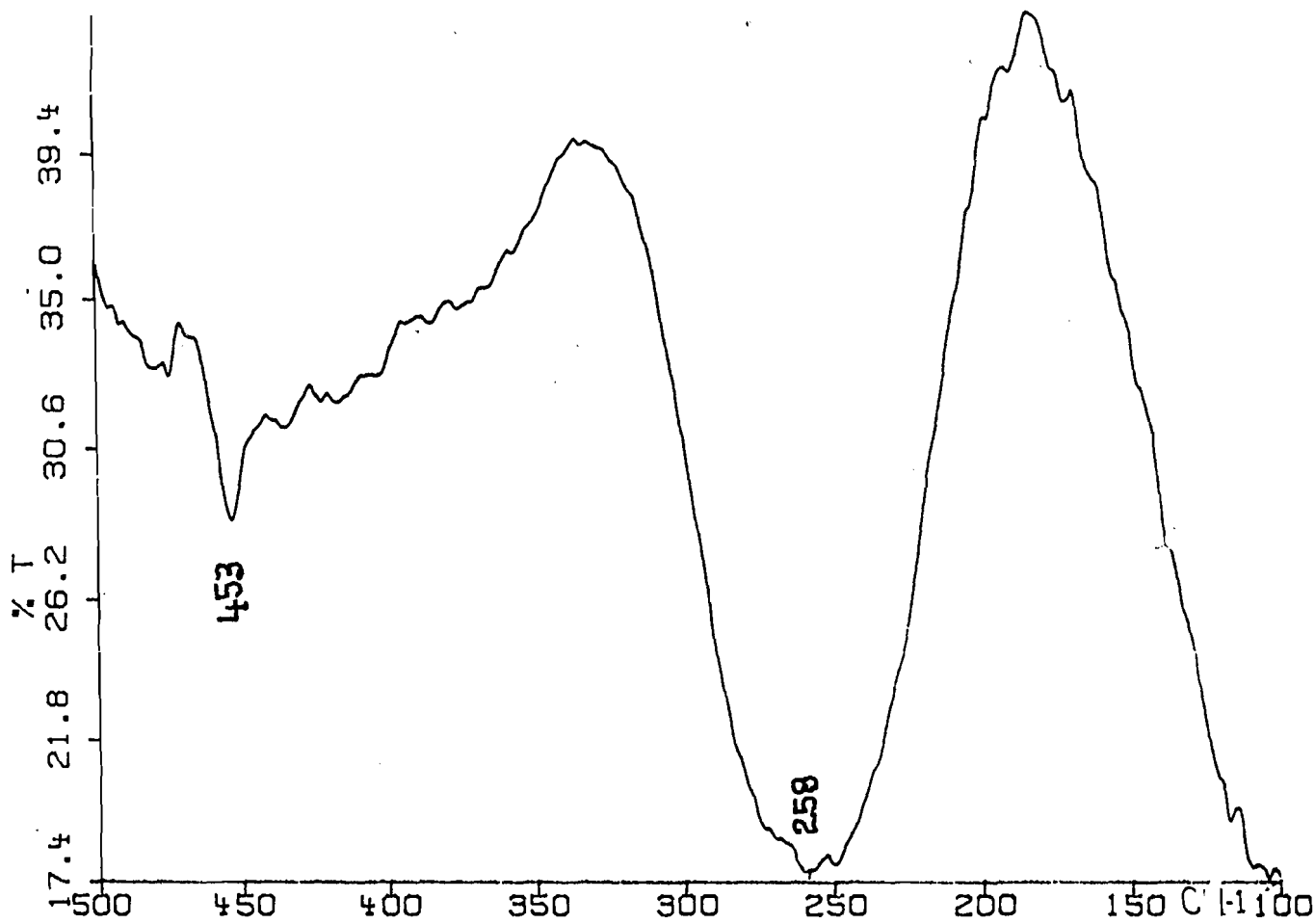
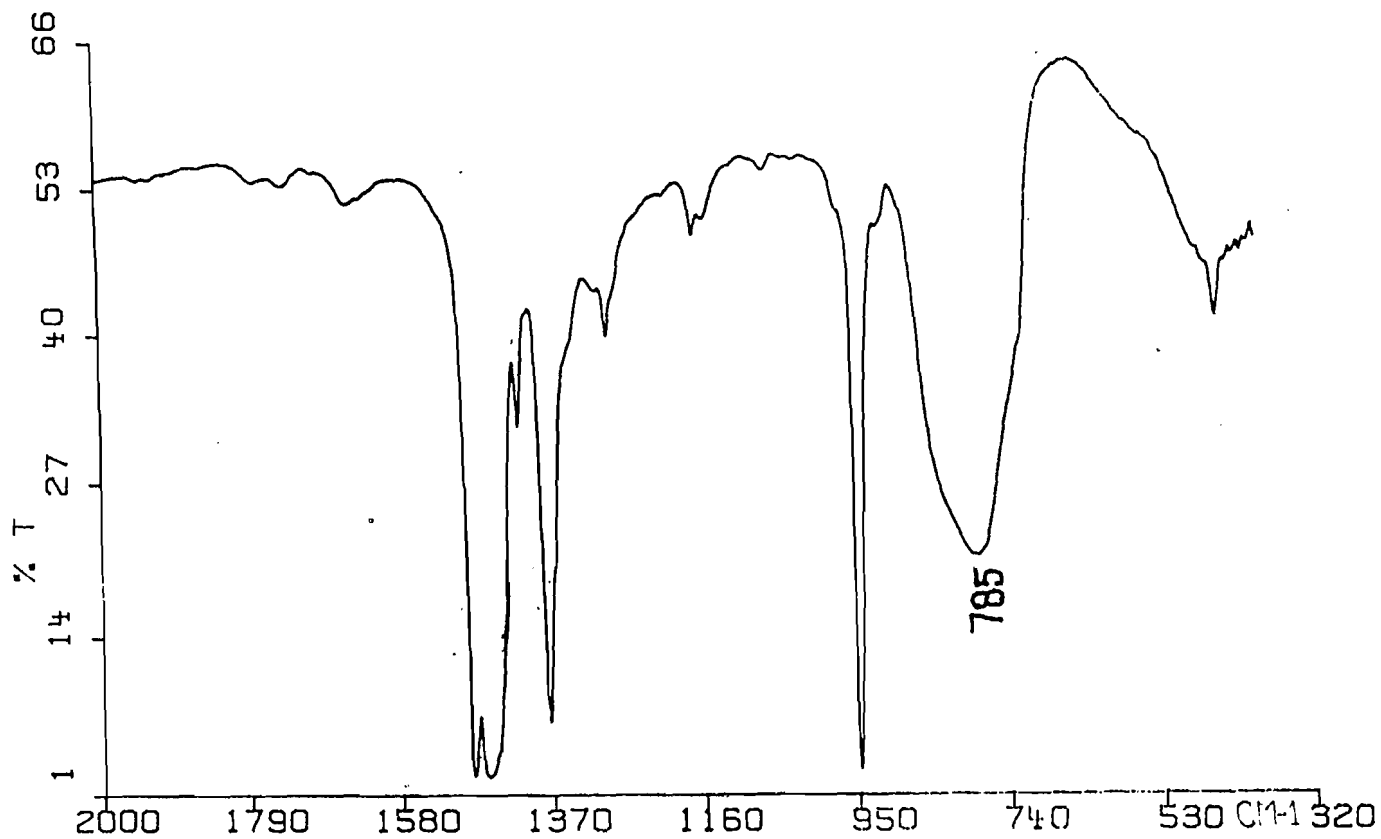


Schéma I b

Figure I :  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 4\text{HgCl}_2$



1-2°)  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre infrarouge de ce complexe est reporté sur la figure 11 .

$\nu_1$  n'apparaît pas ; le non éclatement de  $\nu_3$  et l'absence de  $\nu_2$ , permettent de conclure à un groupement  $\text{AsO}_4^{3-}$  de symétrie  $T_d$ .  $\nu_{\text{Zn-O}}$  est certainement noyée dans la bande à  $274 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $\nu_{\text{Zn-Cl}}$ . Nous proposons à partir de ces données spectrales deux types de structures comme dans  $\text{TMN}_3 \text{MoO}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$  (5) :

- Une structure discrète dimère avec deux  $\text{ZnCl}_2$  pontant (schéma IIa).
- Une structure à chaîne infinie avec des  $\text{ZnCl}_2$  chélatés (schéma IIb).

L'étude de la RMN du solide nous permettra de choisir parmi les diverses structures proposées.

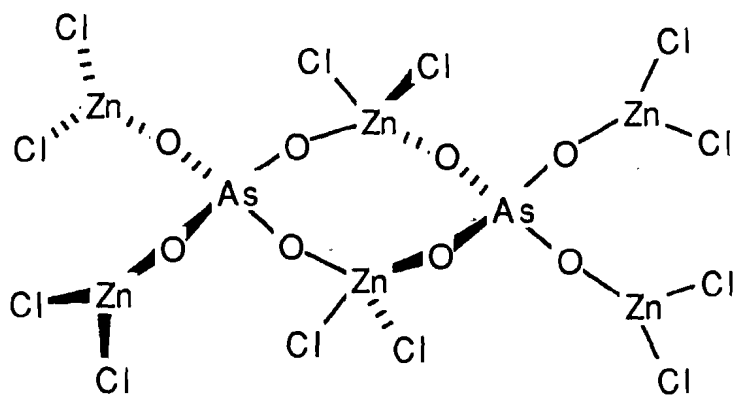


Schéma IIa

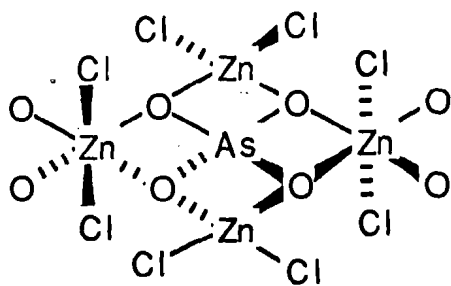
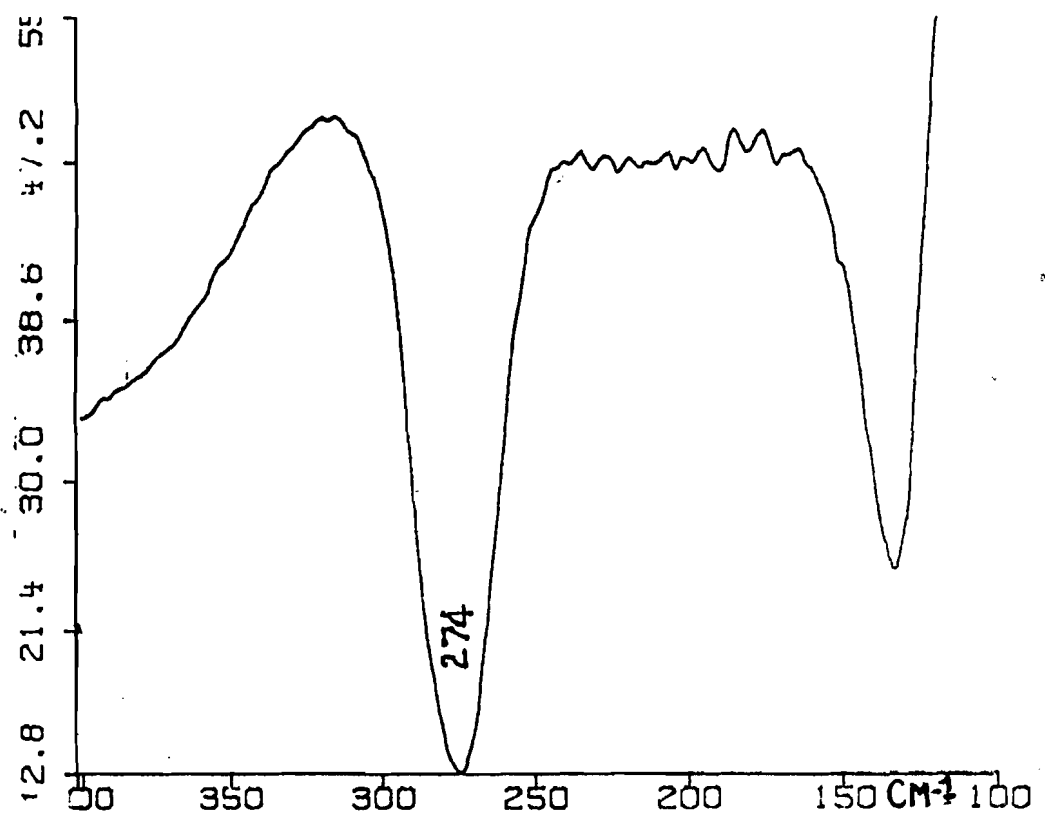
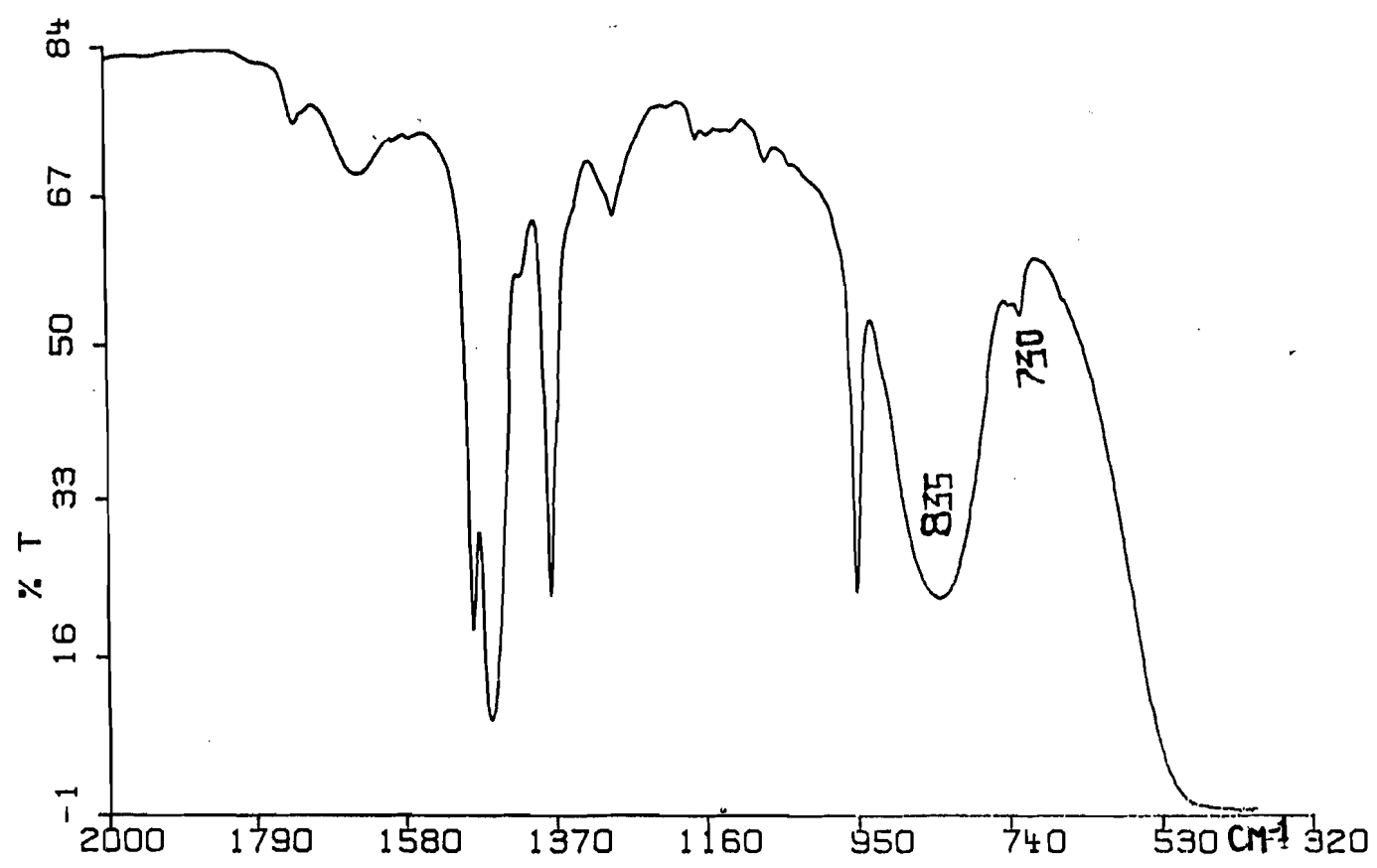


Schéma IIb

Figure II :  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

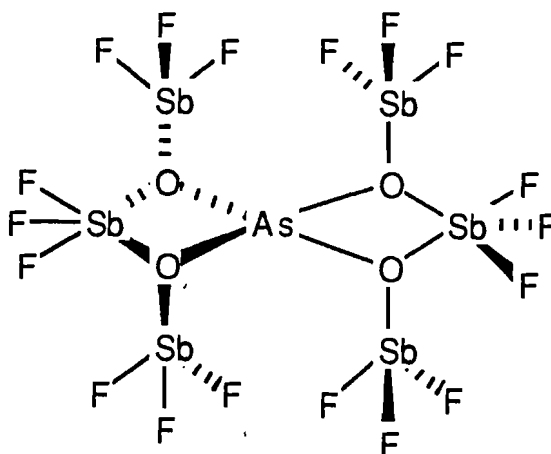


I-3°)  $\text{AsO}_4\text{TMN}_3 \cdot 6\text{SbF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre infrarouge de ce complexe est reporté sur la figure III.

$\nu_3$  n'éclate pas et apparaît à  $787 \text{ cm}^{-1}$ . L'absence de  $\nu_1$  et le non éclatement de  $\nu_4$  permettent d'envisager un environnement tétraédrique pour l'arséniate.  $\nu_{\text{Sb-F}}$  est localisée à  $174 \text{ cm}^{-1}$  alors que  $\nu_{\text{Sb-O}}$  est pointée à  $326 \text{ cm}^{-1}$ . La structure proposée est discrète avec un arséniate bichélatant (schéma III).

Schéma III



I-4°)  $2\text{HAsO}_4\text{TMN}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$

Le spectre infrarouge de ce complexe est reporté sur la figure IV.

L'absence d'absorptions fortes de type A,B,C montre que les ions hydrogéoarséniate ne sont pas associés par l'intermédiaire de liaisons hydrogène comme dans  $\text{CaHAsO}_4$  (4). La bande forte localisée à  $153 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu_{\text{Hg-Br}}$ ,  $\nu_{\text{Hg-O}}$  est pointée à  $230 \text{ cm}^{-1}$ .

Partant de ces données spectrales la structure proposée est discrète avec des hydrogéoarséniate bichélatants l'environnement autour du Hg central étant octaédrique (Schéma IV).

Schéma IV

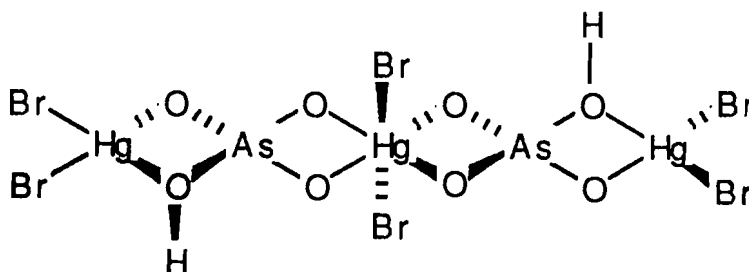


Figure III :  $\text{TMN}_3\text{AsO}_4 \cdot 6\text{SbF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

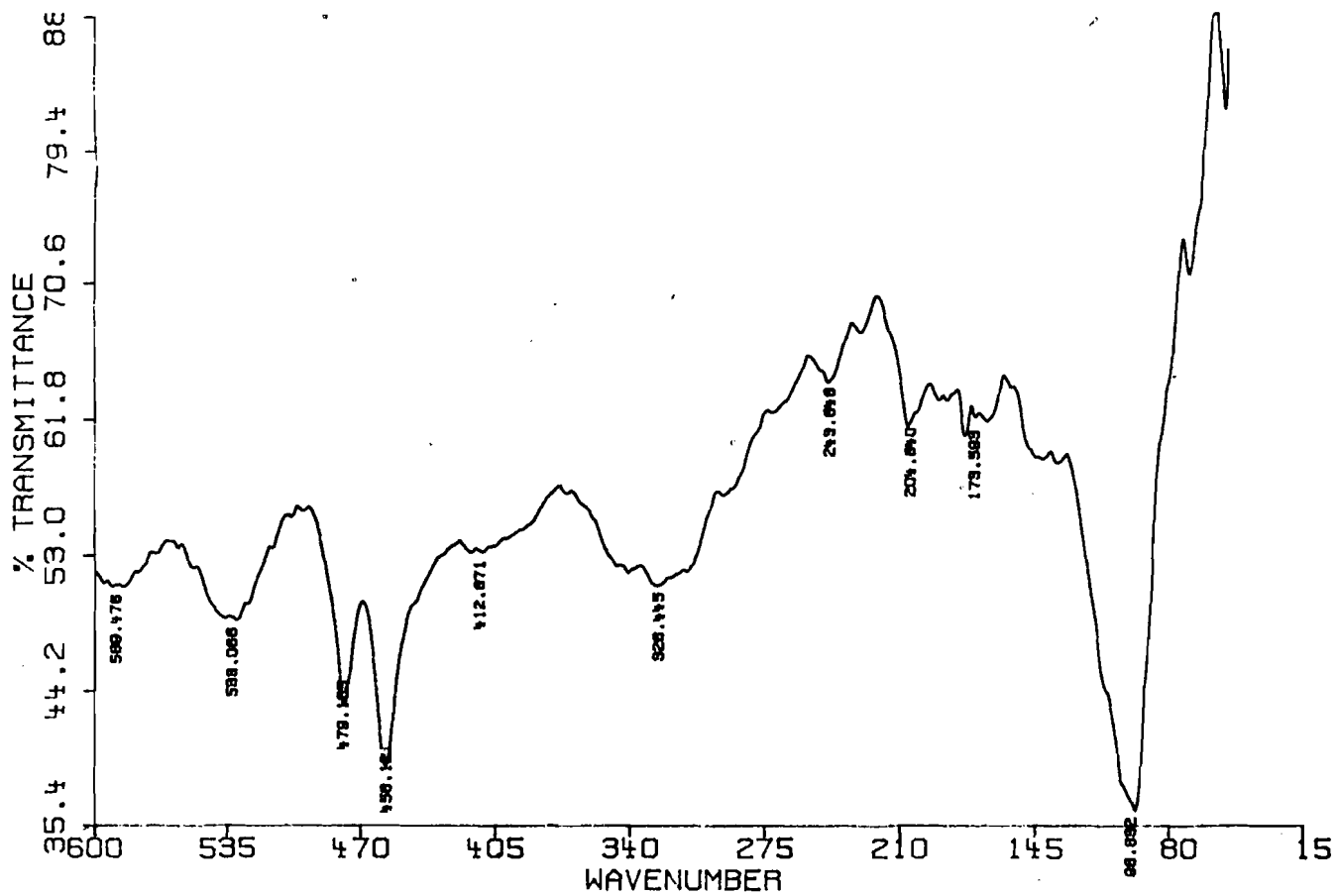
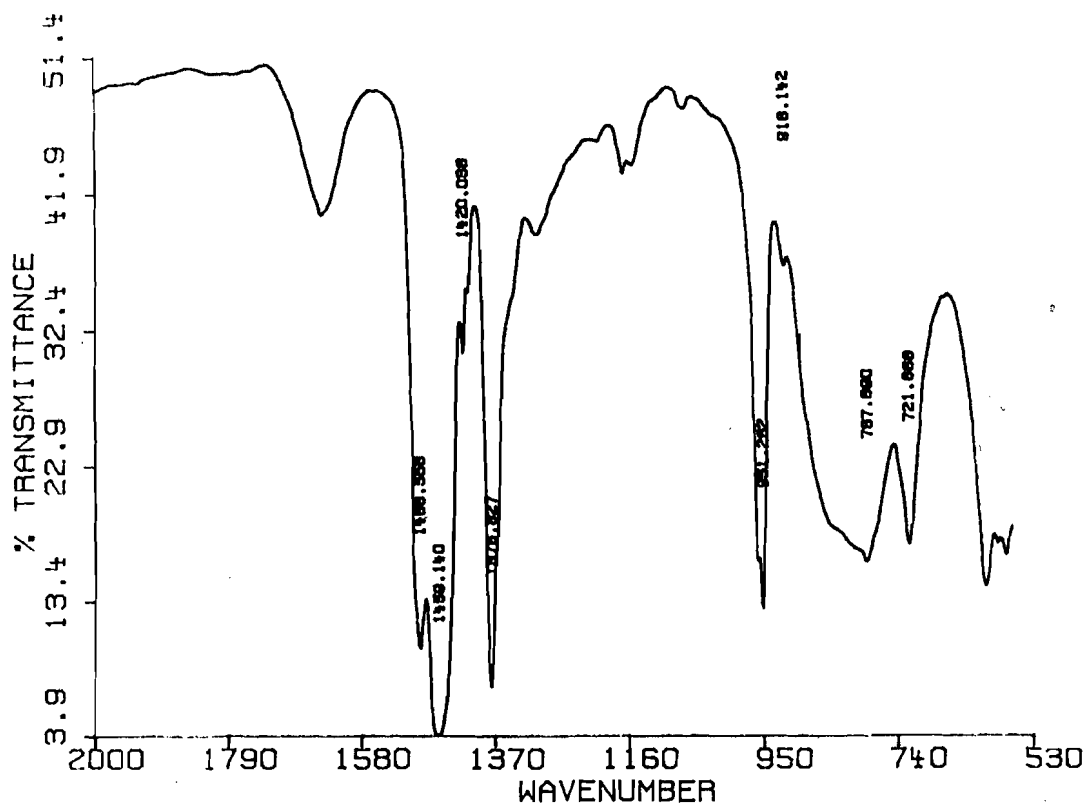
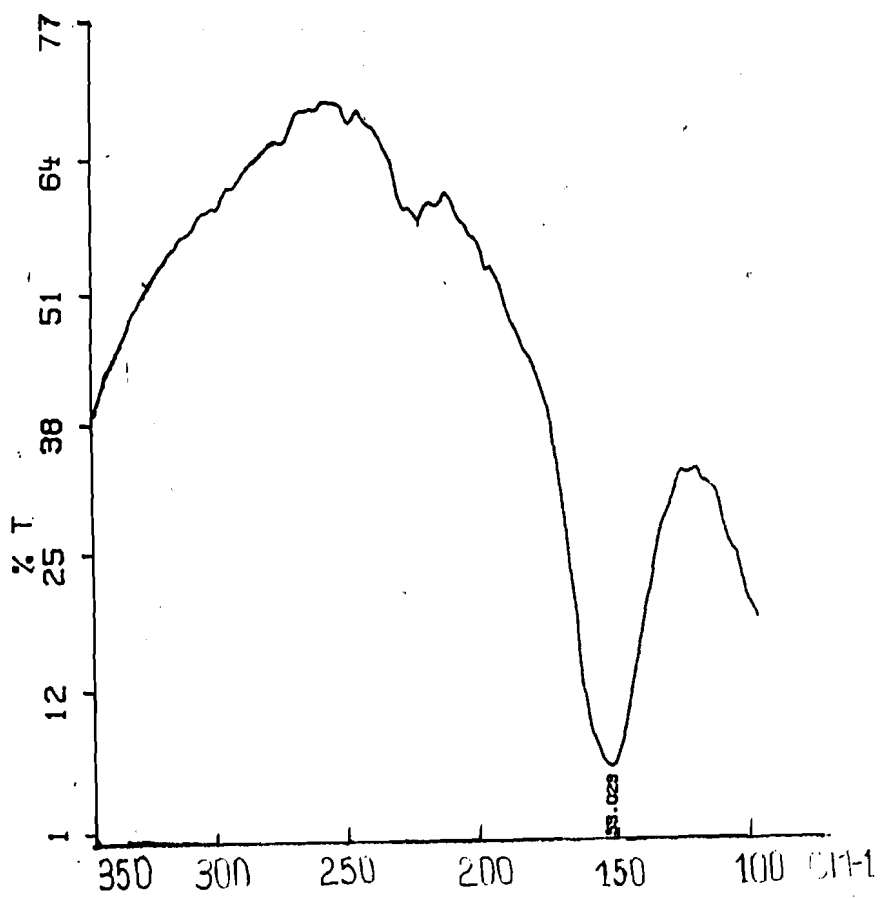
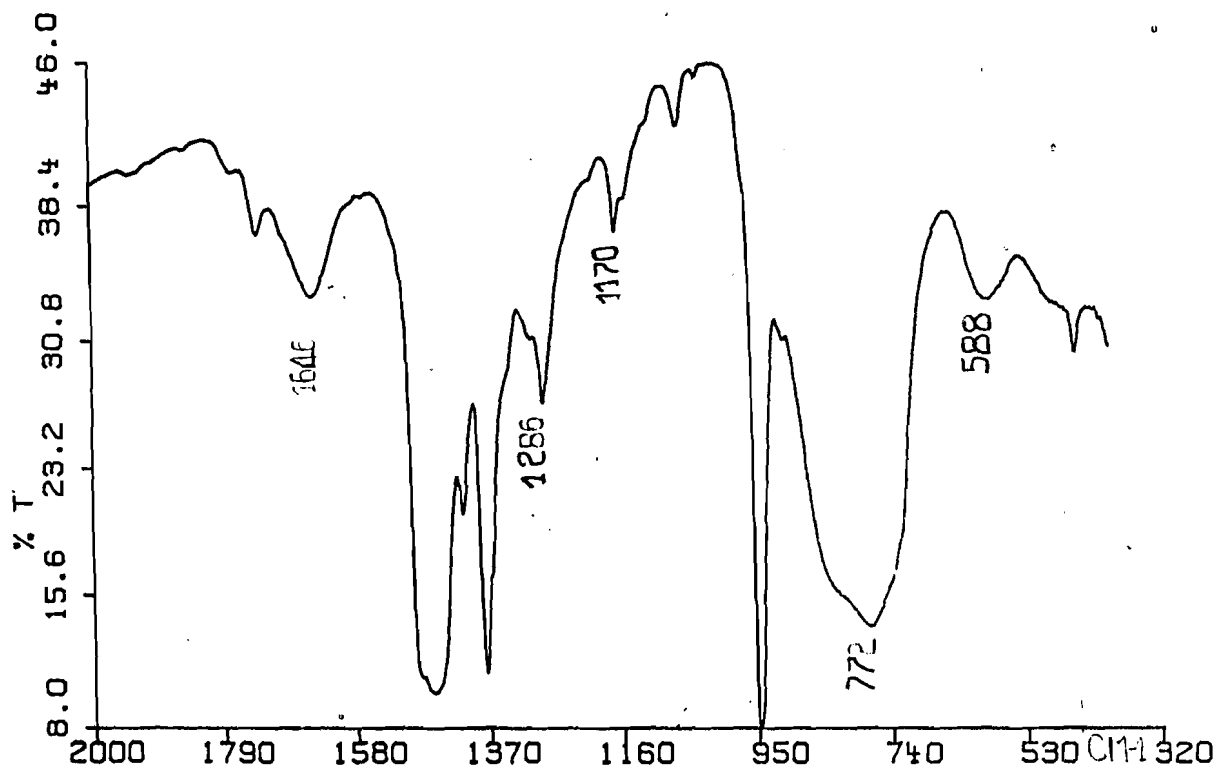


Figure IV :  $2\text{HAsO}_4\text{TMN}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$



1-5°)  $\text{TMN}_2(\text{HAsO}_4)_2\text{Cd} \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre infrarouge de ce complexe est reporté sur la figure V et les attributions des bandes fondamentales, sur le tableau V.

$\nu\text{Cd-O}$  est localisée à  $248 \text{ cm}^{-1}$  alors que  $\nu\text{Cd-Br}$  est pointée à  $206 \text{ cm}^{-1}$ . L'absence d'absorptions fortes de type A,B,C (dues à la liaison hydrogène) monte l'inexistence d'interactions secondaires du type  $\text{O} \cdots \text{H-O}$  faisant intervenir les groupements hydroxyl de l'hydrogéoarséniate.

La structure proposée est discrète, l'hydrogéoarséniate étant bichélatant l'environnement autour du Cd est tétraédrique (schéma V).

TABLEAU V

ATTRI	$\nu\text{AsO}_3$	$\delta\text{AsO}_3$	$\nu\text{Cd-O}$	$\nu\text{Cd-Cl}$
FREQ	819 TF	462 453)TF 449	248 TF	206 TF

TF = très forte ; tf = très faible ; m = moyenne.

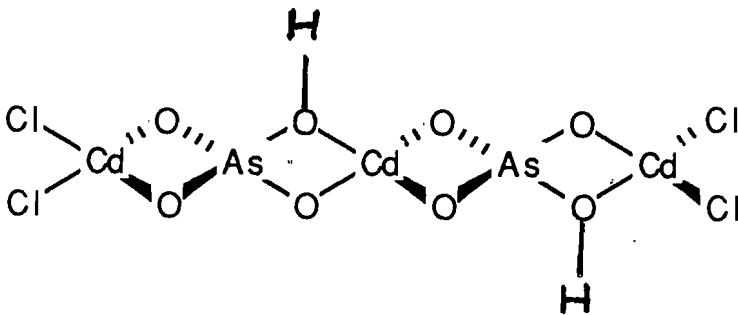
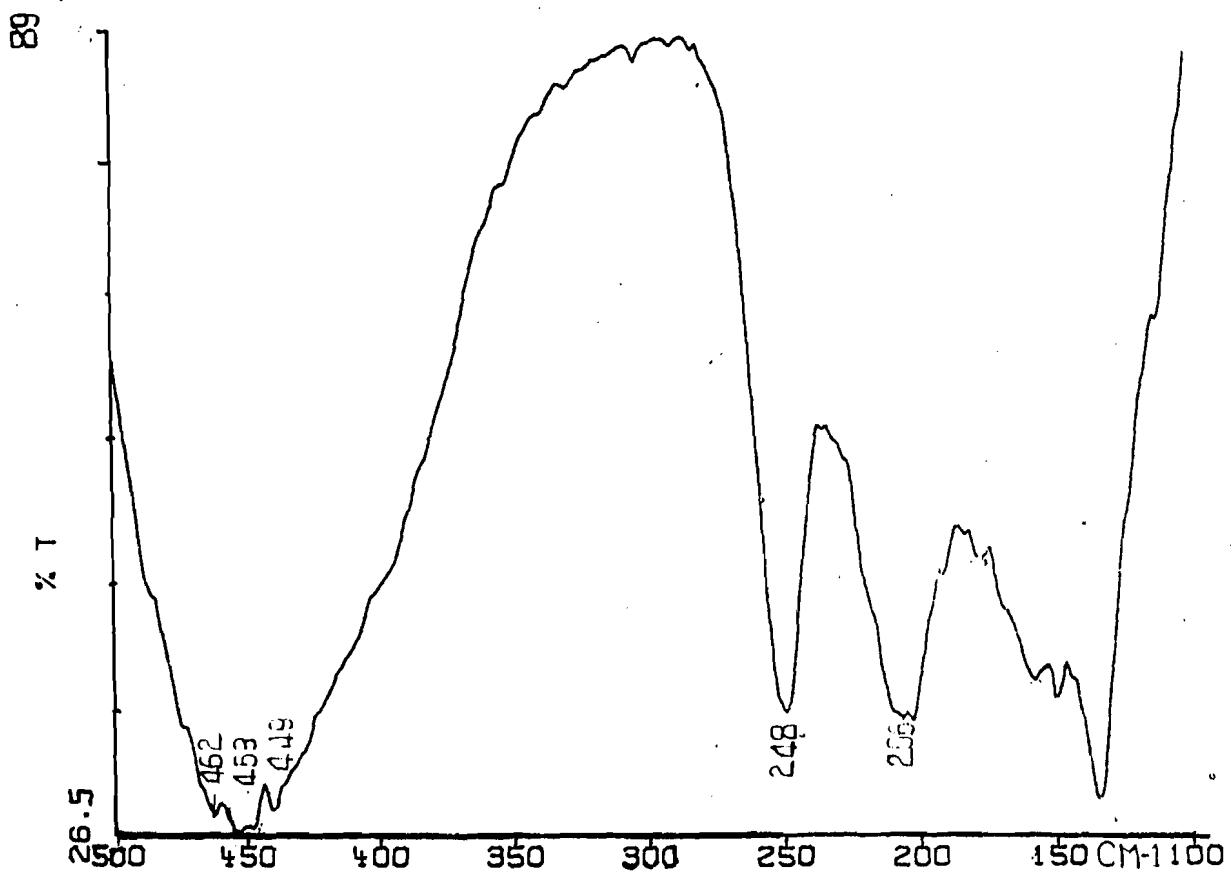
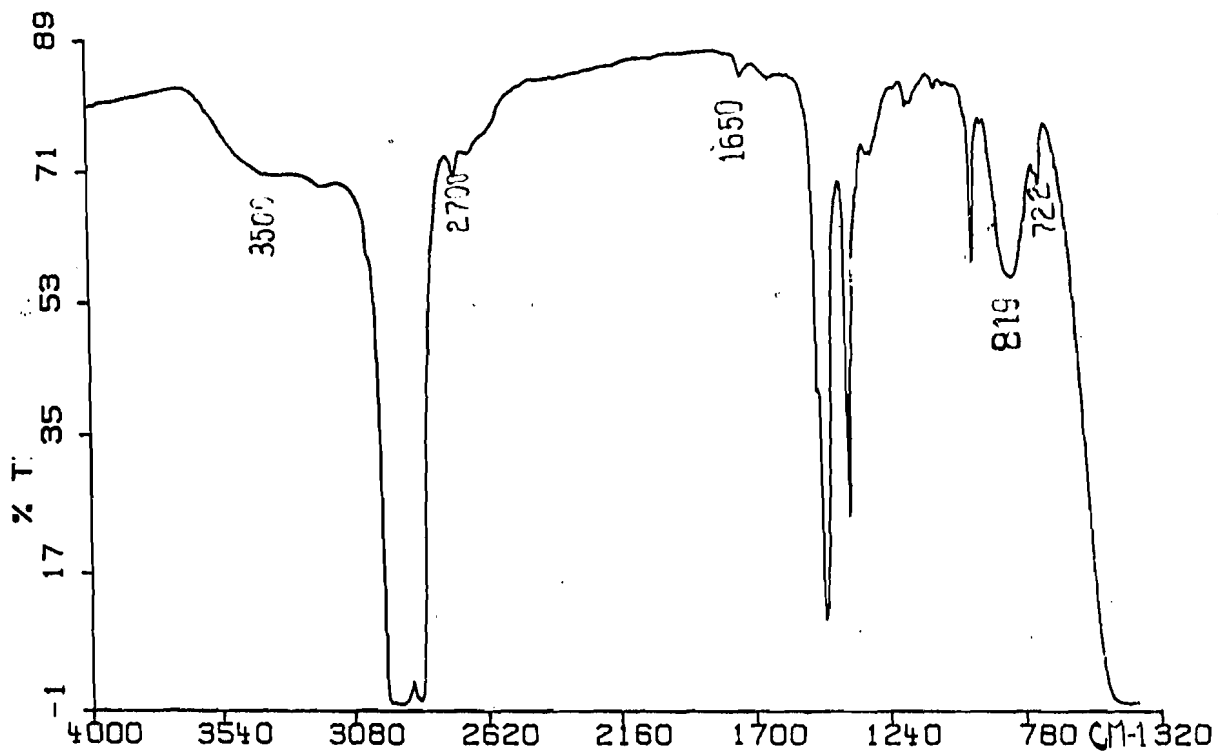


Schéma V



Figure V :  $\text{TMN}_2(\text{HAsO}_4)_2\text{Cd} \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$





Sur la figure VI nous avons reporté le spectre infrarouge de ce complexe et sur le tableau VI, les attributions des bandes fondamentales.

L'absence d'absorptions fortes de type A,B,C montre que les ions  $\text{HASO}_4^{2-}$  ne sont pas reliés par des liaisons hydrogène. La formule montre une substitution partielle des bromes du cobalt par des ions hydrogéoarséniate.  $\sqrt{\text{Co-O}}$  est certainement noyée dans la bande intense localisée entre  $232 - 225 \text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons à  $\sqrt{\text{Co-Br}}$ . Partant de ces données spectrales nous proposons deux types de structures discrètes dans lesquelles l'hydrogéoarséniate est monochélatant (schémas VIa et VIb).

Cependant rien n'empêche de considérer la formule comme étant  $\text{TMNASO}_4 \cdot 2,5\text{CoBr}_2$ , on aurait de ce fait les structures suivantes

- une structure discète avec des arséniate tri-unidentates (schéma VIc) .
- une structure discète avec des arséniate trichélatants (schéma VI d) .
- une structure de type infini avec un arséniate tétrachélatant (schéma VIe).

TABLEAU VI

ATTR	$\sqrt{\text{AsO}_3}$	$\delta\text{AsO}_3$	$\sqrt{\text{Co-Br}} + \sqrt{\text{Co-O}}$
FREQ	823 F	500 m 350 m	232 } 225 } F

F = forte ; m = moyenne ;

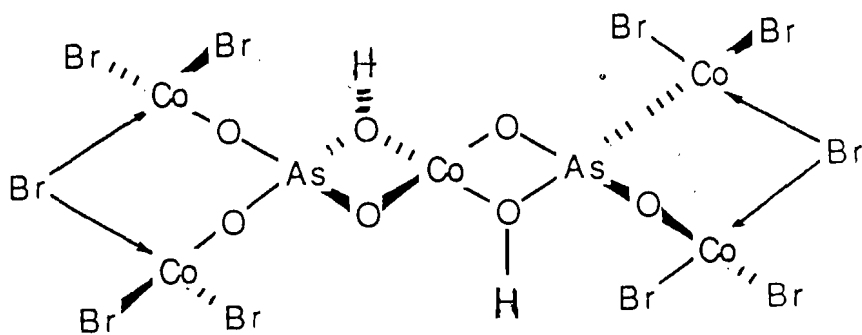


Schéma VIa

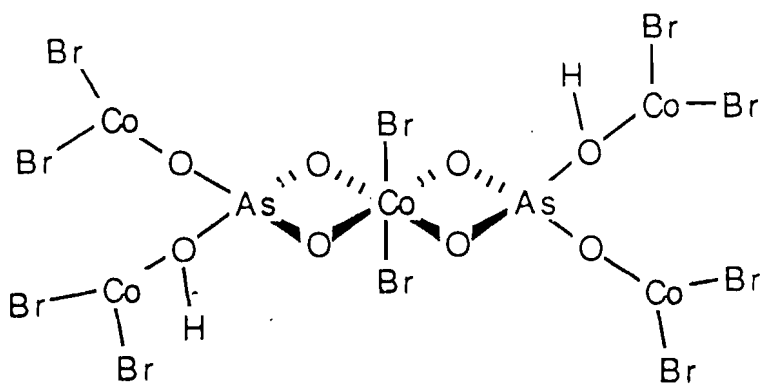


Schéma VIb

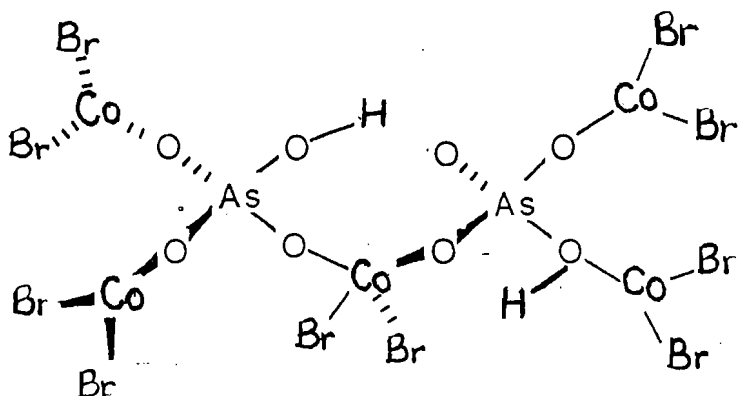


Schéma VIc

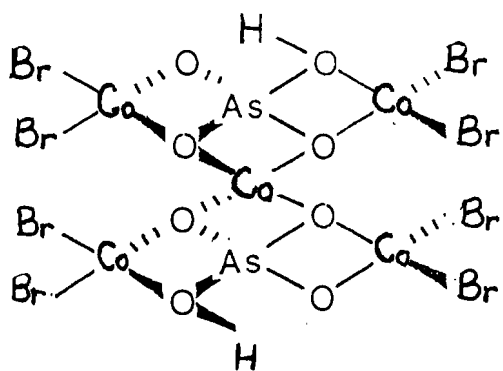


Schéma VIId

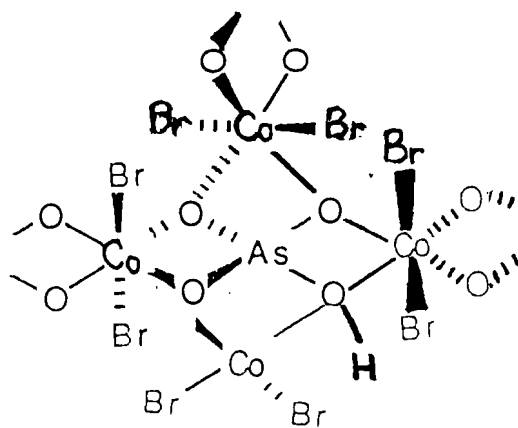
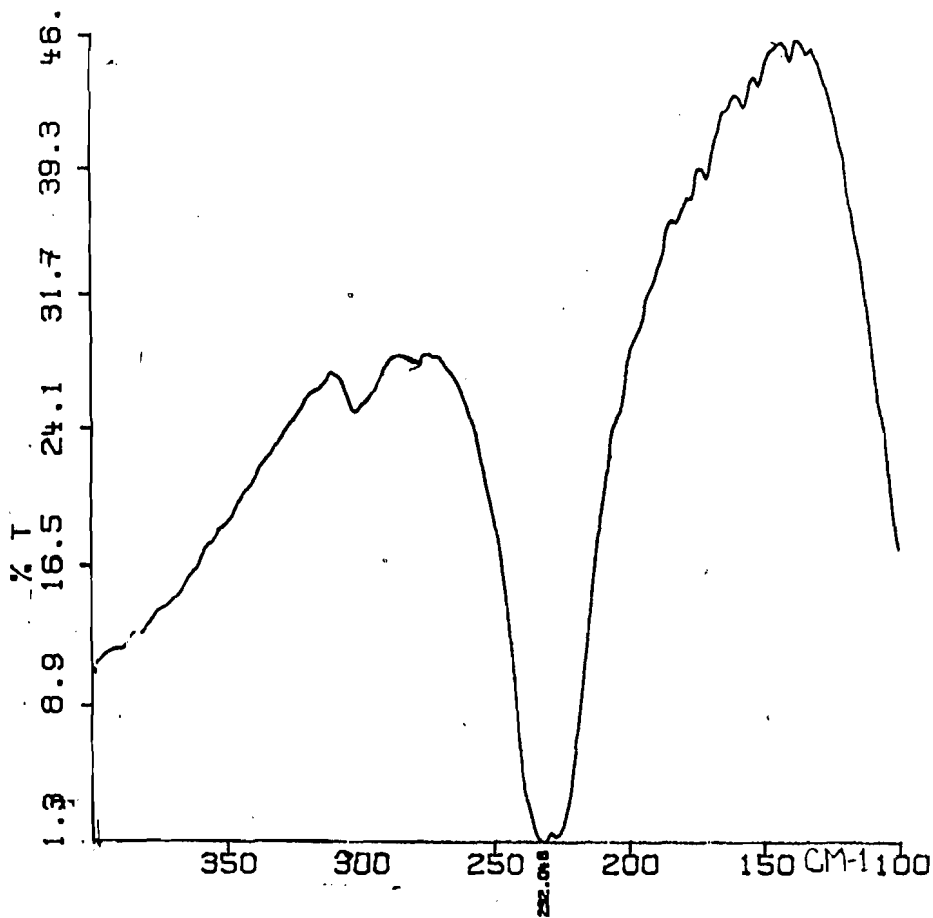
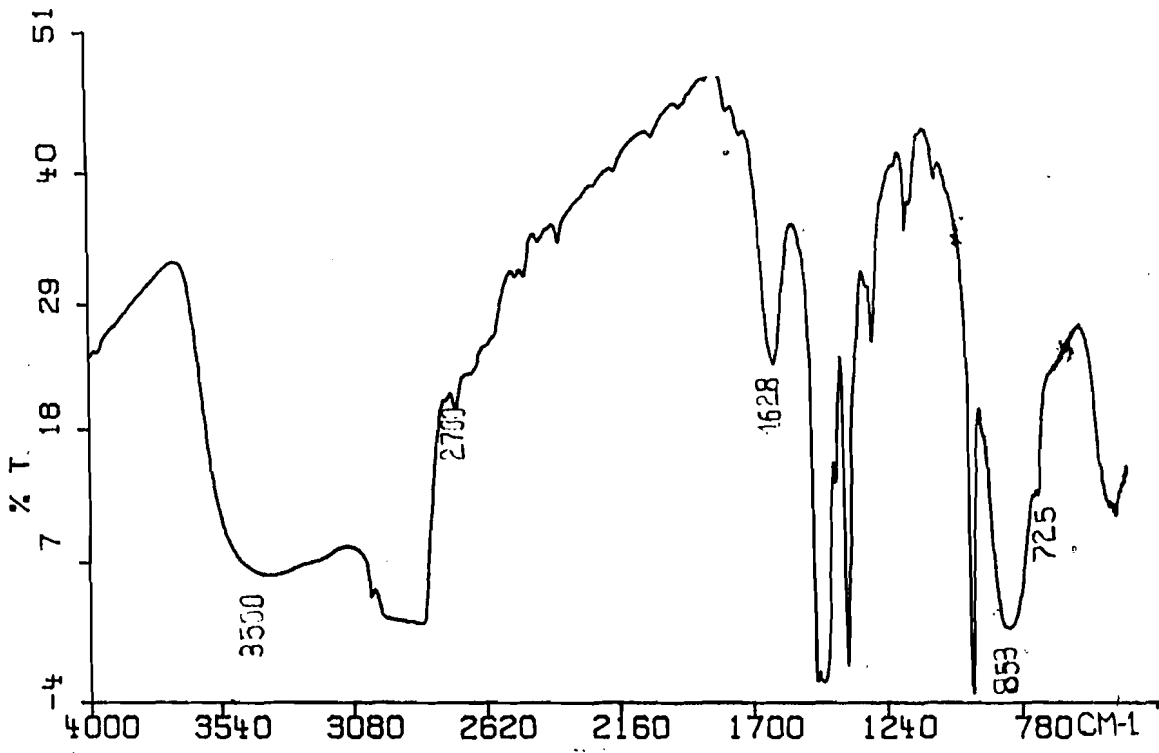


Schéma VIe

Figure VI :  $\text{TMN}_2\text{HA}_2\text{S}_4 \cdot \text{CoHA}_2\text{S}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{Br}_2 \cdot 2\text{TMNBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



1-7°)  $\text{TMNHAsO}_4\text{FeCl}_2 \cdot \text{TMN}_2\text{HASO}_4 \cdot 4\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre infrarouge de ce complexe est reproduit sur la figure VII et les attributions des bandes fondamentales sur le tableau VII.

$\nu_{\text{Fe-O}}$  est pointée à  $317 \text{ cm}^{-1}$  tandis que  $\nu_{\text{Fe-Cl}}$  est localisée à  $335 \text{ cm}^{-1}$ . Vu l'absence d'absorptions fortes de type A,B,C, nous n'envisageons par d'interactions secondaires entre les groupements hydroxyl de l'hydrogéoarséniate; nous proposons deux structures discrètes :

- une structure dans laquelle l'hydrogéoarséniate est monochélatant avec un Fe central à environnement octaédrique avec des  $\text{FeCl}_3$  unidentates (Schéma VIIa).
- une structure dans laquelle l'hydrogéoarséniate est trichélatant, l'environnement autour du Fe central est octaédrique avec des  $\text{FeCl}_3$  bichélatés (Schéma VIIb).

La spectroscopie Mössbauer du fer permettra de choisir parmi les structures proposées.

TABLEAU VII

Attributions	$\nu_{\text{AsO}_3}$	$\delta_{\text{AsO}_3}$	$\nu_{\text{Fe-Cl}}$	$\nu_{\text{Fe-O}}$
fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	885 F 887 F	380 ep	335 F	317 m

F= forte ep= épaulement m= moyenne

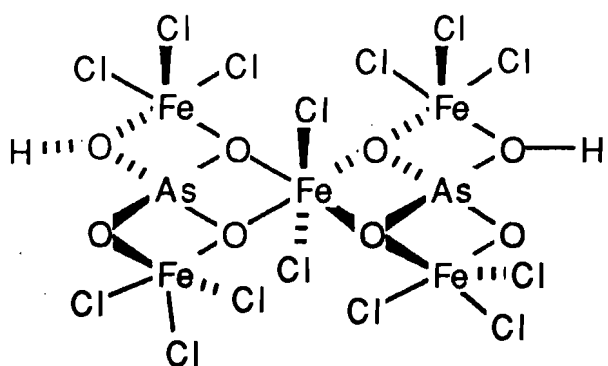


Schéma VIIb

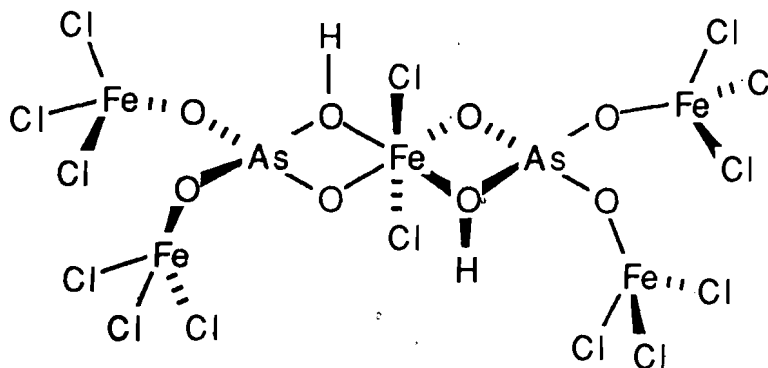
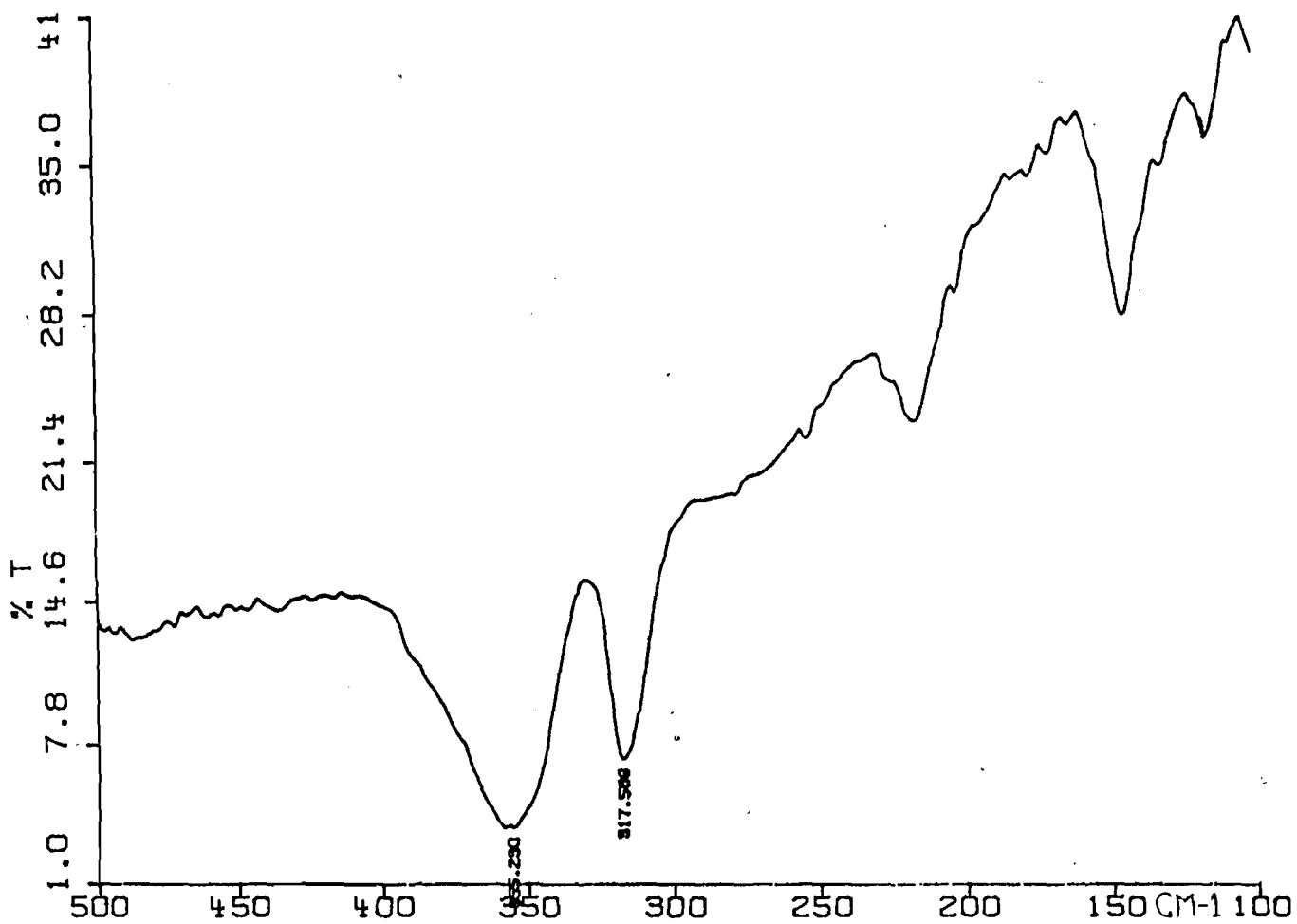
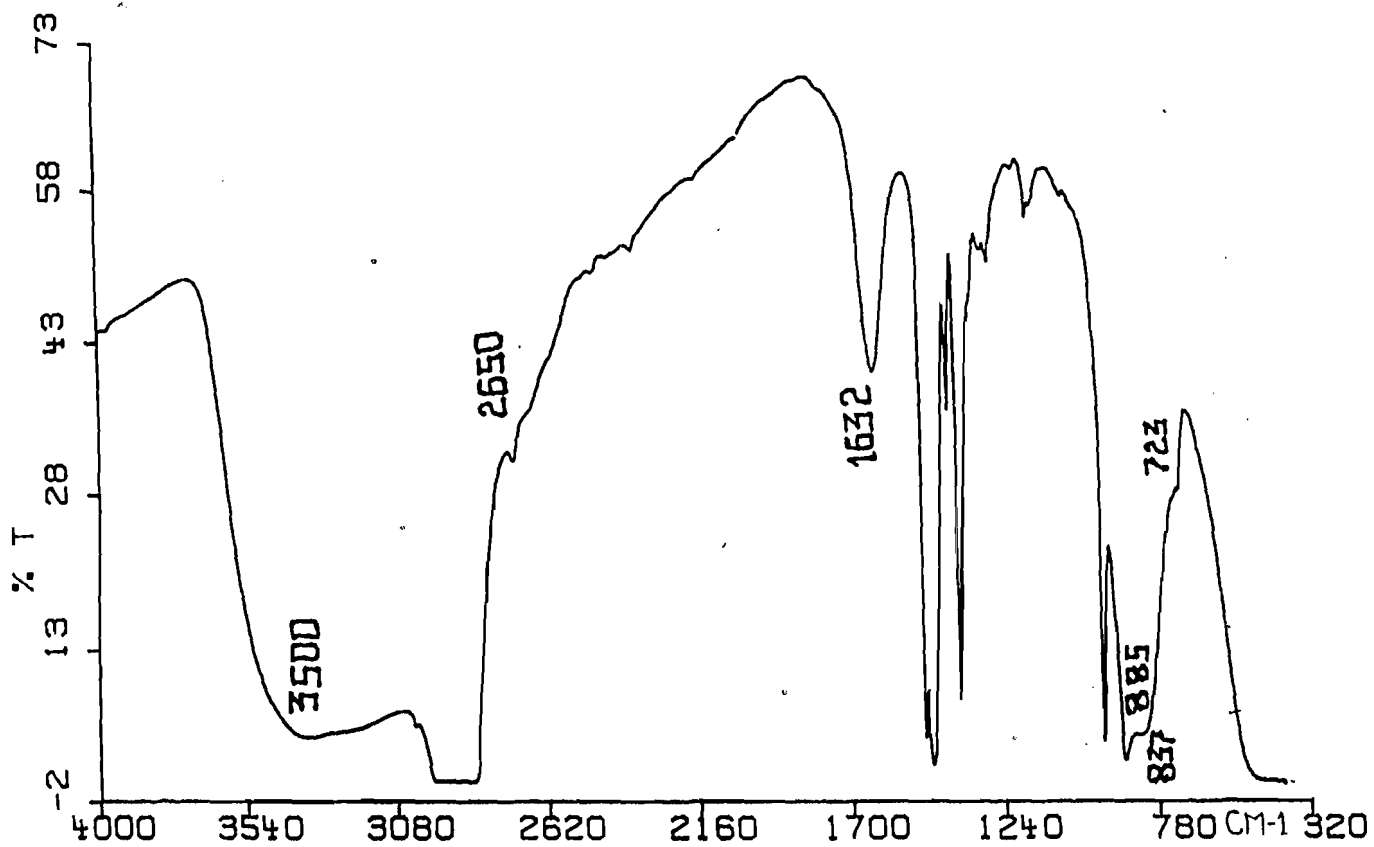


Schéma VIIa

Figure VII :  $\text{TMNH}_4\text{S}_4\text{FeCl}_2 \cdot \text{TMN}_2\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



I-8°)  $AsO_4TMN_3 \cdot 4SnPh_3Cl$

Sur le tableau VIII nous avons reporté les attributions des bandes fondamentales de ce complexe, la figure VIII représente le spectre infrarouge.

Les vibrations de valence de l'ion arséniate sont localisées entre  $895-790\text{ cm}^{-1}$ . Ce type d'éclatement a été déjà trouvé par SALL et DIOP (7).

Le nombre de bandes de l'arséniate permet de penser à un effet de cristal.  $\sqrt{Sn-Cl}$  est noyée dans  $\sqrt{AsSnC_3}$ . Les données Mössbauer, reportées sur le tableau suivant prouvent l'existence de deux types de Sn à différent environnement dans le rapport 3 : 1 et permettent de conclure à des Sn VI organométalliques.

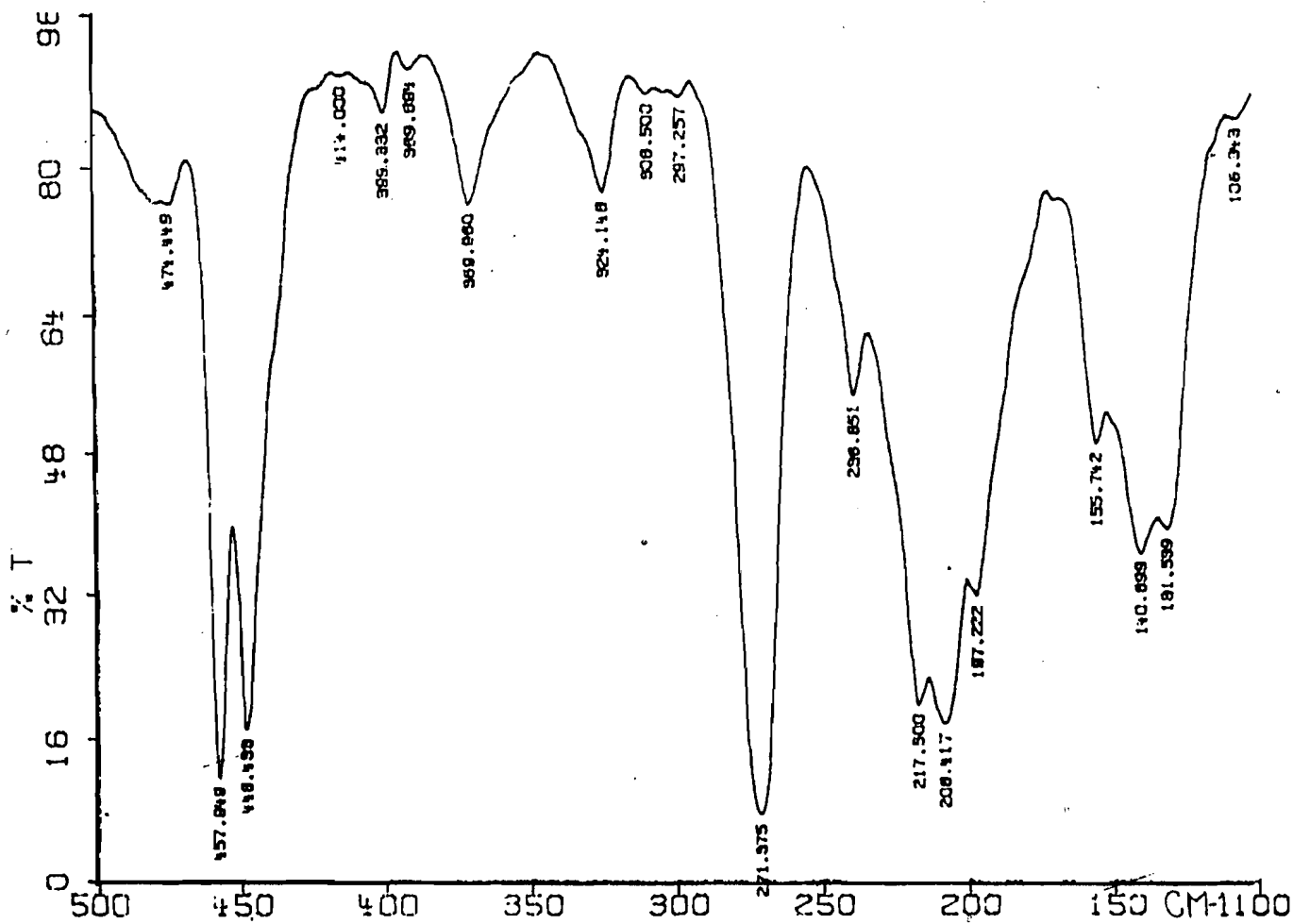
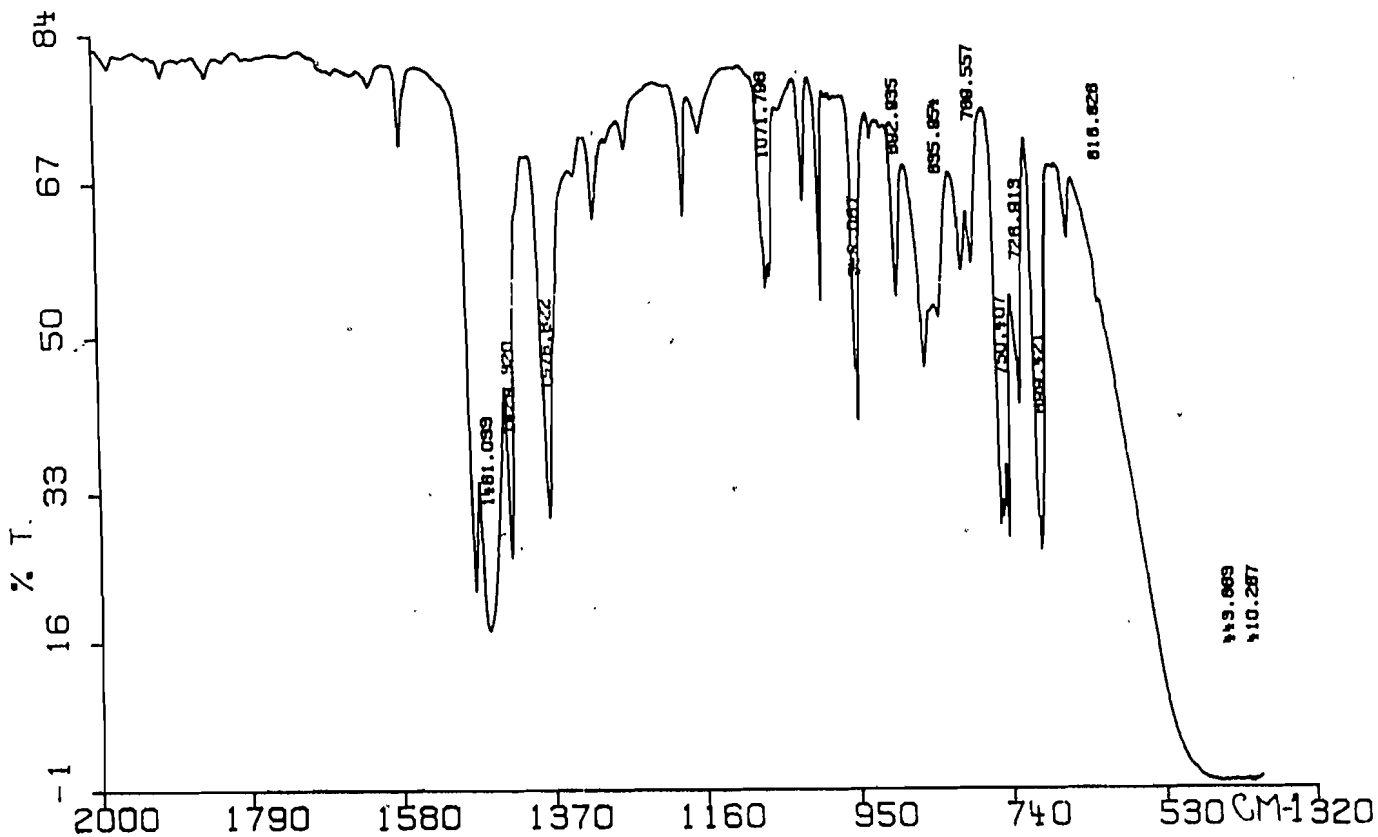
$\delta$ (mm/s)	$\Delta E$ (mm/s)	I'	A
1,12	2,67	0,73	25 %
1,58	2,88	0,92	75 %

La valeur de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 2,67\text{ mm/s}$ , attribuée au Sn IV 25 %, indique que l'environnement autour du Sn est une bipyramide trigonale.

Cependant la valeur de l'éclatement quadripolaire  $\Delta E = 2,88\text{ mm/s}$ , attribuée au Sn IV 75 %, permet d'envisager un environnement bipyramidal trigonal autour du Sn.

La structure proposée est discrète avec un arséniate tétra-unidentate. (Schéma VIII).

Figure VIII :  $\text{TMn}_3\text{As}_4 \cdot 4\text{SnPh}_3\text{Cl}$





**TABEAU VIII**

ATTRIBUTIONS	FREQUENCES
	$\text{cm}^{-1}$
$\nu_1 + \nu_3$	892 F
	857 F
	835 F
	805 F
	789 F
$\nu_4$	474 m
	446 F
$\nu_2$	369 m
$\nu_{\text{asSnCl}_3}$	271 TF
$\nu_{\text{Sn-O}}$	324 m
Symétrie de l'anion	$\text{C}_{3v}$

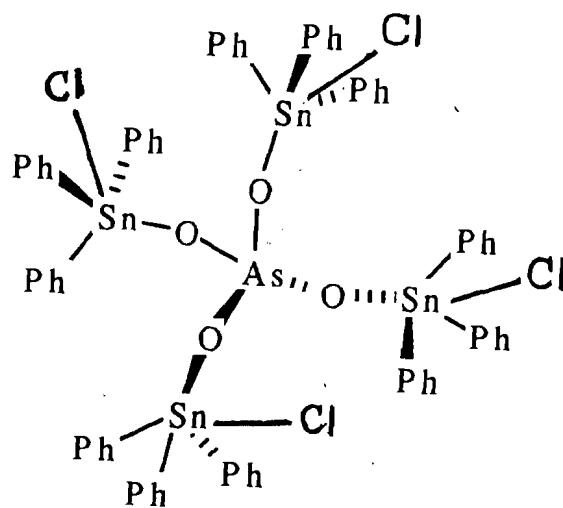


Schéma VIII

F = forte ; TF = très forte ; m = moyenne ; ep = épaulement

**CONCLUSION :**

Ce travail nous a permis de synthétiser une dizaine de complexes contenant les ions monohydrogéoarséniate et arséniate.

Le monohydrogéoarséniate se comporte comme  $\text{AsO}_4^{3-}$  ou  $\text{HAsO}_4^{2-}$  mais jamais comme  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

La nature polydentate de l'ion  $\text{AsO}_4^{3-}$  a été confirmée. Il faut cependant noter la décomposition rapide à température ambiante de ces composés.

### CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis de montrer 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 lesquelles 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, 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.

Dans ce travail a été mis en évidence pour la première fois l'existence de l'anion  $MoO_4^{3-}$  dans les composés de l'étain IV, de l'antimoine et du bismuth. Le molybdate se comporte comme un polydentate en général polychélatant.

L' amino-4-benzène sulfonate donne des composés d'addition directe et peu de substitution-addition ; son caractère polydentate a été confirmé.

Les composés de l'arséniate ont la particularité de se décomposer à température ambiante ; ce qui explique la difficulté d'en tirer suffisamment de résultats pour prétendre à une étude plus approfondie. Cependant des composés d'addition directe avec l'anion arséniate neutre  $AsO_4^{3-}$  ainsi que des composés avec l'hydrogéoarséniate ont pu être synthétiser ; l'anion est en général polydentate.

La spectroscopie Mössbauer nous a permis de proposer des structures qu'il aurait été impossible de proposer sur la base de la seule spectroscopie infrarouge.

Les composés du cadmium, du mercure et du zinc pourraient faire l'objet d'étude RMN du solide afin de choisir parmi les diverses structures proposées.

BIBLIOGRAPHIE

- \*(1) B.J.HATHAWAY, Comprehensive Coordination Chemistry, v1o 2, ligands Pergamon Press 1st Ed, 413, (1987).
- \*(2) A.S.SALL, thèse de 3<sup>e</sup> cycle Dakar , (1985).
- \*(3) A GUEYE, thèse de 3<sup>e</sup> cycle Dakar , (1985).
- \*(4) G.FERRARIS and CALLERIS , Act . Cryst. B25 , 1544 , (1969).
- \*(5) I.CISSE , DEA , Dakar, (1992).
- \*(6) K.NAKAMOTO , Infrared and Raman spectra of inorganic coordination compound JOHN WILEY and SONS 3th Cd , (1978).
- \*(7) L.DIOP and A.S.SALL , Inorg. chemica Acta , 171 , 53 55 (1990).
- \*(8) A.SIMON and H.KRIEGSMAN , Z. Anorg. Allg. CHEM. 323 , 170, (1963).
- \*(9) HOULTON and TARTAK , Chem. Commun , 871 , (1968).
- \*(10) A.FUJIMORI and coll , Inorg Chem . 8 , 431 , (1969).
- \*(11) L.BELLAMY and C.CALVO , act crystallogr .Sect. B, 34 , 896 (1981).
- \*(12) AUBKE and Coll , Chem. Commun, 258 , (1963).
- \*(13) R.H.HERBER , H.A.STÖCKLER and W.T.REICHIE , j. Chem , Phys . 42 , 2447 , (1965).
- \*(14) J.NASIELSKI and coll . J.Organometal. Chem, 8, 97 (1967)
- \*(15) A.MULLER, H.BOGGE and U.SCHIMANSKI, Inorg . Chem. Acta , 45, L 249, (1980) .
- \*(16) A.S.SALL and L.DIOP , Spectrochim . Acta, 46A, N° 5 , 793-796, (1990).
- \*(17) A.DISSE-SARR , thèse de 3<sup>e</sup> cycle , Dakar, (1994).

- \*(38) A.POTIER and J.POTIER ,Spectrochem . Acta , 35A , 443 , (1979).
- \*(39) A.NOVAK , J.Chem . Phys , 1615 , (1972).
- \*(40) L.DIOP , M.SOW , M.S.TOP , M.DAMAK and A.DAOUD , Spectrochem . Acta , 24A N°1 , 11-12 (1986).
- \*(41) A.S.SALL ,thèse de 3e cycle , Dakar (1987).
- \*(42) B.J.HATHAWAY , J.Chem.Soc, 3128 (1962).
- \*(43) O.SARR and L.DIOP , Bull . Chem . Soc . Ethiop. 4(2) , 137-140 (1990).
- \*(44) F.P.MULLINS , J.CHEM.Can. 49, 2719, (1971).
- \*(45) A.S.SALL, O.SARR and L.DIOP , Bull . CHEM . SOC . ETHIOP 6(1), 33-36 , (1992) .
- \*(46) G.PLAZZOGNA , V.PERUZZO and G.TAGLIAVINI , J . Organ. Chem 30 , C101-C104 (1971).
- \*(47) D.TUDELA , V.FERNANDEZ and J.TORNERO , J.Chem.Soc Dalton Trans 1281, (1985).
- \*(48) H.QAMAR , thèse de 3e cycle , Dakar (1995).
- \*(49) A.N.STARTEV, O.V.KLIMOV, S:A.SHKUROPAT, M.A.FEDOTOV, S.P.DEGTYAREV and D.I.KOCHUBEY Polyheprom 13, 3, 505, (1994).
- \*(50) D.DEBAROS thèse de doctorat d'état , Dakar (1995).

- \* (18) I. WHARF , J.Z. LOBOS , and M. ONYSZCHUK , CAN. J. Chem, vol 48  
2787 , (1990).
- \* (19) M. LAHLOU and L. DIOP , Spectrochem, Acta 47A N°12 , 1775-  
1779 , (1990).
- \* (20) H. QAMAR , D.E.A. , Dakar , (1993).
- \* (21) A. ALLOUCH , D.E.A. , Dakar (1993).
- \* (22) O. SARR and L. DIOP , Spectrochem . Acta 46A N°8 , 1239-  
1244 (1990).
- \* (23) A.S. SALL , O. SARR and L. DIOP , Bull . Chem . Soc. Ethiop,  
6(1) , 11-14, (1992).
- \* (24) A. ALLOUCH , thèse de doctorat de 3e cycle , Dakar (1991).
- \* (25) A.S. SALL , O. SARR and L. DIOP , Inorg. Chimica. Acta ,  
171, 53-55 (1991).
- \* (26) B. J. HATHAWAY , Proc , Chem , 344 (1957).
- \* (27) B. J. HATHAWAY and A. E. UNDERHILL , J. Chem. Soc , 648 (1960).
- \* (28) B. J. HATHAWAY , Struct . Bond (Berlin), 14 ; 19 (1973).
- \* (29) G. W. BUSHNELL and M. A. KHAN, Can. J. Chem , 50 , 315  
(1972).
- \* (30) M. SIDIBE , thèse de 3e cycle , Dakar , (1992).
- \* (31) O. GUEYE , thèse de doctorat d'état , Dakar , (1988).
- \* (32) O. SARR , thèse de doctorat d'état , Dakar (1988).
- \* (33) A.S. SALL , thèse de doctorat d'état , Dakar (1989).
- \* (34) A. K. DIOP , D.E.A. , Dakar (1993).
- \* (35) C. BENELL , M. DIVAIRA, G. NOCCIOLI and L. SACCONI , Inorg ,  
Chem 16 , 182 (1977).
- \* (36) B. J. HATHAWAY and A. E. UNDERHILL , J. Chem. Soc . 3091  
(1961).
- \* (37) A.S. SALL, O. SARR and L. DIOP , Spectrochem. Acta , 48A N°4  
613-614 (1992).