



Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes dicarboxylato du triméthylétain (IV)

Cissé IBRAHIMA ¹, Gueye OMAR ^{1*}, Mahieu BERNARD ² et
Tinant BERNARD ²

¹Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique (LACHIMIA) Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques Université Cheikh Anta Diop .Dakar, Sénégal.

E-mail: icissse50@yahoo.fr

²Laboratoire de Chimie structurale, Université Catholique de Louvain la neuve, Belgique.

E-mail: Bernard.Mahieu@uclouvain.be et bernard.tinant@uclouvain.be

*Auteur correspondant, E-mail : omar1gueye@hotmail.com

RESUME

Trois nouveaux complexes dicarboxylato du triméthylétain (IV) ont été synthétisés et caractérisés. L'étude de leurs spectres infrarouge, Mössbauer et de diffraction des rayons X, a permis de mettre en évidence des structures tridimensionnelles avec des ligands dicarboxylato polydentates.

© 2009 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés: Structures, ligand, dicarboxylato, infrarouge, Mössbauer, spectroscopie, diffraction des rayons X

INTRODUCTION

L'étude du pouvoir coordiant de l'oxalate a permis de synthétiser une grande variété de nouveaux composés. L'essentiel des résultats sur le caractère coordiant de l'ion oxalate a été résumé dans les travaux de Krishnamurty et Harris (1961).

Fujita et al. (1962) ont mis en évidence le caractère liant de l'oxalate en s'appuyant sur la spectroscopie infrarouge des entités $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HC}_2\text{O}_4]^{2+}$. Scott et al. (1973) ont fait de même dans plusieurs complexes. L'étude structurale des complexes $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SnX}_4$ (avec X = Cl, Br), a été faite par Skapski et al. (1974) et l'étude spectroscopique par Floch et al. (1975). Gueye et al. (1993) ont confirmé la nature bichélatante de l'oxalate comme l'avaient déjà suggéré Floch et al. (1975) en étudiant les complexes des tétrahalogénures d'étain. La nature tétrachélatante de l'anion oxalate a été mise en évidence pour la première fois par Gueye et al. (1974).

Dans ce travail de synthèse de nouveaux complexes, nous avons ciblé au-delà de l'oxalate, le succinate et maléate pour mieux appréhender l'influence de la longueur et de la saturation de la chaîne carbonée sur la stabilité des complexes formés. Notre choix est aussi porté sur les composés organométalliques de l'étain (IV) qui sont connus pour leur activité biologique.

MATERIEL ET METHODES

Méthodes de synthèse

Synthèse des ligands

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

La neutralisation totale des acides oxalique $(\text{COOH})_2$, succinique $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ et maléique $(\text{CHCOOH})_2$ par une solution aqueuse de Me_4NOH à 10% nous a permis d'obtenir respectivement les sels:

L1 = $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

L2 = $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L3 = $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

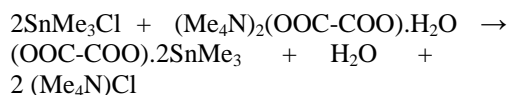
© 2009 International Formulae Group. All rights reserved.

Les solutions obtenues dans les trois cas sont agitées pendant une demi-journée, puis chauffées légèrement à environ 70 °C en tirant sous vide. Les solides obtenus sont recristallisés dans l'éthanol.

Synthèse des complexes

Les complexes sont obtenus en faisant réagir le chlorure de triméthylétain avec les bases de Lewis qui sont les différents ligands dans les rapports 2/1.

Exemple:



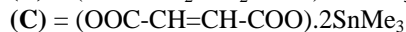
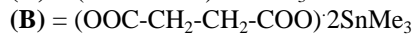
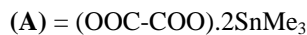
Les précipités obtenus sont agités pendant plusieurs heures puis rincés à l'éthanol et séchés. Les solutions qui ne présentent pas de précipité sont soumises à l'évaporation lente, pour récupérer soit des monocristaux repêchés dans le filtrat, soit une poudre qui subit le même traitement de recristallisation.

Instrumentation

Les analyses ont été effectuées au Service Central d'Analyses du C.N.R.S à Vernaison en France et au laboratoire de microanalyse de l'Université de Padova. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sous forme de pastille KBr ou en suspension dans le nujol avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B (4000-400 cm^{-1}) et un spectrophotomètre Nicolet pour les basses fréquences (600-50 cm^{-1}). Les faces utilisées sont en iodure de césium ou en polyéthylène pour les basses fréquences. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés dans un cryostat à azote liquide à la température de 80,0 K. La source $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ est maintenue à température ambiante et à une accélération constante. Un logiciel adéquat a été utilisé pour affiner les spectres (Université de

Padova-Italie). Les spectres de diffraction des rayons X ont été effectués à l'Université Catholique de Louvain La Neuve, au laboratoire de chimie structurale (Belgique).

Les formules proposées sur la base des résultats des analyses élémentaires (Tableau 1) sont les suivants:



RESULTATS

Sur le tableau 2, nous présentons les attributions des bandes fondamentales des spectres infrarouges des complexes.

Les données de l'intensité des rayons X ont été mesurées à la température ambiante avec un MAR345 en utilisant $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Le détecteur est placé à la distance de 120 mm du cristal. Pour le complexe $(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_2\text{SnMe}_3$, 160 images ont été collectées sous un angle de 3° pendant 120s, ce qui nous a permis de mesurer au total 13181 réflexions dont 1683 indépendantes. Les paramètres de cellules d'unité ont été affinés par processus d'intégration en rassemblant toutes les tâches. Les données relatives au cristal sont énumérées dans le tableau 3. Ces données cristallographiques ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Centre (12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, Tel: +44 1223 336408, Fax: +44 1223 336033, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) comme publication supplémentaire (CCDC N°: 181234). Les valeurs des longueurs et des angles sont reportées sur le tableau 4 pour le complexe (B). La structure proposée a été résolue par la méthode de Paterson avec SHELXL97. Les atomes d'hydrogène ont été calculés avec AFIX et affinés en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotrope uniforme.

Tableau 1: Analyse élémentaire des composés A, B et C.

	(A)	(B)	(C)
%C cal	21.12	26.46	26.58
(trouvé)	(22.33)	(26.23)	(26.33)
%H cal	4.87	4.85	4.43
(trouvé)	(5.00)	(4.55)	(4.88)

Tableau 2 : Fréquences en cm^{-1} des principales bandes IR des complexes.

	(A)	(B)	(C)
vas(COO⁻)	1694F	1584 F	1543 F
	1269 F	1427 m	1453 m
vs(COO⁻)		1409 m	1345 m
v(C=C)	---	---	1655m
δ(COO⁻)	773 F	779 F	776 F
ρ(COO⁻)	563 m	677 F	654 m
ω(COO⁻)	392 m	553m	567 m
vasSnC₃	561 F	552 F	558 F
vsSnC₃	---	---	---
vSn-O	277 Tf	287 m	288 m

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

Tableau 3: Données cristallographiques et affinement des paramètres pour le complexe (OOC-CH₂-CH₂-COO).2SnMe₃

Formule	C ₅ H ₁₁ O ₂ Sn
Masse moléculaire	221.83
Système cristallin	monoclinic
Groupe d'espace	C2/c
Dimension de la maille élémentaire	
a(Å)	13.052(3)
b(Å)	9.460(4)
c(Å)	13.411(4)
β (°)	110.76(2)
V(Å ³)	1548.4(9)
Z	8
Densité(g.cm ⁻³)	1.90
λ	0.71069
F(000)	856
μ (mm ⁻¹)	3.22
Dimension approximative du cristal (mm)	0.20x0.20x0.12
Intervalle de hkl $0 \leq h \leq 16$	-17 $\leq l \leq$ 16
N° de réfl. Mesurées	13181
N° de réfl. indépendantes .(Rint)	1683(0.067)

DISCUSSION

La vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ est absente sur tous les spectres infrarouges des composés. L'absence de cette bande permet d'envisager une tétra-coordination pour tous les oxoanions. Dans le cas d'une complexation, la symétrie de l'ion oxalate peut être D_{2h} , C_{2v} , C_s ou C_1 .

Lorsque les atomes d'oxygène sont perturbés de la même façon, l'oxalate est plan et centrosymétrique, de symétrie D_{2h} . On assiste à une activité sélective Infrarouge Raman : seules les vibrations d'espèce u sont actives en infrarouge. Deux bandes à 1697 et

à 1269 cm^{-1} apparaissent dans la zone de valence : cas du complexe (A).

Lorsque les atomes d'oxygènes sont perturbés de la même façon, deux à deux, l'oxalate est de symétrie C_{2v} . Il est C_s ou C_1 si au maximum deux oxygènes sont perturbés de la même façon. Dans ces deux derniers cas toutes les vibrations sont actives en infrarouge. Quatre bandes apparaissent dans la zone de valence, comme cela a été noté dans (Me₄) N₂C₂O₄.SnCl₄ (Gueye et al., 1993) où l'ion oxalate bidentate présente quatre bandes de valence.

Tableau 4: Valeurs des longueurs et des angles pour le complexe (OOC-CH₂-CH₂-COO).2SnMe₃.

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

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Dans le cas des complexes obtenus avec l'ion maléate comme avec l'ion succinate, il est difficile de déterminer le groupe ponctuel de l'ion à cause de la taille et de la nature des liaisons. Cependant, les vibrations de valences peuvent être localisées de même que les vibrations de déformations. Dans le cas d'un effet de cristal, on peut s'attendre à des éclatements.

Il faut noter que La spectroscopie infrarouge nous informe aussi sur la symétrie du groupement SnC₃. L'apparition de ν_{SnC_3} permet d'envisager au moins la présence d'un groupement SnC₃ pyramidal et de symétrie C_{3v}; c'est le cas des complexes dicarboxylato de triphénylétain (Cissé et al., 2003). L'absence de bande ν_{SnC_3} confirme l'existence d'un groupement SnC₃ plan, avec une symétrie D_{3h}. C'est le cas des complexes dicarboxylato de triméthylétain obtenus dans ce travail. Cette différence peut être due à la taille des groupements SnR₃ (R = Me, Ph). Dans l'étude infrarouge du complexe Cu₂(O₂CCH=CHCH₃)₄(DMF)₂ (Roxana et al., 2000) ont localisé $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1655 cm⁻¹, cela nous autorise à attribuer la bande à 1655 cm⁻¹ du complexe (C) à $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Les spectres Mössbauer des complexes (A), (B) et (C) confirment la présence d'un seul type de Sn(IV) organométallique avec un environnement bipyramidal trigonal. Les isomères shifts

compris entre 1.26 et 1.45 mms⁻¹, sont en accord avec un Sn(IV) organométallique.

Partant de toutes ces données spectrales, nous proposons pour (A), (B) et (C) des structures infinies avec des dicarboxylates tétra-unidentates; l'environnement autour de Sn est bipyramidal trigonal. Le groupement SnC₃ est plan de symétrie D_{3h}. Nous proposons des structures infinies pour (A) et (C), **schémas 1 et 3** respectivement; la structure cristallographique du complexe (B) **schéma 2** est composée de 22 membres (atomes) interconnectés; chaque ligand carboxylate (disposé à un centre d'inversion) est tétradentate et l'atome d'étain a un environnement bipyramidal trans-coordiné (Cissé et al., 2003).

Conclusion

Ce travail présente la synthèse de trois nouveaux complexes dicarboxylato du triméthylétain (IV). L'analyse détaillée des spectres infrarouge et Mössbauer nous a permis de proposer des structures. La diffraction de rayons X a permis de confirmer la structure du complexe succinato du triméthylétain (IV) (OCC-CH₂-CH₂-COO)2SnMe₃ qui présente un nouveau motif par rapport aux structures connues pour les dicarboxylates de triorganoétain.

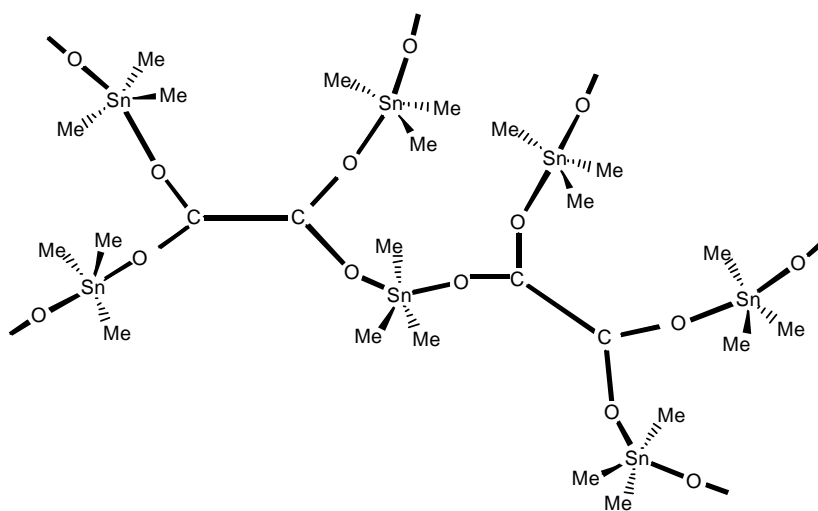


Schéma 1: Structure du complexe $(\text{OOC-COO})_2\text{SnMe}_3$.

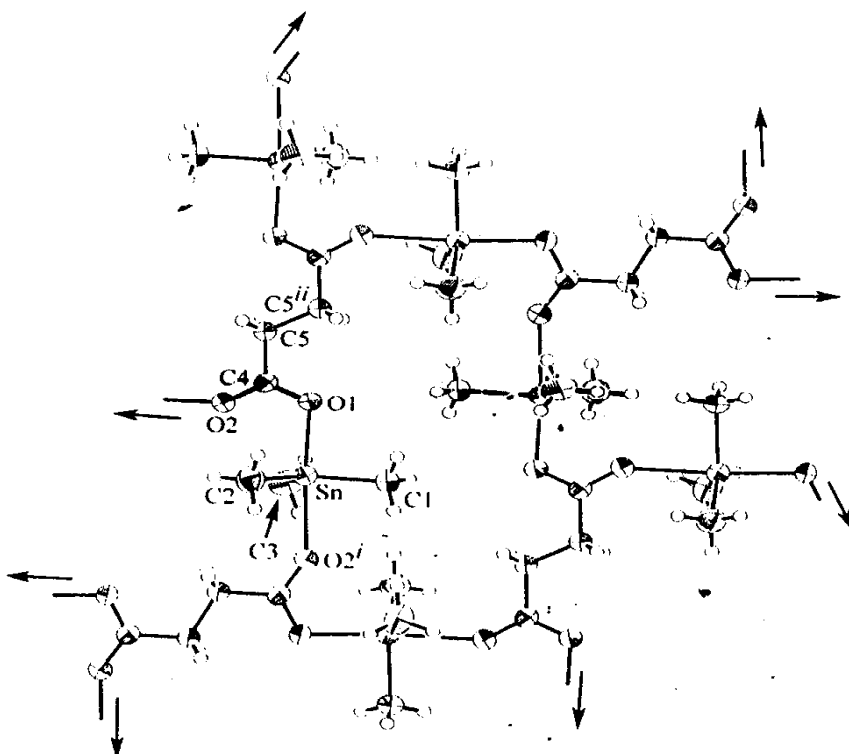


Schéma 2: Structure du complexe $(\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_2\text{SnMe}_3$.

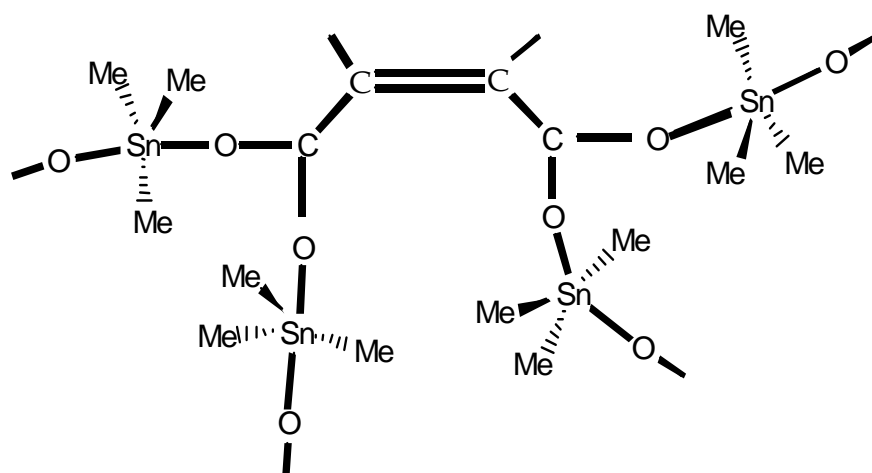


Schéma 3: Structure du complexe (OOC-CH=CH-COO)₂SnMe₃.

BIBLIOGRAPHIE

- Brancoft GM, Platt RH. 1992. *Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Structure and Bonding*. Academic Press: New York.
- Cissé I, Gueye O, Diop L. 2003. Synthèse et caractérisation par spectroscopie infrarouge et Mössbauer de nouveaux complexes Molybdato de l'Étain (IV). *African Journal of Science and Technology*, **4**(2): 90-94.
- Cissé I, Gueye O, Mahieu B, Tinant B, Tiekink E. 2003. Crystallographic report: The two-dimensional crystal structure of bis-(trimethyltin) succinate, [(Me₃Sn)₂(O₂CCH₂CH₂CO₂)]₂. *Appl. Organometallic Chem.*, **17**: 821-822.
- Fujita J, Martell AE, Nakamoto K. 1962. Infrared spectra of metal chelate compounds VI. A normal coordinate treatment of oxalate metal complexes. *J. Chem. Phys.*, **36**: 324-331.
- Gueye O, Qamar H., Diop L, Diop CA, Russo U. 1993. A new synthetic route for mono- and poly-tin (IV) oxalate adducts: IR and Mössbauer study. *Polyhedron*. **12**(10): 1245-1249
- Krishnamurthy KV, Harris GM. 1961. The chemistry of the metal oxalato complexes. *Chem. Rev.*, **61**(3): 213-246.
- Le Floch F, Sala-Pala J, Guerchais J. 1975. A new series of homo- and heterometallic oxalato-bridged dinuclear compounds. *Bull. Soc. Chim.*, **120**: 1-2.
- Mahieu B. 1994. *Principes de Spectroscopie Mössbauer et Applications à la Chimie de l'Étain*. UCL Press: Belgique.
- Scott KL, Wieghardt K, Sykes AG. 1973. μ -Oxalato cobalt (III) complexes. *Inorg. Chem.*, **12**: 655.
- Shapski AC, Guerchais JE, Calves JY. 1974. The Mössbauer parameters of (Et₄N)₂[(SnX₄)₂(C₂O₄)] (X = Cl, Br). *C. R. Acad. Sci.*, **278**: 1377.
- Tiekink ERT, Sandhu GK, Verma SP. 1989. Trimethylstannyl 2-furancarboxylate. *Acta Cryst.* **45**: 1810-181.