

**UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



**THESE DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE  
MENTION CHIMIE DE COORDINATION  
SUR LE SUJET :**

**NOUVEAUX COMPLEXES MONO ET  
POLYNUCLEAIRES D'OXOANIONS  
SUBSTITUES ET NON SUBSTITUES :  
SYNTHESE ET ETUDE INFRAROUGE**

**Présentée par  
Mamadou SIDIBE  
*Maître-ès Sciences physiques***

**Soutenue le 29 Février 1992 devant le jury composé de :**

**Président :**

**Abdoulaye SAMB      Professeur      U. C. A. D. DAKAR**

**Membres :**

**Libasse DIOP      Professeur      U. C. A. D. DAKAR**

**Mor Marième DIENG      Professeur      U. C. A. D. DAKAR**

**Omar GUEYE      Maître de Conférences      U. C. A. D. DAKAR**

**Abdou S. SALL      Maître de Conférences      U. C. A. D. DAKAR**

JE DEDIE

CE

TRAVAIL

A

La mémoire de mon père CHEIKHNA SIDIBE qui a sacrifié toute sa vie pour ma réussite ; que la terre lui soit légère.

A

Ma mère PENDA SIDIBE pour son soutien moral et pour son amour incommensurable .

A

Ma femme BETTY SAMPIL pour sa patience , sa compréhension et son amour.

A

Mes enfants pour leur amour et leur affection .

A

Ma tante FATOU NDIAYE pour son soutien moral.

A

SIDIKH TRAORE pour ses conseils et son soutien moral et financier ainsi qu'à sa famille

A

Tous mes frères et soeurs pour leur esprit de solidarité plus particulièrement NDEYE DIAKHATE.

A

Ma grand-mère MAIMOUNA DIAKHATE pour son amour et son soutien moral

A

Aw THIAM , BARAMÉ THIAM , DOUDOU THIAM , HABIB THIAM ainsi qu'à leurs enfants pour leur aide

A

Mes cousins et cousines plus particulièrement à FODE SIDIBE , à MOUSSA DIALLO et à MOUSSA NDIAYE pour leurs conseils.

A

HAMADY DIOP ,à sa femme SEYNABOU NDOUR ainsi qu'à leurs enfants.

A

Tous mes neveux pour leur soutien moral

A

ADAMA DIAKHATE qui m'a beaucoup aidé pendant mes études.

A

Mr et M<sup>me</sup> HAIDAR et à leur famille pour leur aide.

A

Tous mes parents plus particulièrement à MEISSA DIAKHATE.

A

Tous mes amis plus particulièrement à MALICK BA , JULES NDIAYE et PAUL SYLVA.

A

Tous mes collègues de la faculté plus particulièrement MAKHTAR GUENE ,  
HAYAT QAMAR , AMINATA DIASSE et IBRAHIMA CISSE.

A

BADARA CAMARA et à sa famille pour leur soutien.

A

ABDOULAYE DIENE et à ses enfants.

A

Madame VIEIRA pour son soutien moral.

A

Tout le personnel de l'école Privée Mixte Africaine plus particulièrement à  
Messieurs TOUNKARA et NDAO.

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 ; il m'a accueilli dans son laboratoire, initié à la recherche et réussi à me faire aimer ce travail.

Merci <<Grand bi >>

Nous remercions Monsieur ABDOULAYE SAMB Maître de conférences à la Faculté des Sciences et Techniques d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Nos remerciements vont aussi à:

- Monsieur MOR MARIEME DIENG Maître de conférences à la Faculté des Sciences et Techniques d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail
- Messieurs OMAR GUEYE et ABDOU SALAM SALL chargés d'enseignement à la Faculté des Sciences et Techniques d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et pour leur aide.
- Monsieur OUMAR SARR chargé d'enseignement à la Faculté des Sciences et Techniques pour son aide .
- Messieurs CASSOL , VIDALI et PECILE Professeurs à l'Université de PADOVA ( ITALIE ) pour m'avoir permis d'utiliser leur spectrophotomètre infrarouge , et d'avoir pris en charge financièrement une partie des analyses.
- Madame FRANCA MARZOLLO technicienne à l'Université de PADOVA de nous avoir enregistré une partie de nos spectres basse fréquence.
- Monsieur SAUMAGNE Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale d'avoir accepté de nous enregistrer quelques spectres.
- Monsieur THIAM Assistant à la Faculté des Sciences et Techniques de m'avoir initié au traitement de texte.
- Toutes les secrétaires de l'administration centrale de la Faculté des Sciences et Techniques pour leur aide.

# SOMMAIRE

# PLAN

INTRODUCTION GENERALE .....	4
A*/ PREPARATION DES LIGANDES ET DES COMPLEXES...	5
B*/ METHODE D'ATTRIBUTION.....	19
C*/ ETUDE SPECTROSCOPIQUE.....	22
<u>I°/ Complexes et composés oxalato</u>	
I-1°/ $\text{SnMe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{TMN}_2.2\text{ZnCl}_2.1/16\text{ZnCl}_4\text{TMN}_2.\text{EtOH}$ .....	22
I-2°/ $\text{SnMe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{TMN}_2.3\text{HgCl}_2.1/8\text{HgCl}_4\text{TMN}_2.\text{EtOH}$ .....	22
I-3°/ $\text{SnMe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{TMN}_2.4\text{CdCl}_2.\text{TMNCl}$ .....	26
I-4°/ $(\text{SnMe}_3)_2.\text{C}_2\text{O}_4.1/4\text{TENCl}.3/2\text{H}_2\text{O}$ .....	26
Conclusion.....	26
<u>II°/ Complexes et composés diméthylarséniato</u>	
II-1°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.3\text{HgCl}_2$ .....	30
II-2°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.4\text{CdCl}_2$ .....	30
II-3°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.2\text{MX}_2$ ( M = Sn ; Cd ; X = Cl ; Br ).....	30
II-4°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.\text{SnX}_4$ ( X = Cl ; Br ).....	36
II-5°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2.\text{SnMe}_2\text{Cl}$ .....	36
Conclusion.....	36
<u>III°/ Complexes phénylarséniato</u>	
III-1°/ $\text{PhAsO}_3(\text{TEN})_2.3\text{MCl}_2.3\text{H}_2\text{O}$ ( M = Hg ; Cd ).....	41
III-2°/ $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.3\text{MX}_3$ ( M = Sb ; X = Cl ; I ).....	41
III-3°/ $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.2\text{ZnX}_2$ ( X = Cl ; Br ).....	41
III-4°/ $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$ .....	47
Conclusion.....	47
<u>IV°/ Complexes et composés amine-sulfonato</u>	
IV-1°/ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN}.\text{CdBr}_2.1/6\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$	
et	
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN}.3\text{CdBr}_2.1/8\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$ .....	49
IV-2°/ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN}.\text{SnMe}_2\text{Cl}_2)_{1,5}.2\text{H}_2\text{O}$ .....	54
IV-3°/ $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{TEN}.\text{SnPhCl}_2.1/3\text{TENCl}.\text{EtOH}$ .....	54
Conclusion.....	54
<u>V°/ Complexes Séléniato</u>	
V-1°/ $\text{SeO}_4\text{TEN}_2.\text{SnCl}_4)_{1,5}.\text{H}_2\text{O}$ .....	58
V-2°/ $\text{M}(\text{SeO}_4)_2(\text{NR}_4).n\text{MCl}_2$ ( M = Cd , Zn , R = Me , Et , n = 6 ; 2 )..	58
Conclusion.....	62

VI°/ Complexes diphénylphosphinato et phénylphosphito

VI-A°/ Complexes diphénylphosphinato

VI-A-1°/  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN}.\text{SnX}_4$  ( X = Cl ; Br ).....63  
 VI-A-2a°/  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.2\text{BiCl}_3.3/2\text{EtOH}$ .....68  
 VI-A-2b°/  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.2\text{CdCl}_2.\text{CdCl}_3\text{TMN}.1/2\text{EtOH}$ .....68  
 VI-A-3°/  $\text{Ph}_2\text{PO}_2.\text{BiCl}_2.\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.3\text{H}_2\text{O}$ .....68  
 VI-A-4°/  $2\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN}.3\text{CdBr}_2.2\text{H}_2\text{O}$ .....68  
 VI-A-5°/  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.\text{ZnCl}_2.1/2\text{EtOH}$ .....74  
 VI-A-6°/  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2.\text{SnR}_2$  ( R = Ph ; Me ).....74  
 VI-A-7°/  $\text{Ph}_2\text{PO}_2.\text{SnR}_3$  ( R = Me ; Bu ).....74

VI-B°/ Complexes phénylphosphito

VI-B-1°/  $\text{PhPO}_3\text{TEN}_2.3\text{SnCl}_2$ .....80  
 VI-B-2°/  $\text{PhPO}_3\text{TEN}_2.(\text{SnBr}_4)_{1,5}.1/3\text{SnBr}_6\text{TMN}_2.3/2\text{EtOH}$ .80  
 Conclusion.....80

VII°/ Complexes iodato

VII-1°/  $\text{IO}_3\text{TEN}.3\text{CdCl}_2$ .....84  
 VII-2°/  $\text{IO}_3\text{TEN}.2\text{SnPh}_3\text{Cl}$ .....84  
 VII-3°/  $\text{IO}_3\text{TEN}.\text{HgCl}_2$  et  $\text{IO}_3\text{TEN}.2\text{HgCl}_2$ .....88  
 VII-4°/  $2\text{IO}_3\text{TEN}.\text{SnCl}_4$ .....88  
 Conclusion.....88

VIII-A°/ Complexes phosphito

VIII-A-1°/  $\text{HPO}_3(\text{NR}_4)_2.4\text{CdX}_2$  ( R = Me ; Et ; X = Cl ; Br )...91  
 VIII-A-2°/  $\text{HPO}_3(\text{NR}_4)_2.2\text{MCl}_n$  ( R = Me ; Et ; M = Hg ; Bi ; n = 2 ; 3 )  
 VIII-A-3°/  $\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2.3/4\text{TENCl}.\text{H}_2\text{O}$ .....96  
 Conclusion.....96

VIII-B°/ Complexes hydrogénophosphato

VIII-B-1°/  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SnX}_4$  ( X = Cl ; Br ).....98  
 VIII-B-2°/  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SbCl}_3.2\text{H}_2\text{O}$ .....98  
 Conclusion.....103

IX°/ Complexes polyhydrogénéotellurato

IX-1°/  $\text{H}_4\text{TeO}_6\text{TEN}_2.n\text{HgX}_2$  ( n = 3 ; 8 ; X = Cl ; Br ).....104  
 IX-2°/  $(\text{TEN})_m(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2.M.\text{MX}_n$  ( m = 1 ; 2 ; n = 2 ; 3 ; X = Br ;  
 M = Sb ; Cd ).....104  
 IX-3°/  $(\text{H}_4\text{TeO}_6\text{Zn})_3.(\text{TEN})_4(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2.3\text{ZnBr}_2$ .....110  
 IX-4°/  $(\text{H}_5\text{TeO}_6)_2.\text{SnPh}_2.1/4\text{TENCl}.1/2\text{EtOH}$ .....110  
 IX-5°/  $\text{H}_4\text{TeO}_6.\text{SnMe}_2$ .....110  
 Conclusion.....110

**CONCLUSION GENERALE**.....114

**BIBLIOGRAPHIE**.....115



## GLOSSAIRE

TMN = tétraméthylammonium

TEN = tétraéthylammonium

Me = méthyl

Et = éthyl

Ph = phényl

Py = pyridine

EtOH = éthanol

Bu = butyl

# INTRODUCTION GENERALE

Les oxoanions agissant comme ligandes ont fait l'objet de nombreux travaux dont les premiers sont ceux de HATHAWAY sur l'ion perchlorate ( 1 ) ( 2 ) ; ( 3 ) ; ( 4 ) . Plus récemment les groupes POTIER à Montpellier ( 5 ) ; ( 6 ) ; ( 7 ) et ROSOLOVSKII ( 8 ) ; ( 9 ) à Moscou ont largement contribué à la mise en évidence du caractère coordinant de l'ion perchlorate. ADDISON et GATHEHOUSE ( 10 ) ont étudié des composés contenant l'ion nitrate coordinant .La structure des complexes d'oxoanions telsque le sulfate ( 11 ), le séléniate ( 12 ) ; ( 13 ), le nitrate ( 14 ) ; ( 15 ) et l'oxalate ( 16 ) avec  $SbF_3$  a été décrite par le groupe MASCHERPA .

Nous avons depuis quelques années initié dans notre laboratoire une chimie toute nouvelle qui a permis de synthétiser des familles de composés jusqu'ici inconnus et dérivant de l'action de sels d'ammonium quaternaires d'oxoanions tétraédriques , pseudotétraédriques et pyramidaux sur des halogénures métalliques.

SARR et DIOP ( 17 ) ont ainsi montré la nature bichélatante du séléniate, la nature mono- et bi- unidentate de  $PhSO_3^-$  ( 18 ) ; LAHLOU et DIOP ( 19 ) ont fait l'étude des dérivés triphénylstannate d'oxoanions polybasiques et établi la nature polydentate des phosphate , phosphite , chromate , sélénite et oxalate. Nous nous étions rendus compte au laboratoire que l'agitation détruisait plusieurs des complexes qui se formaient , ce qui nous a amené à reprendre les travaux antérieurs en jouant sur deux paramètres .

- L'agitation

- La taille des cations antagonistes.

Le but de ce mémoire est d'étudier les interactions des halogénures métalliques et organométalliques avec les sels telsque  $TENPhAsO_3.H_2O$  ;  $TMNPh_2PO_2.5H_2O$  ;  $TMNPhHAsO_3.5/4H_2O$  ;  $TENH_5TeO_6.H_2O$  ;  $(TMN)_2SnMe_2(C_2O_4)_2$  ;  $C_2O_4TEN_2.2H_2O$  ;  $TENPh_2PO_2.4H_2O$  ;  $TENIO_3.5/2H_2O$  ;  $TEN(Me_2AsO_2)_2H.3/2H_2O$  ;  $TEN_2SeO_4.4H_2O$  ;  $TMN_2SeO_4.2H_2O$  ;  $TENNH_2SO_3.3/2H_2O$  ;  $TMN_2HPO_3.6H_2O$  et  $TEN_2HPO_3.8H_2O$ .

Les composés isolés sont étudiés par spectroscopie infrarouge . La symétrie de l'oxoanion et celle de l'acide de LEWIS dans le cas où il est possible de la déterminer spectroscopiquement permettra de proposer une structure pour le complexe ou le dérivé synthétisé.

A° PREPARATION DES LIGANDES  
ET  
DES COMPLEXES

Les différents sels utilisés telsque  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{HTEN}.3/2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.5\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN}.4\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{PhAsO}_3\text{HTEN}.\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{IO}_3\text{TEN}.5/2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN}.3/4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_5\text{TeO}_6\text{TEN}.\text{H}_2\text{O}$  sont obtenus par neutralisation des acides  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$  ;  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$  ;  $\text{PhAsO}_3\text{H}_2$  ,  $\text{IO}_3\text{H}$  ;  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ;  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  par les bases  $\text{Me}_4\text{NOH}$  et  $\text{Et}_4\text{NOH}$  en solution aqueuse 10 ou 20%.

Il faut cependant noter qu'on ne peut atteindre la neutralisation totale des acides telsque  $\text{PhAsO}_3\text{H}_2$  ;  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  malgré le chauffage à reflux effectué pendant tout une journée . Les solutions obtenues à la neutralisation sont tirées sous vide pendant plusieurs jours à plusieurs semaines . Les poudres obtenues sont lavées à l'éther puis séchées sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans un dessiccateur.

**L'analyse élémentaire donne les résultats suivants .**

**A=  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{HTEN}.3/2\text{H}_2\text{O}$**

% calculé: C = 33,33 H = 8,39 N = 3,90

% trouvé : C = 33,16 H = 9,12 N = 3,98

**B=  $\text{PhAsO}_3\text{HTEN}.\text{H}_2\text{O}$**

% calculé: C = 48,14 H = 8,20 N = 4,01

% trouvé : C = 49,33 H = 9,92 N = 4,44

**C=  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.5\text{H}_2\text{O}$**

% calculé: C = 50,35 H = 8,39 N = 3,67

% trouvé: C = 50,92 H = 8,57 N = 3,90

**D=  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN}.4\text{H}_2\text{O}$**

% calculé: C = 57,21 H = 9,06 N = 3,33

% trouvé: C = 57,13 H = 9,61 N = 3,36

**E=  $\text{IO}_3\text{TEN}.5/2\text{H}_2\text{O}$**

% calculé: C = 27,43 H = 7,14 N = 3,99 I = 38,27

% trouvé: C = 27,91 H = 7,14 N = 3,96 I = 38,38

**F=  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN}.3/4\text{H}_2\text{O}$**

% calculé: C = 40,08 H = 9,81 N = 11,69

% trouvé: C = 39,81 H = 9,97 N = 11,67



% calculé: C = 27,22 H = 7,65 N = 3,97

% trouvé: C = 26,66 H = 7,57 N = 4,20

Les sels  $PhAsO_3HTMN_2.5/4H_2O$  ;  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2$  ;  $C_2O_4TEN_2.2H_2O$  ;  $SeO_4TMN_2.2H_2O$  ;  $SeO_4TEN_2.4H_2O$  ;  $HPO_3TEN_2.8H_2O$  ;  $HPO_3TMN_2.6H_2O$  ont été préparés par les méthodes décrites par LAHLOU (10) ; GUEYE (4) ; SARR (13) et GUEYE (19) respectivement .

Les solvants utilisés pour les synthèses sont: L'éthanol absolu ; le benzène et l'éther ( produits Merck et LABOSI ). Tous les précipités obtenus sont essorés, lavés à l'éther puis séchés sur  $P_2O_5$  dans un dessiccateur .

### COMPLEXES AVEC $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2$ ET $C_2O_4TEN_2.2H_2O$

#### - $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.2ZnCl_2.1/16ZnCl_4TMN_2.EIOH$

En mélangeant des solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00106 mole de  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2$  et 0,00212 mole de  $ZnCl_2$  on obtient un précipité blanc .

% calculé: C = 24,34 H = 4,60 N = 3,55 Cl = 18,54

% trouvé: C = 23,54 H = 4,66 N = 4,02 Cl = 17,44

#### - $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.3HgCl_2.1/8HgCl_4TMN_2.EIOH$

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00045 mole de  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2$  et 0,0009 mole de  $HgCl_2$  donne un précipité blanc .

% calculé: C = 14,62 H = 2,79 N = 2,25 Cl = 16,54

% trouvé: C = 14,87 H = 3,14 N = 2,82 Cl = 16,18

#### - $SnMe_2(C_2O_4)_2.TMN_2.4CdCl_2.TMNCI$

En mélangeant 0,00030 mole de  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2$  avec 0,00060 mole de  $CdCl_2$  initialement dans de l'éthanol absolu à chaud , on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 16,41 H = 3,19 N = 3,19 Cl = 24,28

% trouvé: C = 17,07 H = 3,56 N = 3,62 Cl = 23,07

**- (SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.1/4TENCl<sub>3</sub>/2H<sub>2</sub>O**

Un mélange de solutions éthanoliques contenant 0,01810 mole de SnMe<sub>3</sub>Cl et 0,00905 mole de C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>TEN<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O donne après évaporation lente des cristaux transparents.

% calculé: C = 24,80      H = 5,37      N = 0,72      Cl = 1,83

% trouvé: C = 24,82      H = 5,59      N = 0,88      Cl = 2,37

**COMPLEXES DIMETHYLARSENIATO**

**- Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TEN.2CdBr<sub>2</sub>.EtOH**

En mélangeant 0,00112 mole de A avec 0,00224 mole de CdBr<sub>2</sub> dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 14,37      H = 3,16      N = 1,39      Br = 32,00

% trouvé: C = 14,16      H = 3,30      N = 1,13      Br = 33,33

**- Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TEN.SnCl<sub>4</sub>**

En mélangeant 0,00460 mole de A dans de l'éthanol absolu avec 0,00460 mole de SnCl<sub>4</sub> initialement dissous dans du benzène, on obtient un précipité blanc .

% calculé: C = 22,76      H = 4,97      N = 2,65      Cl = 26,87

% trouvé: C = 22,87      H = 4,67      N = 2,66      Cl = 27,91

**- Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TEN.SnBr<sub>4</sub>**

Un mélange contenant 0,00150 mole de A dans de l'éthanol absolu et 0,00150 mole de SnBr<sub>4</sub> dans du benzène donne un précipité jaune .

% calculé: C = 17,02      H = 3,71      N = 1,98      Br = 45,30

% trouvé: C = 16,79      H = 3,34      N = 1,70      Br = 45,57

**- Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TEN.4CdCl<sub>2</sub>**

En mélangeant 0,00075 mole de A avec 0,00300 mole de CdCl<sub>2</sub> dans de l'éthanol à chaud on obtient un précipité blanc .

% calculé: C = 12,00      H = 2,64      N = 1,40      Cl = 28,34

% trouvé: C = 12,97      H = 2,61      N = 1,40      Cl = 27,03

**- Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>.SnMe<sub>2</sub>Cl**

En mélangeant 0,00160 mole de A avec 0,00320 mole de SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

dans de l'éthanol absolu on obtient un précipité blanc .

% calculé: C = 15,72    H = 3,93    N = -    Cl = 11,61  
% trouvé:    C = 15,37    H = 3,67    N = trace    Cl = 11,74

**-Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TEN.2SnCl<sub>2</sub>**

Un mélange contenant 0,00110 mole de A dans de l'éthanol absolu et 0,00220 mole de SnCl<sub>2</sub> dans de l'éthanol absolu à chaud donne un précipité blanc.

% calculé: C = 16,71    H = 2,92    N = 1,95    Cl = 19,75  
% trouvé:    C = 16,44    H = 3,78    N = 1,75    Cl = 17,40

**- Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TEN.3HgCl<sub>2</sub>**

Un mélange de solutions éthanoliques contenant 0,00120 mole de A et 0,00480 mole de HgCl<sub>2</sub> donne un précipité blanc.

% calculé: C = 11,09    H = 2,40    N = 1,29    Cl = 19,66  
% trouvé:    C = 11,29    H = 2,50    N = 1,32    Cl = 19,93

**COMPLEXES PHENYLARSENIATO**

**- PhAsO<sub>3</sub>TMN<sub>2</sub>.3SbI<sub>3</sub>**

En mélangeant 0,00041 mole de sel acide avec 0,00082 mole de SbI<sub>3</sub> dans de l'éthanol à chaud on obtient un précipité rouge brique.

% calculé: C = 8,80    H = 1,83    N = 1,46    I = 59,90  
% trouvé:    C = 8,85    H = 1,72    N = 1,64    I = 58,19

**- PhAsO<sub>3</sub>TMN<sub>2</sub>.3SbCl<sub>3</sub>**

En mélangeant 0,00071 mole de sel acide avec 0,00213 mole de SbCl<sub>3</sub> dans de l'éthanol on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 16,68    H = 2,83    N = 2,71    Cl = 30,88  
% trouvé:    C = 16,17    H = 3,06    N = 2,84    Cl = 29,08



**-PhAsO<sub>3</sub>TMN<sub>2</sub>.2ZnBr<sub>2</sub>.1/2EtOH**

Un mélange contenant 0,00160 mole de sel acide et 0,00320 mole de ZnBr<sub>2</sub> initialement dissous dans de l'éthanol absolu donne un précipité blanc.

% calculé: C = 21,90 H = 3,89 N = 3,40 Br = 38,94

% trouvé: C = 21,65 H = 3,22 N = 3,16 Br = 37,72

**-PhAsO<sub>3</sub>TMN<sub>2</sub>.(SnCl<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>**

En mélangeant 0,00165 mole de sel acide dans de l'éthanol avec 0,00330 mole de SnCl<sub>4</sub> dans du benzène, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 22,73 H = 3,92 N = 3,79 Cl = 28,82

% trouvé: C = 22,51 H = 3,70 N = 3,31 Cl = 29,05

**- PhAsO<sub>3</sub>TEN<sub>2</sub>.3HgCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O**

En mélangeant 0,00116 mole de B avec 0,00232 mole de HgCl<sub>2</sub> dans de l'éthanol absolu on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 19,86 H = 3,83 N = 2,10 Cl = 16,03

% trouvé: C = 18,53 H = 3,36 N = 2,08 Cl = 17,47

**- PhAsO<sub>3</sub>TEN<sub>2</sub>.3CdCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O.2EtOH**

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00112 mole de B et 0,00224 mole de CdCl<sub>2</sub> donne un précipité blanc.

% calculé: C = 26,98 H = 5,44 N = 2,42 Cl = 18,42

% trouvé: C = 27,88 H = 4,69 N = 2,62 Cl = 17,76

**COMPLEXES DIPHENYLPHOSPHINATO**

**-Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TMN.ZnCl<sub>2</sub>.1/2EtOH**

Un mélange de solutions éthanoliques contenant 0,00269 mole de C et 0,00538 mole de ZnCl<sub>2</sub> donne un précipité blanc.

% calculé: C = 45,33 H = 5,56 N = 3,11 Cl = 15,64

% trouvé: C = 44,24 H = 5,39 N = 3,40 Cl = 14,58

**-  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\cdot\text{BiCl}_2\cdot\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

En mélangeant 0,00330 mole de C avec 0,00160 mole de  $\text{BiCl}_3$  dans de l'éthanol absolu à chaud on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 39,90    H = 4,51    N = 1,66    Cl = 8,43

% trouvé: C = 39,88    H = 3,79    N = 1,31    Cl = 8,45

**-  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}\cdot 2\text{BiCl}_3\cdot 3/2\text{EtOH}$**

En mélangeant 0,00158 mole de C avec 0,00152 mole de  $\text{BiCl}_3$  dans de l'éthanol absolu à chaud on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 20,32    H = 3,78    N = 2,78

% trouvé: C = 20,19    H = 3,14    N = 2,62

**-  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}\cdot 2\text{CdCl}_2\cdot\text{CdCl}_3\text{TMN}\cdot 1/2\text{EtOH}$**

Un mélange d'une solution éthanolique à chaud contenant 0,00370 mole de C et 0,00740 mole de  $\text{CdCl}_2$  donne un précipité blanc.

% calculé: C = 25,83    H = 3,79    N = 2,87    Cl = 25,52

% trouvé: C = 26,37    H = 3,57    N = 2,54    Cl = 24,87

**-  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\cdot\text{SnPh}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

En mélangeant 0,00370 mole de D avec 0,00185 mole de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 58,16    H = 4,56    N = -    Cl = -

% trouvé: C = 58,84    H = 4,63    N = absent    Cl = 0,77

**-  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\cdot\text{SnMe}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$**

En mélangeant 0,00111 mole de D avec 0,00111mole de  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  dans de l'éthanol on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 52,73    H = 4,56    N = -    Cl = -

% trouvé: C = 52,66    H = 4,51    N 0,10    Cl = 0,95

**- Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.SnBu<sub>3</sub>**

Un mélange contenant 0,00380 mole de D et 0,00190 mole de SnBu<sub>3</sub>Cl initialement dissous dans de l'éthanol absolu donne après évaporation lente au bout quelques jours des cristaux transparents.

% calculé:	C = 56,83	H = 7,30	N = -	Cl = -
% trouvé:	C = 56,62	H = 7,58	N = 0,10	Cl = 0,28

**- Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.SnMe<sub>3</sub>.1/2H<sub>2</sub>O**

En mélangeant 0,00252 mole de D avec 0,00126 mole de SnMe<sub>3</sub>Cl dans de l'éthanol absolu, on obtient après évaporation lente au bout de quelques jours des cristaux transparents.

% calculé:	C = 46,19	H = 5,13	N = -	Cl = -
% trouvé:	C = 46,47	H = 5,30	N = 0,16	Cl = 0,90

**- Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TEN.SnCl<sub>4</sub>**

En mélangeant 0,00152 mole de D dans de l'éthanol absolu avec 0,00152 mole de SnCl<sub>4</sub> dans du benzène on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 39,50	H = 4,97	N = 2,30	Cl = 23,32
% trouvé:	C = 39,30	H = 5,27	N = 2,26	Cl = 23,45

**- Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TEN.SnBr<sub>4</sub>**

En mélangeant 0,00124 mole de D dans de l'éthanol absolu avec 0,00124 mole de SnBr<sub>4</sub> dans du benzène on obtient un précipité précipité jaune.

% calculé:	C = 30,57	H = 3,84	N = 1,78	Br = 40,67
% trouvé:	C = 30,58	H = 4,02	N = 1,69	Br = 39,22

**- Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TEN.3CdBr<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O**

Un mélange de solutions éthanoliques contenant 0,00148 mole de D et 0,00296 mole de CdBr<sub>2</sub> donne après évaporation lente des cristaux blancs.

% calculé:	C = 29,44	H = 5,22	N = 2,90	Br = 31,89
% trouvé:	C = 30,02	H = 5,13	N = 2,80	Br = 31,02

COMPLEXES PHENYLPHOSPHITO**-PhPO<sub>3</sub>TEN<sub>2</sub>.3SnCl<sub>2</sub>.EtOH**

En mélangeant 0,00252 mole de D avec 0,01010 mole de SnCl<sub>2</sub> dans de l'éthanol absolu à chaud on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 27,93      H = 4,65      N = 2,71      Cl = 20,65

% trouvé: C = 28,79      H = 4,30      N = 2,36      Cl = 20,87

**- PhPO<sub>3</sub>TMN<sub>2</sub>(SnBr<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>.1/3SnBr<sub>6</sub>TMN<sub>2</sub>.3/2EtOH**

En mélangeant 0,00120 mole de C dans de l'éthanol absolu avec 0,00120 mole de SnBr<sub>4</sub> dans du benzène on obtient un précipité jaune.

% calculé: C = 18,44      H = 3,59      N = 2,91      Br = 50,02

% trouvé: C = 19,38      H = 3,44      N = 3,64      Br = 50,50

COMPLEXES IODATO**- IO<sub>3</sub>TEN.2SnPh<sub>3</sub>Cl**

En mélangeant 0,00350 mole de E avec 0,00700 mole de SnPh<sub>3</sub>Cl dans de l'éthanol absolu à chaud on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 49,11      H = 4,68      N = 1,30      Cl = 6,59      I = 11,79

% trouvé: C = 47,94      H = 4,27      N = 1,04      Cl = 6,81      I = 11,45

**- IO<sub>3</sub>TEN.3CdCl<sub>2</sub>**

En mélangeant 0,00260 mole de E avec 0,00780 mole de CdCl<sub>2</sub> dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 13,05      H = 2,72      N = 1,90      Cl = 17,27      I = 23,17

% trouvé: C = 13,38      H = 2,17      N = 2,07      Cl = 17,77      I = 23,19

**- IO<sub>3</sub>TEN.2HgCl<sub>2</sub>**

Un mélange de solutions éthanoliques contenant 0,00320 mole de E et 0,00960 mole de HgCl<sub>2</sub> donne un précipité blanc.

% calculé: C = 11,32      H = 2,35      N = 1,65      Cl = 16,74

% trouvé: C = 10,14      H = 1,71      N = 1,40      Cl = 15,87

**- IO<sub>3</sub>TEN.HgCl<sub>2</sub>**

En mélangeant 0,00560 mole de E avec 0,00280 mole de  $\text{HgCl}_2$  dans de l'éthanol absolu, on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 16,65	H = 3,40	N = 2,42	Cl = 12,31
% trouvé:	C = 15,94	H = 3,00	N = 1,99	Cl = 11,43

#### - $2\text{IO}_3\text{TEN} \cdot \text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En mélangeant 0,00510 mole de E dans de l'éthanol absolu avec 0,00255 mole de  $\text{SnCl}_4$  initialement dissous dans du benzène on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 21,60	H = 4,72	N = 3,15	Cl = 28,58	I = 15,97
% trouvé:	C = 20,58	H = 4,20	N = 2,75	Cl = 27,89	I = 16,28

### COMPLEXES SELENIATO

#### - $\text{SeO}_4\text{TEN}_2 \cdot 1,5\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En mélangeant 0,00120 mole de  $\text{SeO}_4\text{TEN}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans de l'éthanol absolu avec 0,00240 mole de  $\text{SnCl}_4$  initialement dissous dans du benzène, on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 23,65	H = 5,17	N = 3,44	Cl = 26,24
% trouvé:	C = 23,66	H = 5,43	N = 3,45	Cl = 26,58

#### - $\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2\text{TMN}_2 \cdot 2\text{ZnCl}_2$

En mélangeant 0,00212 mole de  $\text{SeO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec 0,00848 mole de  $\text{ZnCl}_2$  dans de l'éthanol absolu on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 13,01	H = 3,25	N = 3,57	Cl = 18,11
% trouvé:	C = 13,03	H = 3,77	N = 3,15	Cl = 17,25

#### - $\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2\text{TEN}_2 \cdot 6\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00130 mole de  $\text{SeO}_4\text{TEN}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et 0,00520 mole de  $\text{CdCl}_2$  donne un précipité blanc.

% calculé:	C = 10,69	H = 2,45	N = 1,56	Cl = 23,73
% trouvé:	C = 10,96	H = 2,70	N = 1,76	Cl = 22,62

### COMPLEXES AMINE- SULFONATO

#### - $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN} \cdot 3\text{CdBr}_2 \cdot 1/8\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$

En mélangeant 0,00213 mole de F avec 0,00852 mole de  $\text{CdBr}_2$  dans

de l'éthanol absolu à chaud on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 10,63	H = 2,39	N = 2,79	Br = 46,07
% trouvé:	C = 10,47	H = 2,56	N = 2,87	Br = 45,61

**-  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.CdBr}_2.1/6\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$**

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00160 mole de F et 0,00080 mole de  $\text{CdBr}_2$  donne un précipité blanc.

% calculé:	C = 20,85	H = 4,67	N = 5,32	Br = 34,75
% trouvé:	C = 20,87	H = 4,98	N = 5,00	Br = 34,27

**-  $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{TEN.SnPhCl}_2.1/3\text{TENCl.EtOH}$**

En mélangeant 0,00277 mole de F avec 0,00277 mole de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  dans de l'éthanol absolu , on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 32,47	H = 6,04	N = 6,76	Cl = 12,00
% trouvé:	C = 32,65	H = 5,70	N = 6,94	Cl = 11,65

**-  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.}(\text{SnMe}_2\text{Cl}_2)_{1,5}.2\text{H}_2\text{O}$**

En mélangeant 0,00249 mole de F avec 0,00249 mole de  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  dans de l'éthanol absolu ,on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 23,76	H = 5,58	N = 5,04	Cl = 19,17
% trouvé:	C = 23,90	H = 6,00	N = 5,18	Cl = 20,52

**COMPLEXES PHOSPHITO**

**-  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2.2\text{BiCl}_3.\text{H}_2\text{O}$**

En mélangeant 0,00536 mole de  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2.6\text{H}_2\text{O}$  avec 0,01072 mole de  $\text{BiCl}_3$  dans de l'éthanol à chaud on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 10,95	H = 3,08	N = 3,19	Cl = 24,29
% trouvé:	C = 10,54	H = 2,78	N = 3,17	Cl = 24,98

**-  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2.2\text{BiCl}_3.1/4\text{EtOH}$**

En mélangeant 0,00290 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2.8\text{H}_2\text{O}$  avec 0,00870 mole

$\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 4\text{CdBr}_2 \cdot 3/4\text{EtOH}$		Calculé		Trouvé	
% calculé:	C = 10,17	H = 4,57	N = 2,94	Br = 47,33	
% trouvé:	C = 9,61	H = 4,22	N = 2,80	Br = 47,44	

### $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 4\text{CdBr}_2 \cdot 3/4\text{EtOH}$

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00490 mole de  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2$  et 0,01470 mole de  $\text{CdBr}_2$  donne un précipité blanc.

% calculé:	C = 8,43	H = 2,18	N = 2,07	Br = 47,33
% trouvé:	C = 8,01	H = 2,18	N = 1,91	Br = 47,71

### $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 4\text{CdCl}_2$

En mélangeant 0,00240 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec 0,00720 mole de  $\text{CdCl}_2$  dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 17,88	H = 3,81	N = 2,50	Cl = 28,45
% trouvé:	C = 18,31	H = 3,79	N = 2,50	Cl = 28,31

### $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 4\text{CdCl}_2 \cdot 3/4\text{EtOH}$

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00418 mole de  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0,01254 mole de  $\text{CdCl}_2$  donne un précipité blanc.

% calculé:	C = 9,61	H = 2,75	N = 2,88	Cl = 28,99
% trouvé:	C = 9,32	H = 2,82	N = 3,04	Cl = 28,16

### $\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot 3/4\text{TENCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

En mélangeant 0,00888 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec 0,00888 mole de  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  dans de l'éthanol absolu, on obtient après évaporation un précipité de cristaux transparents.

% calculé:	C = 26,20	H = 6,55	N = 1,91	Cl = 4,84
% trouvé:	C = 26,39	H = 6,53	N = 2,04	Cl = 4,11

**-  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 3\text{CdBr}_2$**

Un mélange de solutions éthanoliques à chaud contenant 0,00440 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et 0,01320 mole de  $\text{CdBr}_2$  donne un précipité blanc.

% calculé:	C = 16,58	H = 3,54	N = 2,42	Br = 41,47
% trouvé:	C = 16,27	H = 3,68	N = 2,32	Br = 40,71

**-  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2 \cdot 1/2\text{EtOH}$**

% calculé:	C = 22,96	H = 5,30	N = 3,32	Cl = 14,92
% trouvé:	C = 22,51	H = 4,85	N = 3,09	Cl = 15,67

**COMPLEXES HYDROGENOPHOSPHATO**

**-  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2\text{SnCl}_4 \cdot \text{EtOH}$**

En mélangeant 0,00120 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dans de l'éthanol absolu avec 0,00240 mole de  $\text{SnCl}_4$  dans du benzène, on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 23,39	H = 5,08	N = 3,03	Cl = 30,75
% trouvé:	C = 24,25	H = 5,58	N = 3,64	Cl = 29,35

**-  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2\text{SnBr}_4 \cdot 3/2\text{EtOH}$**

En mélangeant 0,00105 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dans de l'éthanol absolu avec 0,00210 mole de  $\text{SnBr}_4$  dans du benzène, on obtient un précipité jaune.

% calculé:	C = 17,51	H = 3,84	N = 2,15	Br = 49,16
% trouvé:	C = 17,20	H = 4,02	N = 1,45	Br = 48,13

**-  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

En mélangeant 0,00140 mole de  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec 0,00720 mole de  $\text{SbCl}_3$  dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient un précipité blanc.

% calculé:	C = 22,62	H = 4,71	N = 3,29	Cl = 25,10
% trouvé:	C = 21,21	H = 4,69	N = 3,16	Cl = 25,48



COMPLEXES HYDROGENOTELLURATO**-  $H_4TeO_6.TEN_2.3HgBr_2$** 

En mélangeant 0,00140 mole de G avec 0,00420 mole de  $HgBr_2$  dans de l'éthanol absolu, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 12,23	H = 2,80	N = 1,78	Br = 38,34
% trouvé: C = 11,94	H = 2,74	N = 1,88	Br = 39,23

**-  $H_4TeO_6.TEN_2.8HgBr_2$** 

Un mélange de solutions éthanoliques contenant 0,00160 mole de G et 0,01280 mole de  $HgBr_2$  donne un précipité blanc.

% calculé: C = 6,36	H = 1,47	N = 0,83	Br = 47,31
% trouvé: C = 7,53	H = 1,56	N = 1,15	Br = 46,41

**-  $TEN_2(H_4TeO_6)_2.Cd.CdBr_2.1/4CdBr_4.TEN_2$** 

En mélangeant 0,00140 mole de G avec 0,00420 mole de  $CdBr_2$  dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 19,58	H = 4,73	N = 2,85	Br = 19,59
% trouvé: C = 19,17	H = 4,48	N = 2,99	Br = 18,81

**-  $TEN(H_4TeO_6)_2.Sb.SbBr_3$** 

En mélangeant 0,00144 mole de G avec 0,00432 mole de  $SbBr_3$  dans de l'éthanol absolu à chaud on obtient un précipité jaune.

% calculé: C = 9,40	H = 2,74	N = 1,37	Br = 23,51
% trouvé: C = 9,43	H = 2,69	N = 1,51	Br = 22,97

**-  $(H_4TeO_6.Zn)_3.(TEN)_4(H_4TeO_6)_2.3ZnBr_2$** 

En mélangeant 0,00150 mole de G avec 0,00450 mole de  $ZnBr_2$  dans de l'éthanol absolu, on obtient un précipité blanc.

% calculé: C = 15,78	H = 3,78	N = 2,30	Br = 19,92
% trouvé: C = 15,20	H = 3,93	N = 2,60	Br = 20,51

**-  $H_4TeO_6 \cdot SnMe_2$**

En mélangeant 0,00180 mole de G avec 0,00360 mole de  $SnMe_2Cl_2$  dans de l'éthanol absolu, on obtient après évaporation lente des cristaux blancs.

% calculé: C = 8,10	H = 3,10	N = -	Cl = -
% trouvé: C = 8,37	H = 3,25	N = 0,20	Cl = 0,71

**-  $(H_5TeO_6)_2 \cdot SnPh_2$**

En mélangeant 0,00240 mole de G avec 0,00480 mole de  $SnPh_2Cl_2$  dans de l'éthanol absolu à chaud, on obtient après évaporation lente des cristaux blancs.

% calculé: C = 24,12	H = 3,73	N = -	Cl = -
% trouvé: C = 24,57	H = 2,69	N = 0,18	Cl = 0,96

**-  $H_4TeO_6 \cdot TEN_2 \cdot 8HgCl_2 \cdot 1/2HgCl_4 \cdot TEN_2$**

% calculé: C = 9,72	H = 2,11	N = 1,64	Cl = 22,78
% trouvé: C = 10,50	H = 2,16	N = 1,41	Cl = 21,58

**INSTRUMENTATION**

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en suspension dans le Nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B ; les faces utilisées sont en Iodure de Césium . 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 ).

## B°/ METHODES D'ATTRIBUTION

## **B-1°/ ANIONS NON SUBSTITUES**

a°/ L'anion  $XO_4^{n-}$  libre est de symétrie  $T_d$  ; Il possède 4 vibrations fondamentales qui sont :  $\nu_1$ ;  $\nu_2$ ;  $\nu_3$  et  $\nu_4$  dont deux de valence ( $\nu_3$  et  $\nu_1$ ) et deux de déformation ( $\nu_4$  et  $\nu_2$ ) . On a :  $\mu_{vib} = 2T_2 + A_1 + E$  pour l'ion libre.

Les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  d'espèce  $T_2$  sont actives en infrarouge et en raman alors que  $\nu_2$  et  $\nu_1$  d'espèce  $E$  ne sont actives qu'en raman. Lorsque l'oxoanion est coordonné, il peut conserver sa symétrie  $T_d$  ou subir un abaissement de symétrie: on peut obtenir les symétries  $C_{3v}$ ;  $C_{2v}$ ;  $C_s$  ou  $C_1$ .

### **\* Symétrie $T_d$ .**

Si dans une coordination l'anion est tétra-unidentate ; les oxygènes étant perturbés de la même façon on a une symétrie  $T_d$ .  $\nu_3$  et  $\nu_4$  apparaissent sous forme d'une seule bande et  $\nu_1$  est absente.

L'absence de  $\nu_1$  en infrarouge est une condition nécessaire et suffisante pour conclure à la présence d'un oxoanion de symétrie  $T_d$ . Quand il y a un effet de cristal ,  $\nu_1$  peut apparaître sous forme de trace.

### **\* Symétrie $C_{3v}$**

Si trois oxygènes sont équivalents dans un état de coordination c'est à dire lorsque l'oxoanion est monodentate; tri-unidentate ou tétra-unidentate avec un oxygène différent des trois autres , on a une symétrie  $C_{3v}$  : les vibrations d'espèce  $T_2$  éclatent en  $E$  et  $A_1$  toutes deux actives en infrarouge;  $\nu_1$  devient active en infrarouge. Ainsi  $\nu_3$  et  $\nu_4$  apparaissent chacune sous forme de deux bandes tandis que  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont localisées sous forme d'une seule bande.

### **\* Symétrie $C_{2v}$**

C'est le cas quand l'oxoanion est bi-unidentate ou tétra-unidentate avec les oxygènes perturbés deux à deux de la même façon : les vibrations d'espèce  $T_2$  éclatent en trois composantes  $A_1 + B_1 + B_2$  toutes actives en infrarouge ;  $\nu_2$  éclate en  $A_1 + A_2$  mais seule  $A_1$  est active en infrarouge.  $\nu_1$  est aussi active en infrarouge.

$\nu_3$  et  $\nu_4$  apparaissent chacune sous forme de trois bandes actives en infrarouge;  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sous forme d'une seule bande.

### **\* Symétrie $C_s$ ou $C_1$**

Dans ce cas, l'oxoanion a , soit deux oxygènes perturbés de la même façon ( $C_s$ ) , soit les quatre oxygènes perturbés de façon différente ( $C_1$ ) . Comme dans le cas de la symétrie  $C_{2v}$  ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  apparaissent sous forme de trois bandes ;  $\nu_2$  apparaît dans le cas de  $C_s$  ou d'un  $C_1$  sous forme de deux bandes.

La présence des deux bandes de  $\nu_2$  nous permet de différencier un  $C_{3v}$  d'un  $C_3$  ou  $C_1$ . Il n'est pas possible par spectroscopie Infrarouge de différencier une symétrie  $C_3$  d'une symétrie  $C_1$ .

Sur le tableau ci-dessous est résumée l'activité Infrarouge des vibrations de l'oxoanion  $XO_4^{n-}$ .

<u>Symétrie de</u> <u>l'anion</u>	<u>Nombre de bandes actives</u> <u>en Infrarouge</u>			
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
<b><math>I_d</math></b>	0	0	1	1
<b><math>C_{3v}</math></b>	1	1	2	2
<b><math>C_{2v}</math></b>	1	1	3	3
<b><math>C_3</math> ou <math>C_1</math></b>	1	2	3	3

$\nu_3$  et  $\nu_1$  sont respectivement des vibrations de valence antisymétrique et symétrique alors que  $\nu_2$  et  $\nu_4$  sont des vibrations de déformation antisymétrique et symétrique.

b°/ L'oxoanion  $YO_3^{n-}$  libre est de symétrie  $C_{3v}$ ; il a quatre vibrations qui sont :  $\nu_1$  et  $\nu_2$  d'espèce  $A_1$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  d'espèce E toutes actives en infrarouge. Si l'anion est coordonné il peut être  $C_{3v}$ ;  $C_3$  ou  $C_1$ .

#### \* Symétrie $C_{3v}$

L'anion est tri-udentate ou tétra-udentate c'est à dire les trois oxygènes sont perturbés de la même façon.  $\nu_3$ ;  $\nu_4$ ;  $\nu_2$  et  $\nu_1$  apparaissent chacune sous forme d'une seule bande.

#### \* Symétrie $C_3$ ou $C_1$

L'anion est monodentate ou bi-udentate; les vibrations de  $\nu_3$  et  $\nu_4$  éclatent en deux composantes A' et A'' toutes deux actives en Infrarouge.  $\nu_1$  et  $\nu_2$  restent actives en Infrarouge et sortent sous forme d'une seule bande.

### B-2\*/ ANIONS SUBSTITUES

- Les oxoanions de type  $ZXO_3^{n-}$  dérivant des anions de type  $XO_4^{n-}$  ont leur groupement  $XO_3^{n-}$  de symétrie  $C_{3v}$  quand ils sont libres. Ces groupements peuvent être  $C_3$  ou  $C_1$  suivant leur nature monodentate, bi-udentate ou tri-udentate avec les oxygènes perturbés de manières différentes; ils peuvent aussi rester  $C_{3v}$  quand ils sont tri-udentates ou tri-O-chélatant.

Cependant il faut noter qu'il est difficile et à la limite impossible de faire pour ces oxoanions substitués une corrélation entre la symétrie et l'activité infrarouge comme on le fait avec les oxoanions de type  $\text{YO}_3^{n-}$ .

En effet on ne peut pas conclure que le groupement  $\text{XO}_3^{n-}$  de l'anion  $\text{ZXO}_3^{n-}$  est  $\text{C}_{3v}$ ,  $\text{C}_s$  ou  $\text{C}_1$  uniquement à partir du nombre de bandes de  $\text{V}_3$ .

- L'oxoanion de type  $\text{Z}_2\text{XO}_2^-$  est de symétrie  $\text{C}_{2v}$  ; suivant qu'il est monodentate ou bidentate il est  $\text{C}_s$  ou  $\text{C}_{2v}$ .

Il est cependant difficile voir impossible comme dans le premier cas de faire une corrélation entre la symétrie et l'activité infrarouge.

-Les molécules  $\text{SnX}_4$  (  $\text{X} = \text{Cl} ; \text{Br}$  ) sont tétraédriques; les vibrations antisymétriques d'espèce  $\text{T}_2$  sont actives en infrarouge. Si  $\text{SnX}_4$  est coordonné, l'environnement du métal est en général octaédrique.

Dans la coordination Cis ,  $\text{SnX}_4$  est de symétrie  $\text{C}_{2v}$  et  $\text{T}_2$  éclate en  $\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$  qui sont toutes actives en infrarouge.  $\text{VasSnX}_4$  apparaît sous forme de trois bandes.

Dans la coordination Trans ,  $\text{SnX}_4$  est de symétrie  $\text{D}_{4h}$  ; parmi les vibrations de valence seule la vibration d'espèce  $\text{Eu}$  est active en infrarouge ( 20 ); ( 21 ); ( 22 ); ( 23 ). On obtient ainsi une seule bande due à  $\text{VasSnX}_4$ .

- Dans le cas des composés de type  $\text{SnR}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{SnR}_3\text{Cl}$  (  $\text{X}=\text{Cl} ; \text{R} = \text{Et}, \text{Me}$  ); les géométries linéaire de  $\text{SnR}_2^{2+}$  ou plane et de symétrie  $\text{D}_{3h}$  de  $\text{SnR}_3^+$  sont respectivement liées à la non apparition de  $\text{VsSnR}_2$  ou  $\text{VsSnR}_3$ . Quand ces bandes apparaissent les squelettes sont coudés ou de symétrie  $\text{C}_{3v}$  ( 24 ); ( 25 ); ( 26 ); ( 27 ); ( 28 ); ( 29 ); ( 30 ).

### **B-3\*/ CAS DE L'ION OXALATE**

L'ion libre est centrosymétrique et de symétrie  $\text{D}_{2h}$ . La centrosymétrie entraîne une activité sélective infrarouge raman.

Quand l'ion est de symétrie  $\text{D}_{2h}$  seules les deux vibrations de valence d'espèce  $\text{u}$  sont actives en infrarouge : c'est le cas d'un état de coordination dans lequel les quatre oxygènes sont perturbés de la même façon.

Quand l'ion est de symétrie  $\text{C}_{2v}$  ( oxygènes perturbés de la même façon deux à deux ) ou  $\text{C}_s$  ou  $\text{C}_1$  ( au maximum deux oxygènes sont perturbés de la même façon ) quatre vibrations de valence sont actives.

C°/ ETUDE SPECTROSCOPIQUE

L'7 - COMPLEXES ET COMPOSES OXALATO



CURTIS ( 31 ) ; DREW, FOWLES et LEWIS ( 32 ) ont mis en évidence la nature polychélatante de l'ion oxalate tandis que WERNER ( 33 ) et GUEYE ( 34 ) ont montré sa nature monochélatante respectivement dans  $(Cr(C_2O_4)_3)^{3-}$  et  $SnX_4(C_2O_4)(TMN)_2$ . GUEYE (34) a pu isoler le complexe  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.2SnMe_2Cl_2$  qui contient deux oxalates bichélatants, l'environnement de l'étain étant octaédrique. L'existence de ce composé nous a amené à synthétiser des complexes de type  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.nMX_2$  tels que  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.2ZnCl_2$ ;  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.3HgCl_2$  et  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.4CdCl_2.TMNCI$

#### -1\*/ $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.2ZnCl_2.1/16ZnCl_4TMN_2.EtOH$

Sur la figure 1, nous avons reporté le spectre infrarouge de ce complexe et les attributions sur le tableau I.

L'absence de la bande à  $515\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu_{s}SnC_2$  montre que le squelette  $SnMe_2^{2+}$  est linéaire. La présence des 4 bandes dues à l'oxalate montre qu'il est  $C_{2v}$ ,  $C_5$  ou  $C_1$ . L'étude spectroscopique de CLARK et de WILLIAMS ( 35 ) sur les halogénures métalliques de type  $MX_2$  (  $M = Zn; Co; Ni; Cr; Cu; Hg; Cd; Mn; Fe; Pb; X = Cl; Br; I$  ) nous permet d'attribuer la bande intense à  $275\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_{s}ZnCl_2$  et l'épaule à  $257\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu_{s}ZnO$ .

La structure proposée est discrète avec des oxalates bichélatants comme dans  $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.2SnMe_2Cl_2$  ( 34 ) ( Schéma N°1 )

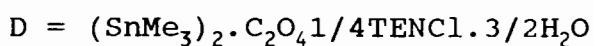
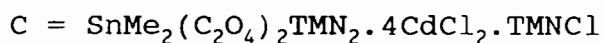
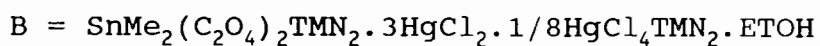
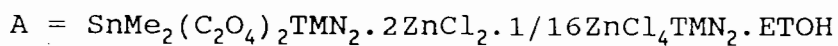
#### I-2\*/ $SnMe_2(C_2O_4)_2TMN_2.3HgCl_2.1/8HgCl_4TMN_2.EtOH$

Sur la figure 2 nous avons reporté le spectre infrarouge de ce complexe et les attributions sur le tableau I.

La similitude spectrale avec l'oxalate précédant ( quatre bandes ) permet de conclure à un oxalate de symétrie  $C_{2v}$ ,  $C_5$  ou  $C_1$ . Ceci nous permet de proposer une structure discrète (Schéma N°2).

On peut considérer la structure du complexe trinuécléaire du Mercure comme dérivant du complexe 1-2 similaire à celui du Zn sur lequel l'addition d'une troisième molécule de  $HgCl_2$  a entraîné l'ouverture d'un des cycles. ( On ne peut pas exclure le cas de l'ouverture de l'autre cycle. )

**Tableau I**



attribution	$\nabla_{\text{asCO}_2}$	$\nabla_{\text{sCO}_2}$	$\nabla_{\text{asSnC}_2}$	$\nabla_{\text{sSn}_2}$	$\nabla_{\text{asSnC}_3}$	$\nabla_{\text{MX}}$	$\nabla_{\text{MO}}$
A	1720 f 1640 tF	1360 ep 1323 m	585 m	-	-	275 F	257 ep
B	1720 f 1640 tF	1360 f 1318 m	591 f	-	-	263 m	280 ep
C	1695 f 1668 f 1630 tF	1348 f 1311 m	582 f	511 f	-	207 m	253 f
D	1640 tF	1290 tF	-	-	565 m	-	260 ep

tF = très forte  
f = faible

F = forte  
m = moyenne

ep = épaulement

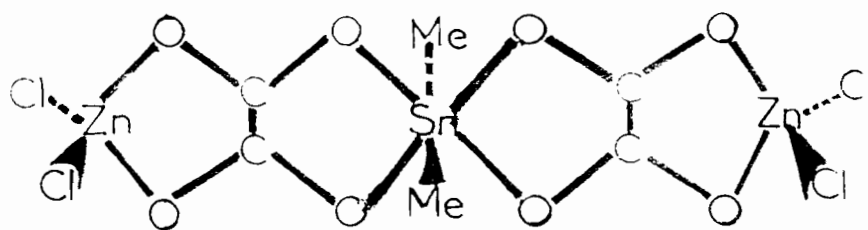
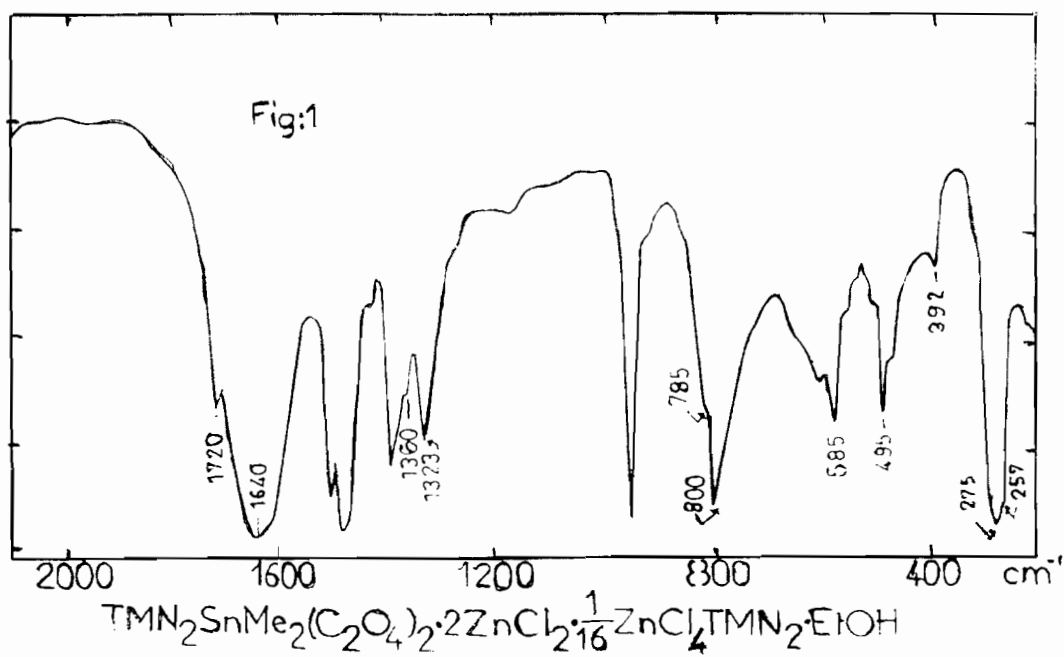


schéma N°1

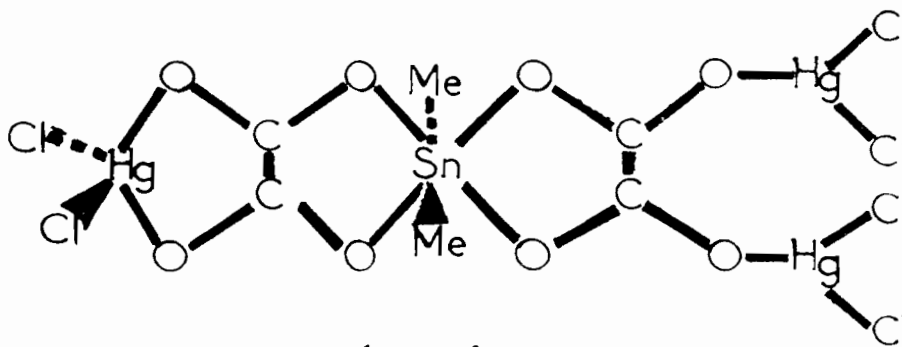
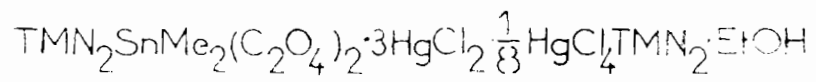
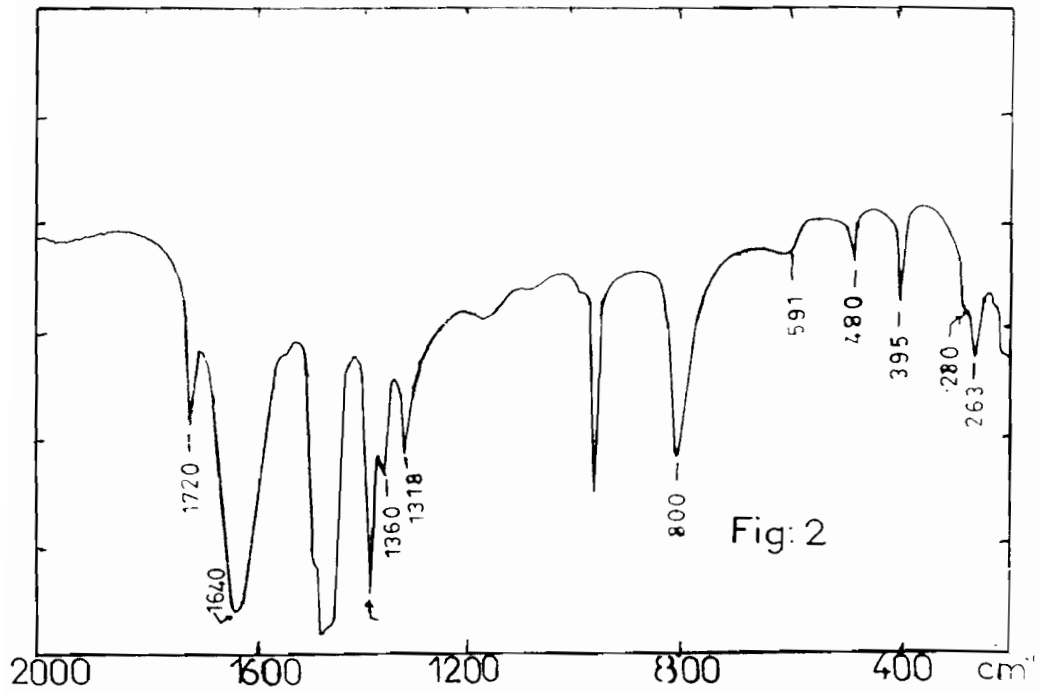


schéma N° 2

### I-3°/ $\text{SnMe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{CdCl}_2 \cdot \text{TMNCl}$

Sur la figure 3 nous avons reporté le spectre infrarouge de ce complexe et les attributions sur le tableau I.

Le nombre de bandes dues à  $\nu\text{CO}_2^-$  nous permet de conclure à un oxalate  $\text{C}_{2h}$ ,  $\text{C}_s$  ou  $\text{C}_1$ .

La présence de la bande à  $511\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{SnC}_2$  nous permet de conclure à un groupement  $\text{SnC}_2$  coudé. La structure proposée est discrète avec un oxalate chélatant et bi-unidentate. L'addition de deux molécules de  $\text{CdCl}_2$  a permis l'ouverture des deux cycles du complexe 1-2.  $\nu\text{CdCl}_2$  et  $\nu\text{CdO}$  apparaissent respectivement à  $207$  et  $253\text{ cm}^{-1}$  (Schéma N° 3). La nature coudée du squelette  $\text{SnC}_2$  est sûrement due à l'addition du  $\text{Cl}^-$  venant du  $\text{TMNCl}$  conférant ainsi à l'étain un environnement heptagonal. Ce type de coordination a été rencontré dans le cas de  $\text{SnMe}(\text{NO}_3)_3$  isolé par BROWNLEE et coll (36).

### I-4°/ $(\text{SnMe}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1/4\text{TENCl} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 4 est reporté le spectre infrarouge du composé et les attributions sur le tableau I.

L'absence de la bande à  $515\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{SnC}_3$  et la présence de la bande à  $565\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{asSnC}_3$  nous permettent de conclure à un squelette  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $\text{D}_{3h}$ .

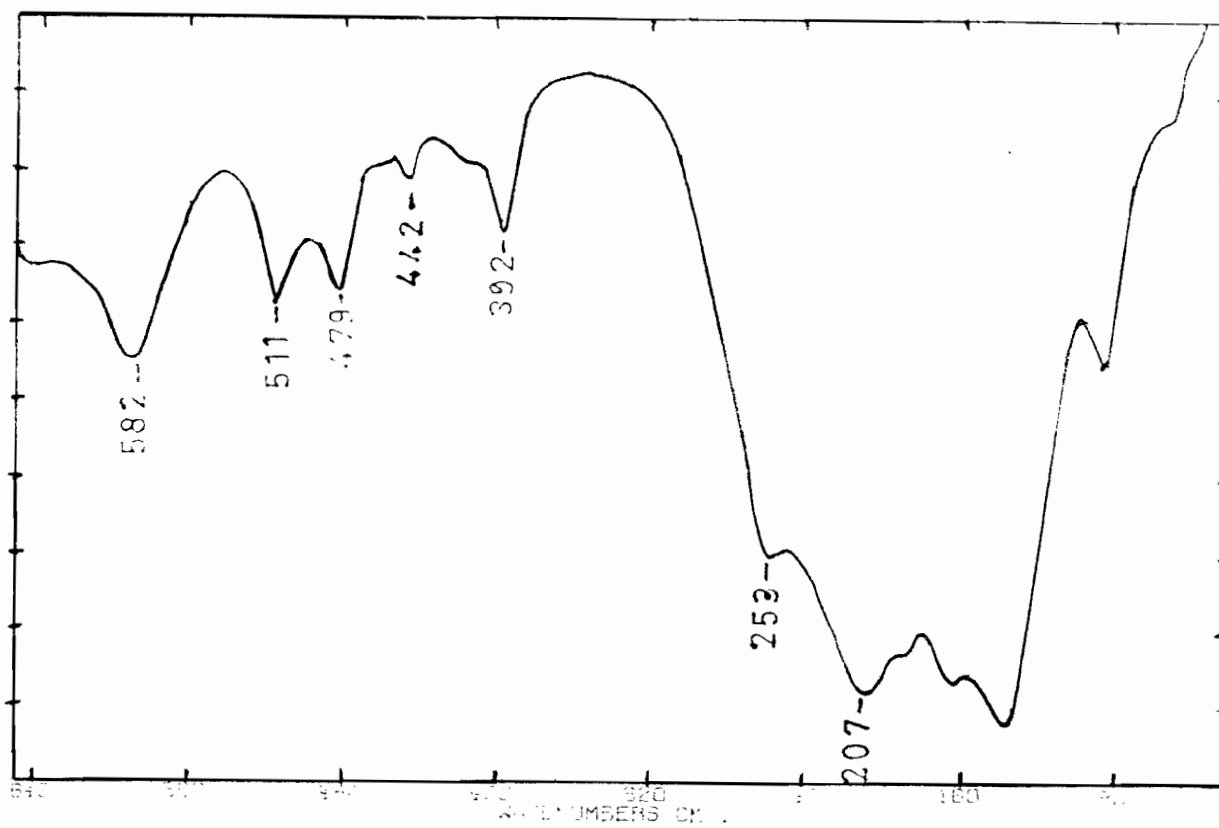
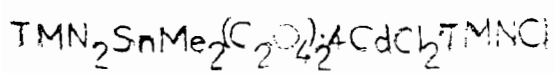
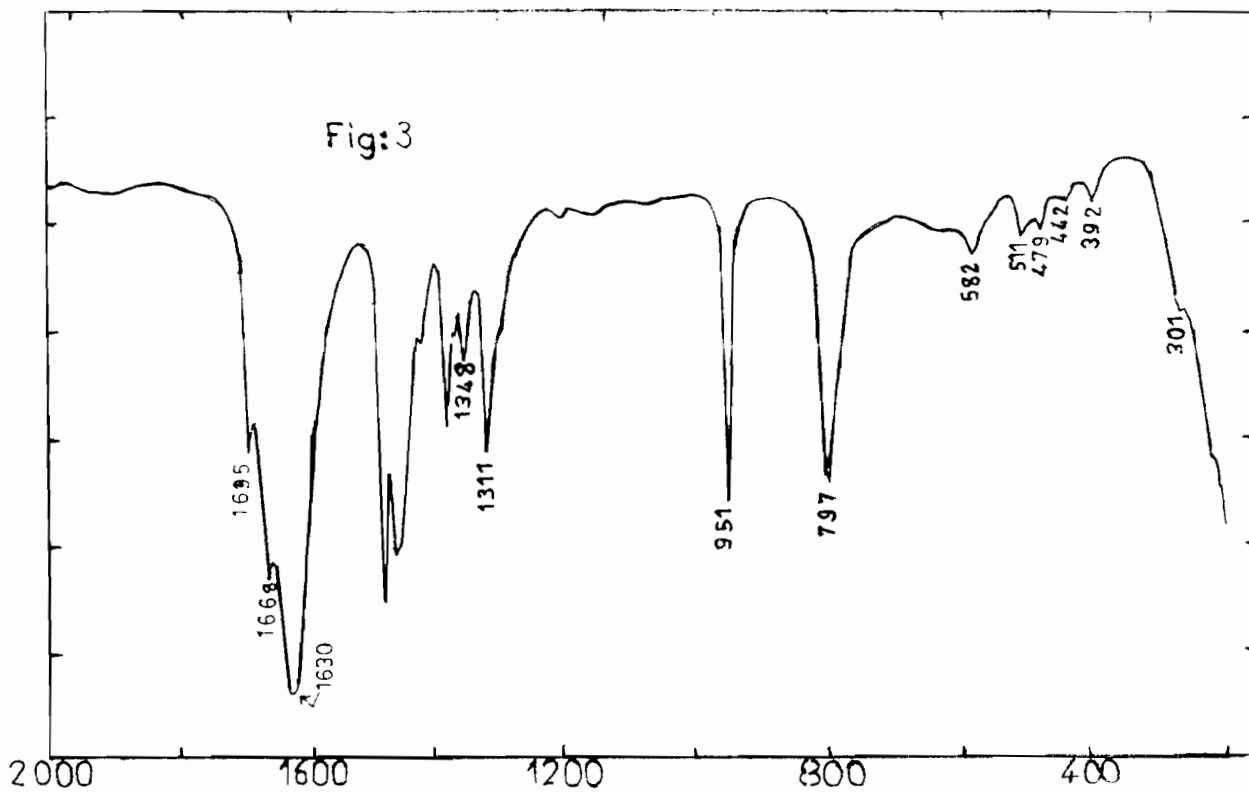
Le squelette  $\text{SnC}_3$  étant de symétrie  $\text{D}_{3h}$  l'oxalate ne peut plus être bichélatant comme dans le cas des complexes  $(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{TMN}_2$  synthétisé et caractérisé par GUEYE (34) ou  $(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  isolé par LAHLOU et DIOP (19). La présence de deux bandes de l'oxalate à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1290\text{ cm}^{-1}$  dues à  $\nu\text{asCO}_2^-$  et  $\nu\text{sCO}_2^-$  respectivement permet de conclure à un oxalate centrosymétrique. Deux structures sont possibles :

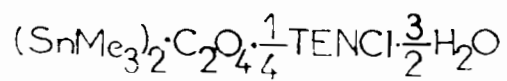
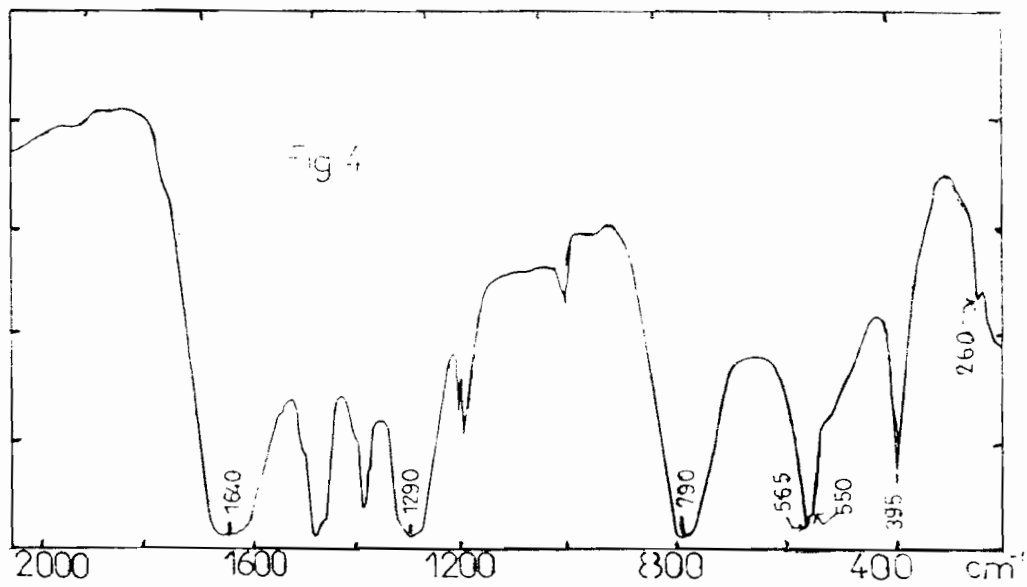
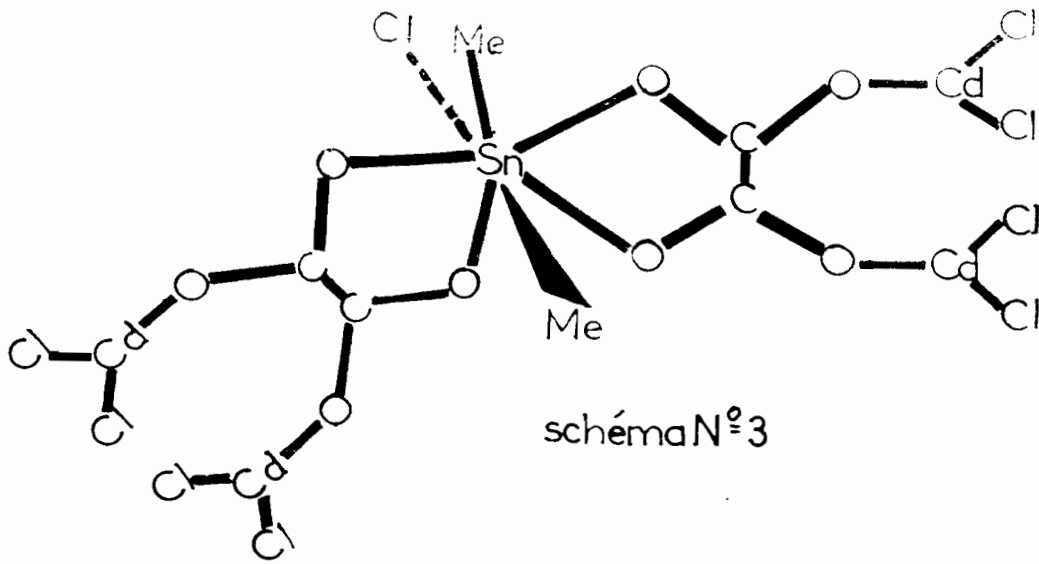
- Une structure à couche infinie (schéma N°4a).
- Une structure de type bande infinie (schéma N°4b)

Dans les deux cas l'oxalate est tétra-unidentate et de symétrie  $\text{D}_{2h}$ .

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de confirmer la nature polychélatante de l'oxalate et d'isoler de nouveaux complexes oxalato polynucléaires. Le complexe du Cadmium est le premier complexe hétéropentanucléaire oxalato obtenu.





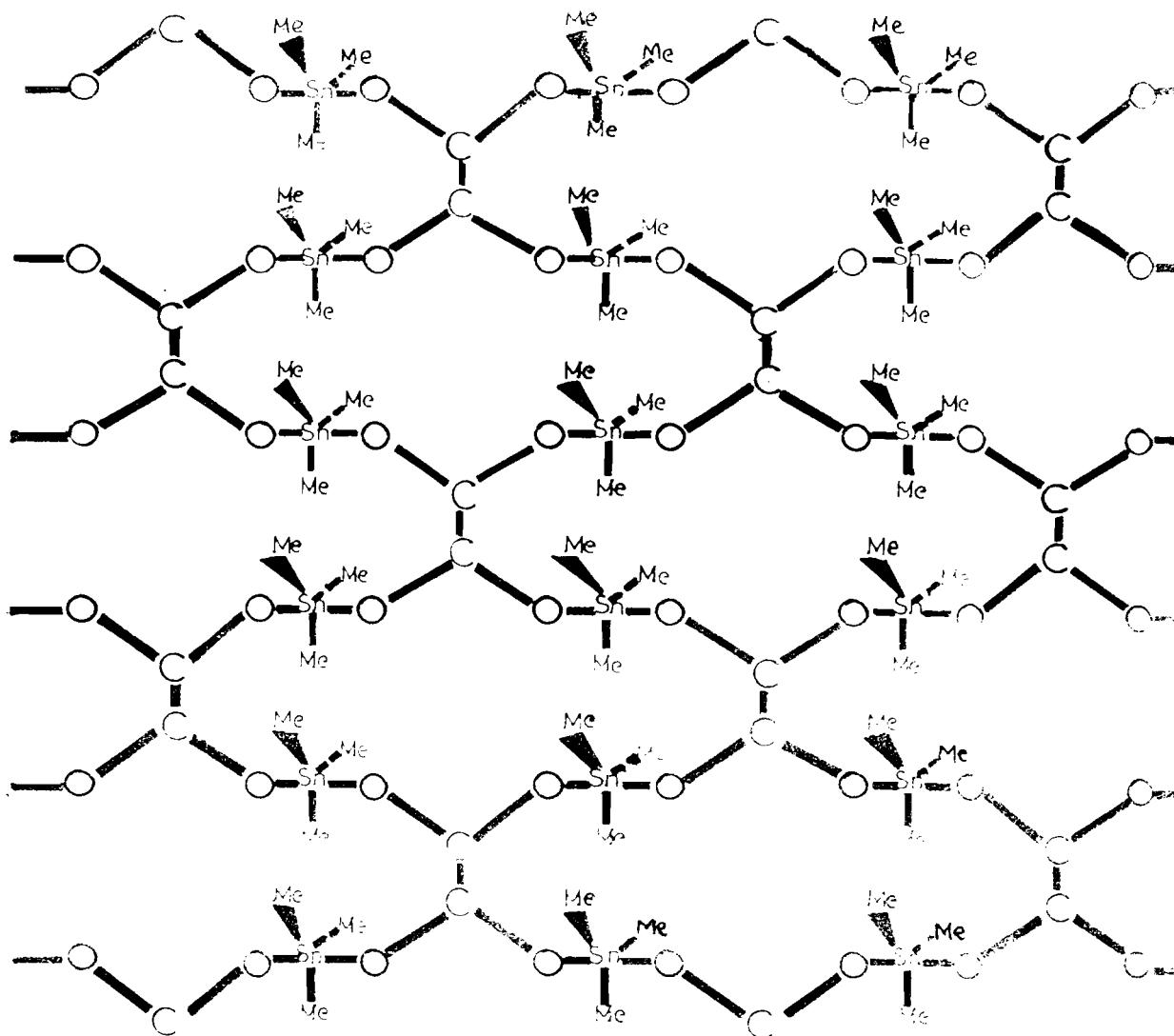


schéma N°4a

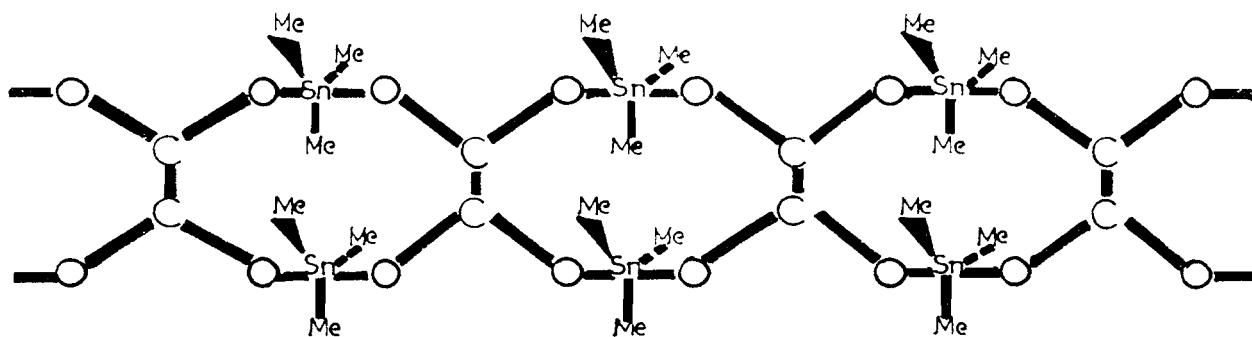


schéma N°4b



II° COMPLEXES ET COMPOSES DIMETHYLARSENIATO

VAN DER VEKEN et coll ( 37 ) ont fait l'étude spectroscopique de nombreux dérivés contenant des liaisons As--O .

L'action de l'anion cacodilate  $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$  a été initié dans notre laboratoire par LAHLOU ( 38 ) ; il avait utilisé comme cation antagoniste l'ion tétraméthylammonium. Il n'a pu obtenir que les composés  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN}.\text{SnCl}_4$  et  $\text{Me}_2\text{AsO}_2.\text{SnBu}_2$ .

Nous avons repris le travail en utilisant comme cation antagoniste le tétraéthylammonium. Ceci nous a permis d'obtenir de nouveaux complexes dont nous allons aborder l'étude infrarouge.

### II-1°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.\text{3HgCl}_2$

Sur la figure 5 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau II.

Les attributions des bandes de l'anion cacodilate sont basées sur celles de LAHLOU ( 38 ) et VAN DER VEKEN ( 37 ).

La bande Intense qui apparaît à  $345\text{cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu\text{HgCl}_2$  et celle à  $285\text{cm}^{-1}$  à  $\nu\text{HgO}$ . La présence de  $\nu\text{HgO}$  confirme la liaison entre l'anion et l'halogénure métallique.

Les deux structures proposées sont discrètes avec un anion tridentate. L'une contient un oxygène lié à deux molécules de  $\text{HgCl}_2$  ( schéma 5a ); et l'autre contient une molécule de  $\text{HgCl}_2$  chélatée ( schéma 5b ).

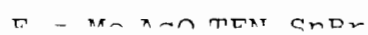
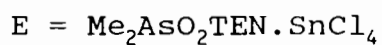
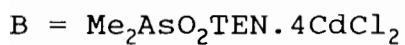
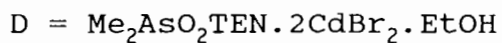
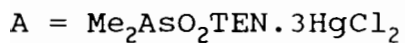
Par raison de symétrie la structure 5b devrait être plus stable.

### II-2°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.\text{4CdCl}_2$

Sur la figure 6 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau II. Les deux bandes à  $232$  et  $220\text{cm}^{-1}$  sont dues respectivement à  $\nu\text{CdO}$  et  $\nu\text{CdCl}_2$ . La structure proposée est discrète avec un anion tétra-unidentate; chaque oxygène étant lié avec deux  $\text{CdCl}_2$  ( schéma 6 ).

### II-3°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.\text{2MX}_2$ ( M = Sn; Cd ; X = Cl; Br )

Sur la figure 7 nous avons reporté le spectre de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN}.\text{2CdBr}_2.\text{EtOH}$  et les attributions sur le tableau II.

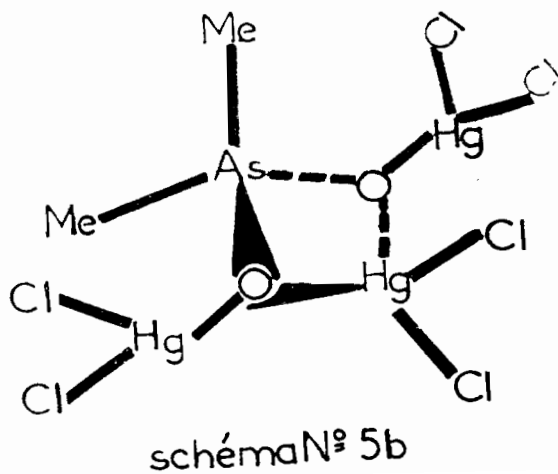
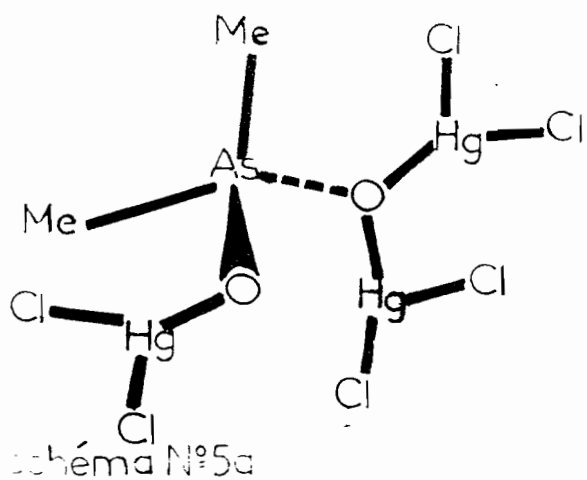
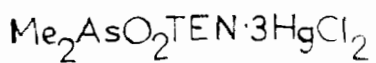
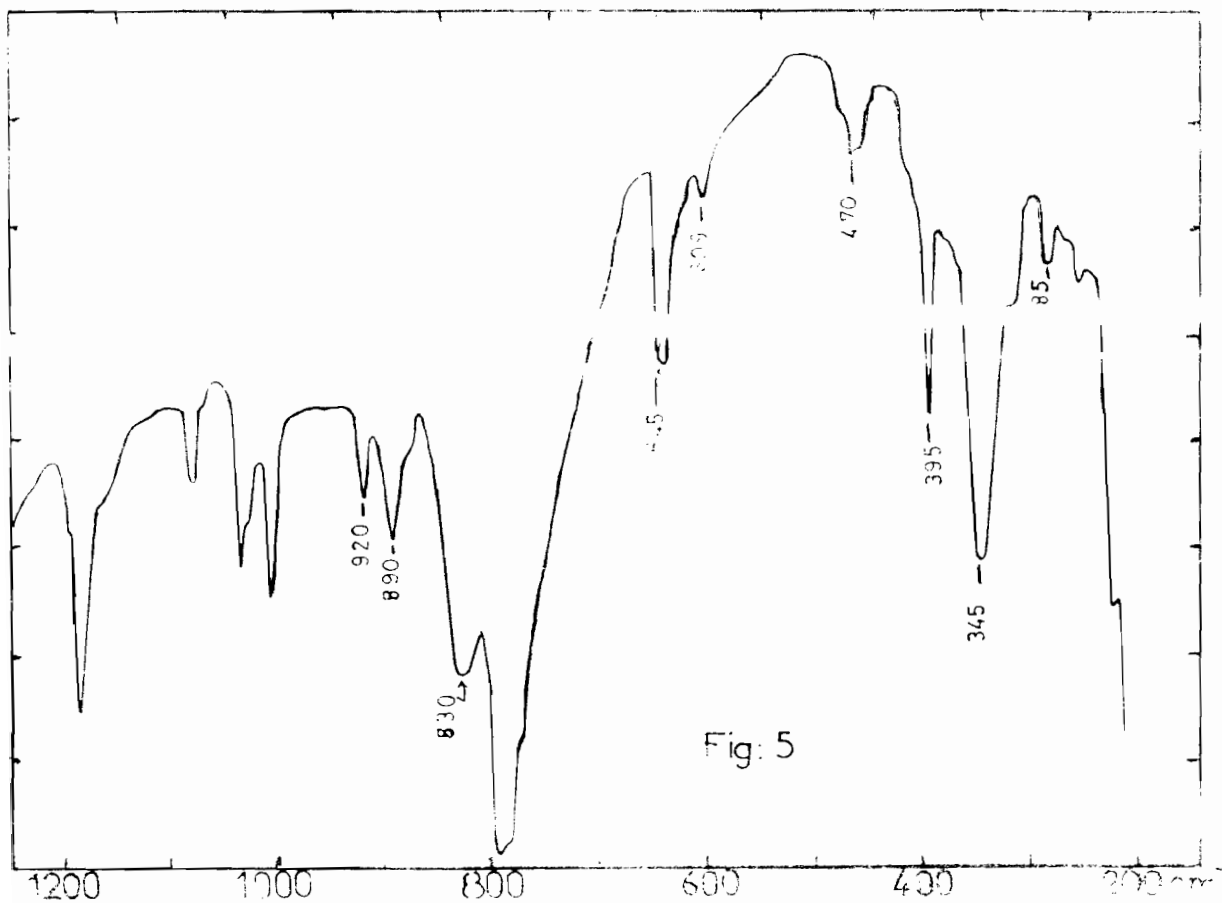
Tableau II

Attributions	V AsO <sub>2</sub>	V AsC <sub>2</sub>	δAsO <sub>2</sub>	δAsC <sub>2</sub> ρAsO <sub>2</sub>	V MX	V MO
A	920 f 890 f 830 f	645 m 609 f	470 f	395 m	345 F	285 f
B	910 f 870 f 842 m	650 m 605 f	430 ep 420 F	370 f 265 f	220 F	232 f
C	820 F 832 F 955 m 915 m	660 m 612 f	487 F 437 F	350 f	315 F	275 ep
D	908 m 867 f 842 F	645 f 606 f	420 F 400 F	285 m 362 m 317 f	180 F	235 m
E	896 m 872 f 855 f 831 m	656 F 610 f	465 F 412 m	307 ep 233 ep 220 f	299 tF	275 f
F	944 f 890 f 867 ep 843 ep 826 f 811 f	655 f	470 F 417 m	380 ep 340 m 233 ep 220 ep	206 tF	289 m

tF = très forte  
f = faible

F = forte  
m = moyenne

ep = épaulement



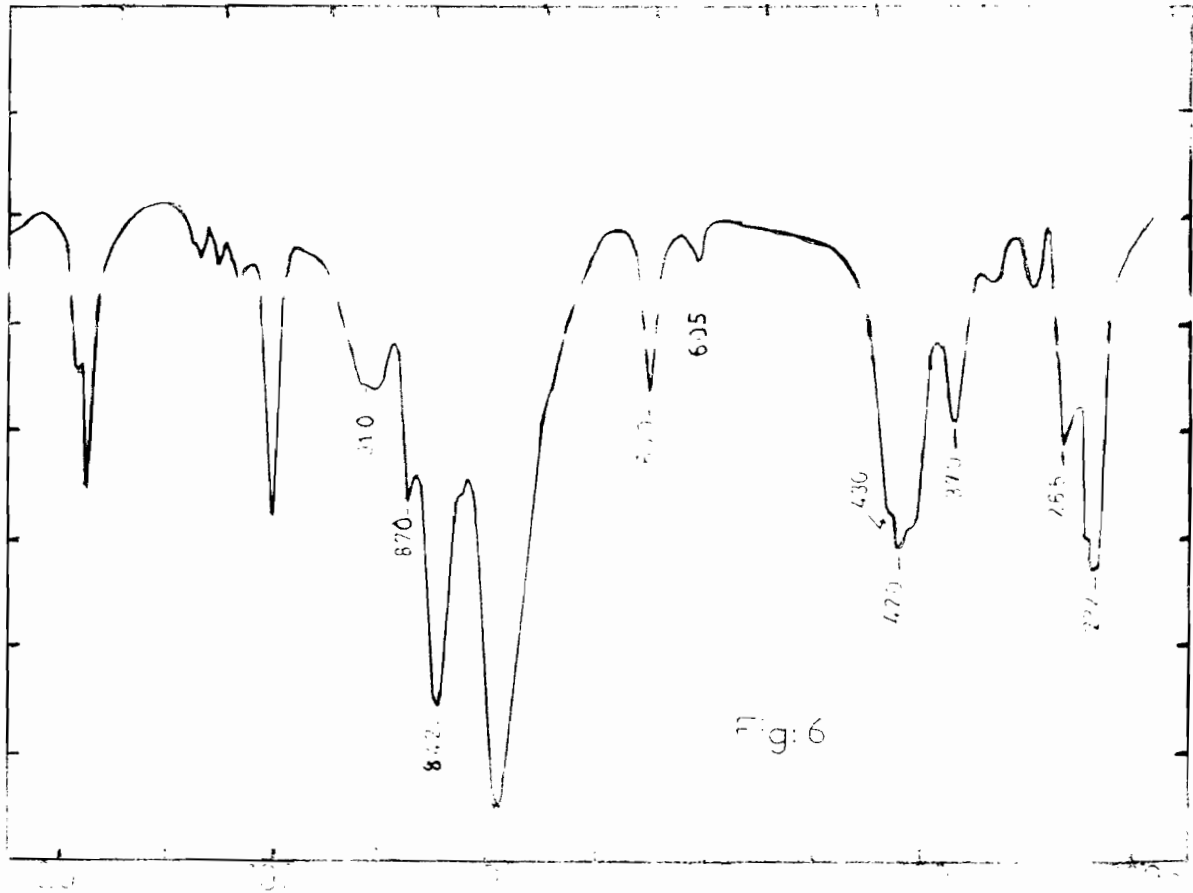
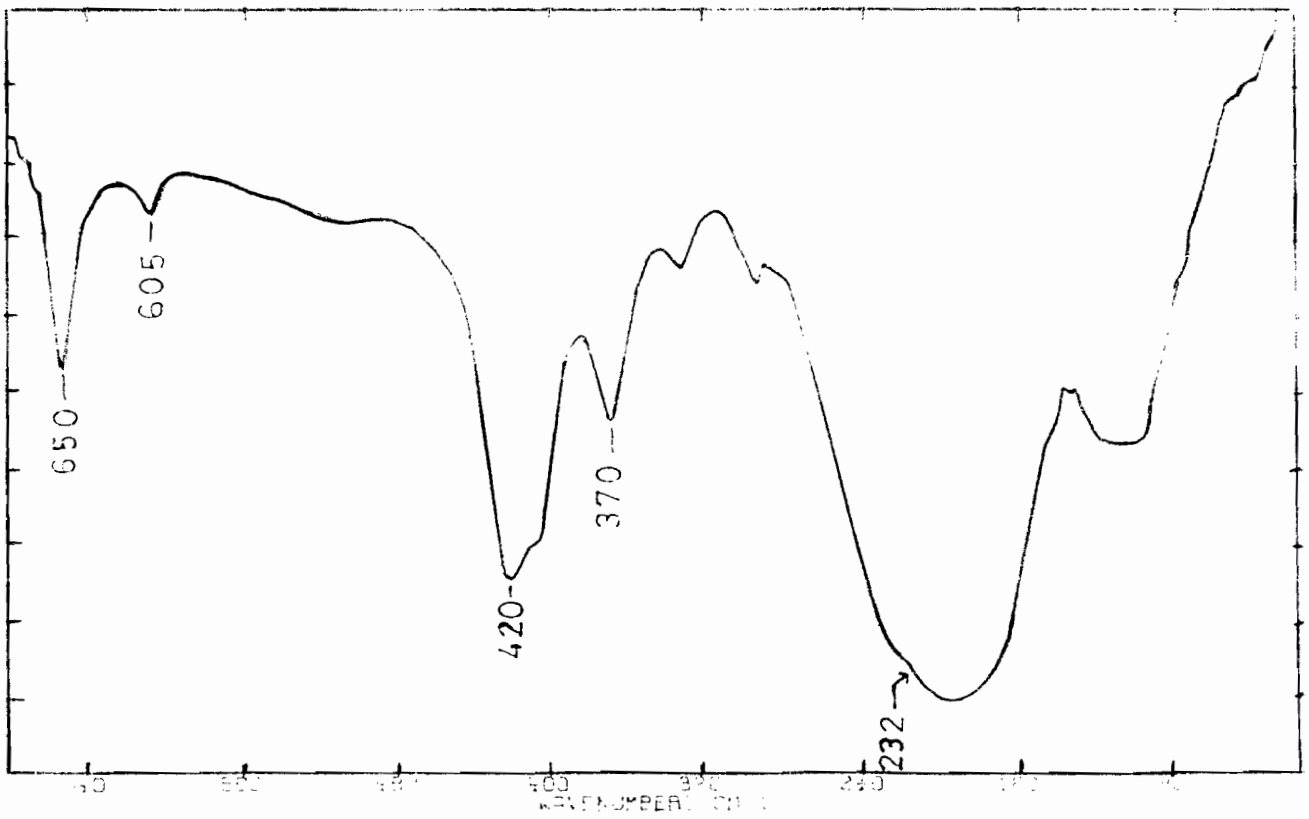
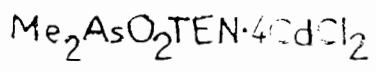


Fig: 6



WAVENUMBER, CM⁻¹

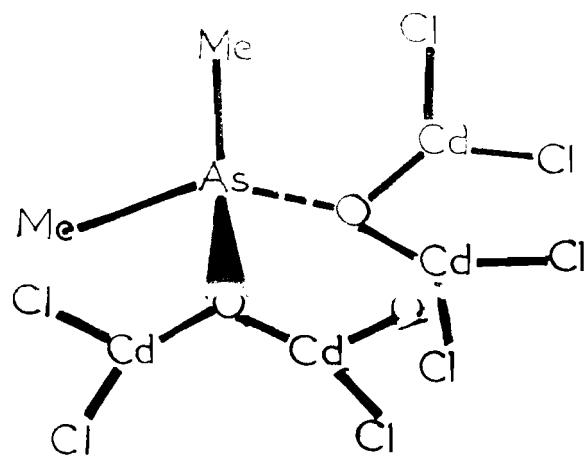
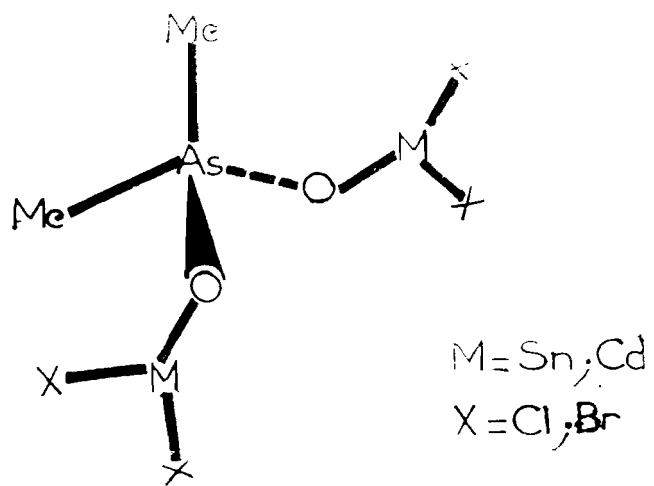
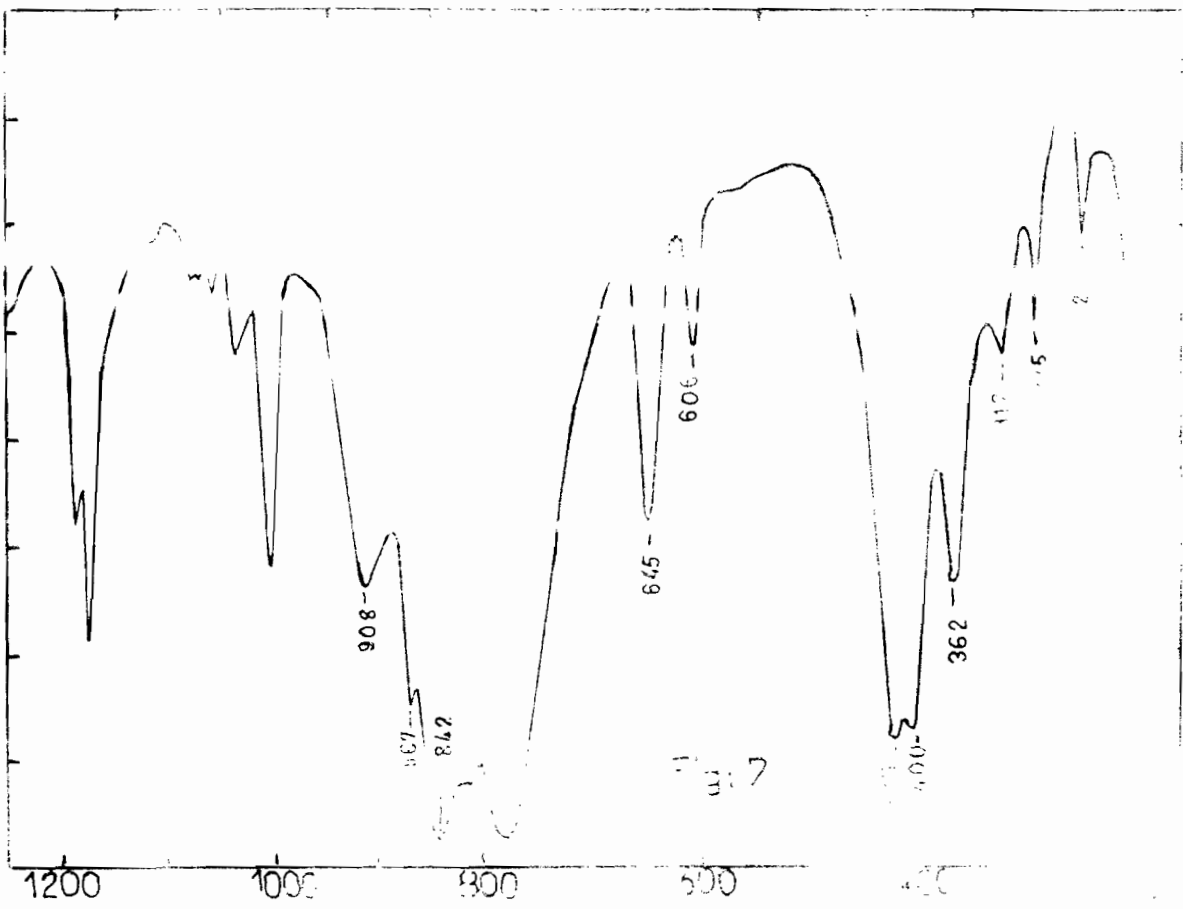


schéma N°6

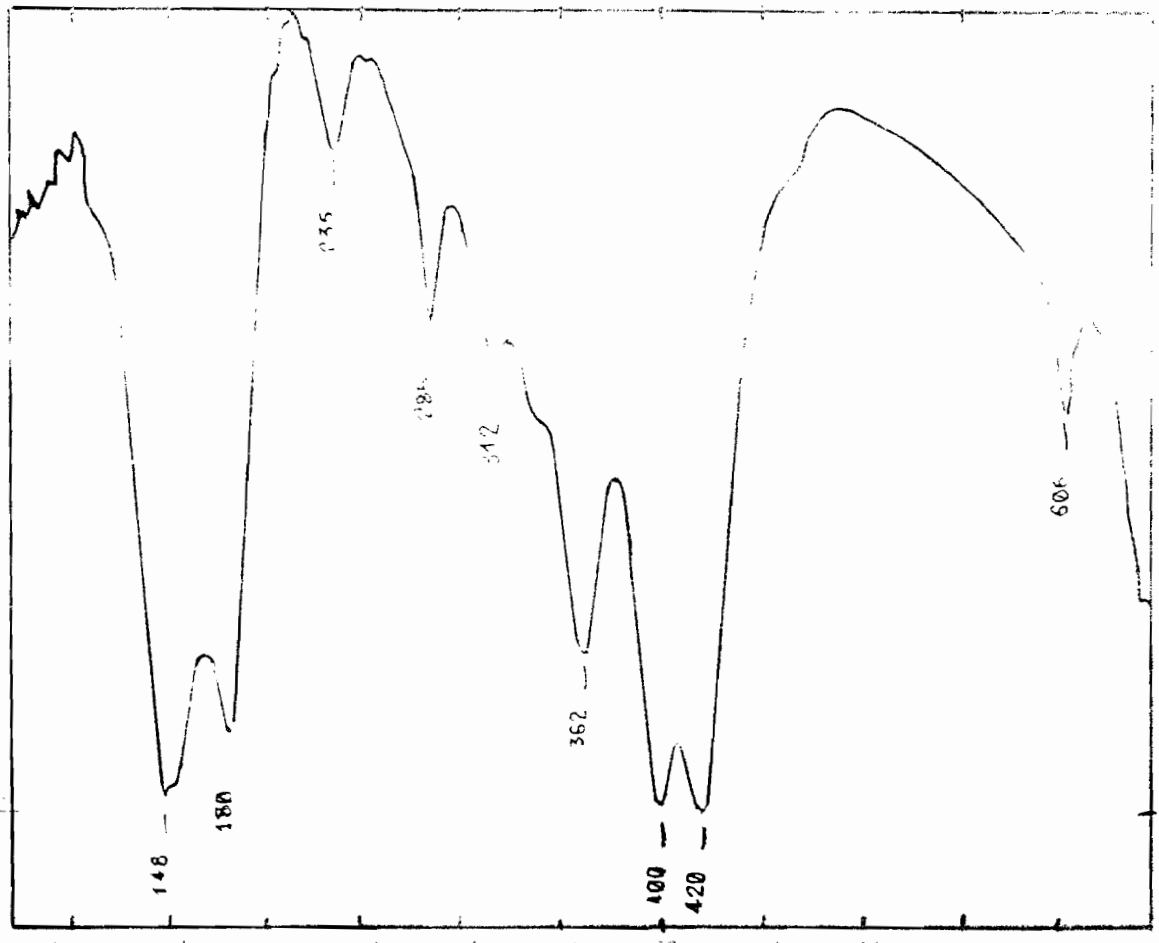


M = Sn, Cd  
X = Cl, Br

schéma N° 7



$\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN} \cdot 2\text{CHBr}_2 \cdot \text{EtOH}$



La bande intense à  $180\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu\text{CdBr}_2$  alors que  $\nu\text{CdO}$  apparaît à  $235\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande faible. La structure proposée est discrète avec un anion bidentate (schéma 7). L'obtention du complexe 1-2 au lieu de 1-4 comme dans le cas de  $\text{CdCl}_2$  est sûrement due à un effet de gêne stérique.

#### II-4\*/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN.SnX}_4$ ( X = Cl; Br )

Sur les figures 8a et 8b nous avons reporté respectivement les spectres infrarouge des complexes  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN.SnCl}_4$  et  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN.SnBr}_4$ .

On voit sur le spectre bromé une bande à  $340\text{ cm}^{-1}$  et une autre à  $289\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes nous permettent de considérer  $\nu\text{AsSnCl}_4$  à  $299\text{ cm}^{-1}$  comme étant fine et de type Eu.

La présence d'un doublet à  $233\text{ cm}^{-1}$  et  $220\text{ cm}^{-1}$  empêche de voir la finesse de la bande de type Eu à  $206\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{AsSnBr}_4$  comme dans le cas précédent. Ceci nous permet de conclure à un  $\text{SnX}_4$  de symétrie  $D_{4h}$ .  $\nu\text{SnO}$  est localisée sur le spectre bromé à  $289\text{ cm}^{-1}$ .

La structure dérivant de ces données spectrales est une chaîne infinie dans laquelle l'anion est bidentate comme l'ont déjà montré LAHLOU ( 38 ) et SALL ( 39 ) respectivement dans  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN.SnCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN.SnX}_4$  ( X = Cl; Br ) ( schéma N°8 ).

#### II-5\*/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2.\text{SnMe}_2\text{Cl}$

Dans ce composé on assiste à une substitution partielle du chlorure. Sur la figure 9 nous avons reporté le spectre de ce composé ainsi que les attributions des bandes.

La présence d'une bande à  $512\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{sSnC}_2$  et celle à  $575\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{AsSnC}_2$  montre qu'on a un groupement  $\text{SnC}_2$  coudé. La bande à  $310\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu\text{SnCl}$  alors que celle qui apparaît à  $250\text{ cm}^{-1}$  à  $\nu\text{SnO}$ .

La structure proposée est discrète avec un anion monodentate; l'environnement autour du Sn étant tétraédrique ( schéma N°9 ).

On ne peut cependant pas exclure une structure dimère avec un environnement pentagonal de l'étain, les oxoanions étant pontant.





$\nu_{\text{C-H}}$  2900  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C=O}}$  1700  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C-O}}$  1100  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C-H}}$  2330  $\text{cm}^{-1}$



schéma N° 8

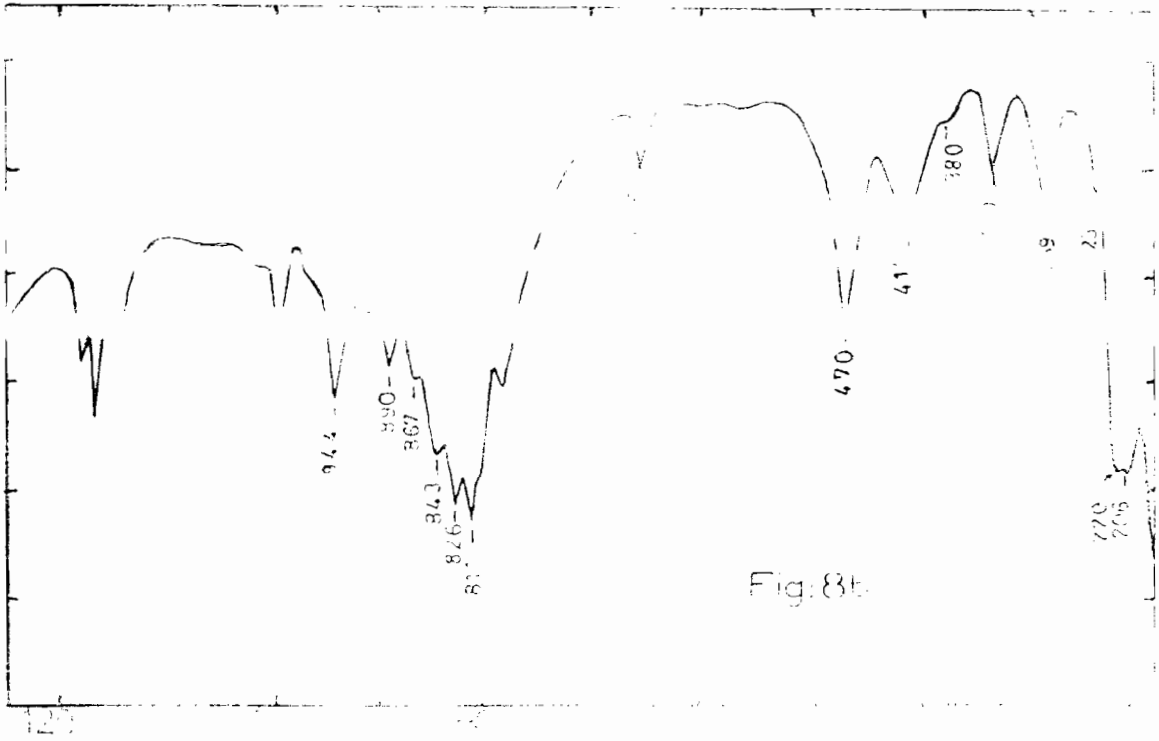
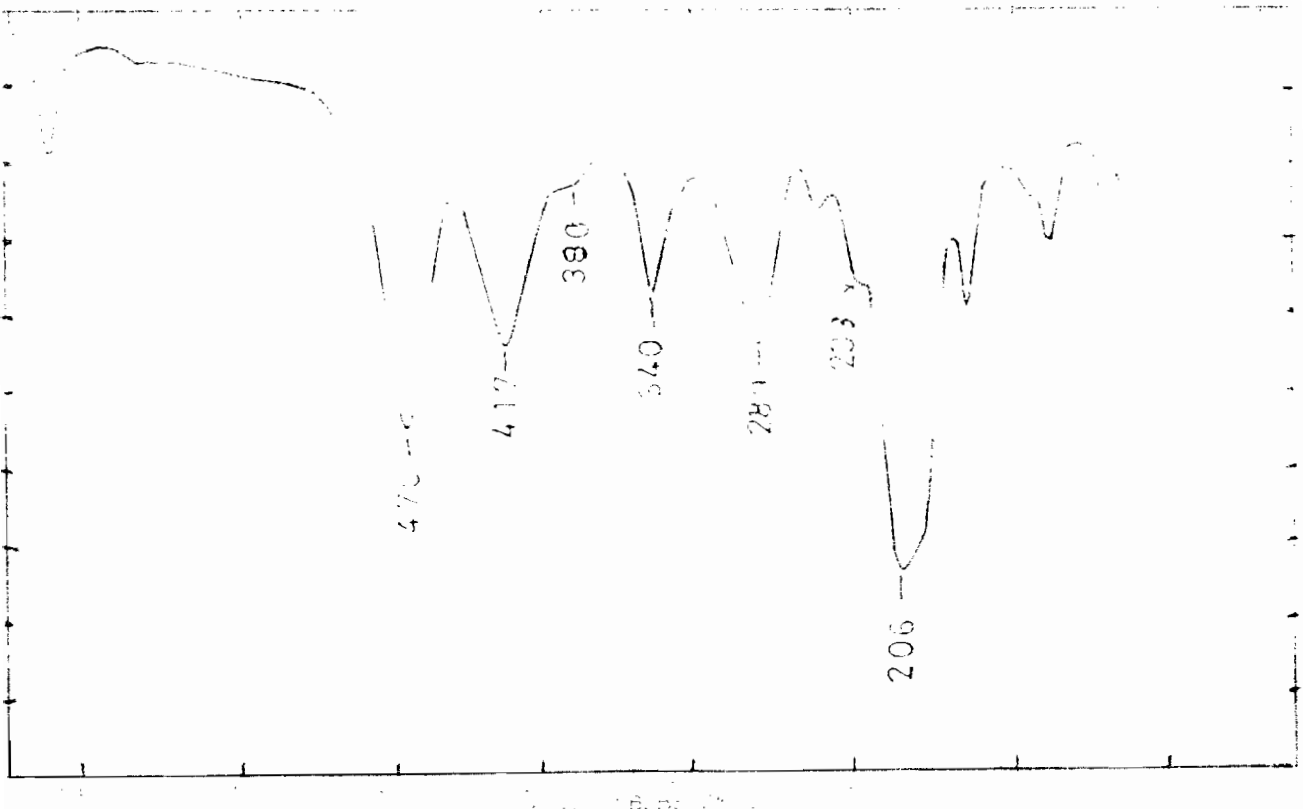


Fig: 8b.



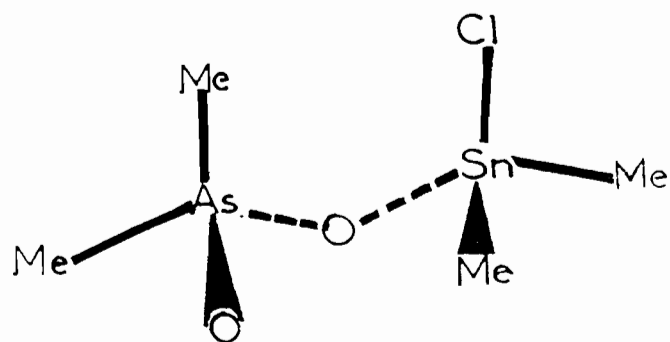
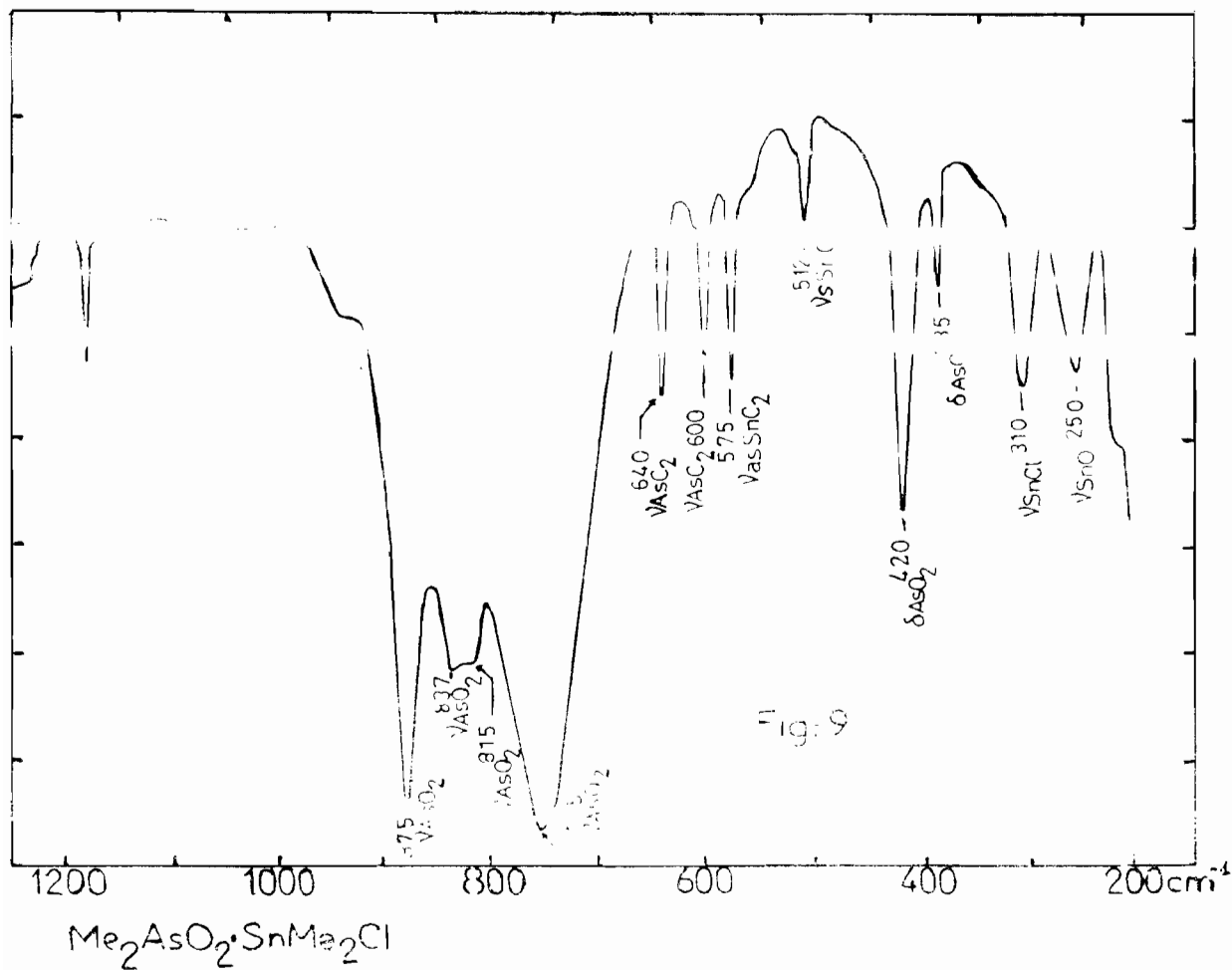


schéma N°9

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de montrer que l'anion  $Me_2AsO_2^-$  forme dans la plupart des cas des complexes à structure discrète et se comporte en général comme polydentate; ce n'est que dans le cas de  $SnX_4$  que l'on a une structure à chaîne infinie.

Nous avons pu mettre en évidence le rôle prépondérant du cation qui a permis d'obtenir plusieurs complexes avec les halogénures métalliques; contrairement à LAHLOU( 38 ) qui n'avait pu obtenir que deux composés avec l'ion tétraméthylammonium.

### III° COMPLEXES PHENYLARSENIATO

En étudiant le comportement de l'anion  $\text{PhAsO}_3^{2-}$  en tant que ligande LAHLOU ( 38 ) a pu isoler certains complexes telsque  $\text{TEN}_2\text{PhAsO}_3(\text{SnX}_4)_2$ ,  $\text{PhAsO}_3\text{SnR}_n$  (  $\text{R} = \text{Me; Ph; n} = 2;3$  ),  $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.3\text{CuCl}_2$  et  $\text{PhAsO}_3\text{TEN}_2.3\text{SnPh}_3\text{Br}$  montrant ainsi la nature polydentate de l'anion. Nous avons repris ce travail et avons pu obtenir avec les halogénures métalliques d'autres complexes dont nous allons aborder l'étude Infrarouge. Les attributions des bandes de vibration de l'anion sont basées sur celles de LAHLOU ( 38 ) et sont reportées sur le tableau III.

### III-1\*/ $\text{PhAsO}_3(\text{TEN})_2.3\text{MCl}_2.3\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Hg; Cd}$ )

Sur la figure 10 est reporté le spectre de  $\text{PhAsO}_3\text{TEN}_2.3\text{CdCl}_2.3\text{H}_2\text{O}.2\text{EtOH}$ . La présence des bandes à  $251$  et  $297 \text{ cm}^{-1}$  dues respectivement à  $\nu\text{CdCl}_2$  et  $\nu\text{CdO}$  confirme la liaison entre l'anion et l'halogénure métallique. La structure proposée est discrète et similaire à celle proposée par LAHLOU (38) pour le complexe  $\text{PhAsO}_3\text{TEN}_2.3\text{CuCl}_2$ , l'anion étant tridentate.

Dans le cas des complexes hydratés on peut envisager une coordination avec les molécules d'eau, conférant ainsi au métal une coordination tétraédrique.  $\nu\text{CdCl}_2$  est localisée à  $251 \text{ cm}^{-1}$  ( schéma N°10 ).

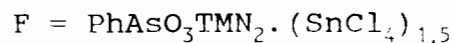
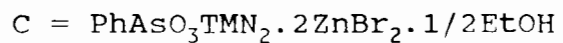
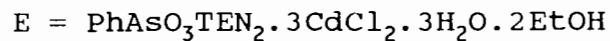
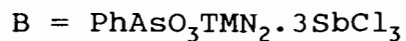
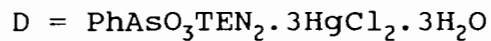
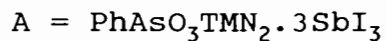
### III-2\*/ $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.3\text{SbX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl; I}$ )

Sur la figure 11 est reporté le spectre de  $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.3\text{SbCl}_3$ . La bande à  $270 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu\text{SbCl}_3$  alors que l'épaule à  $248 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à  $\nu\text{SbO}$ . La structure proposée est identique à celle de LAHLOU ( 38 ) dans  $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2.3\text{CuCl}_2$  (schéma N°11)

### III-3\*/ $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.2\text{ZnX}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl; Br}$ )

Sur la figure 12 est reporté le spectre de  $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2.2\text{ZnBr}_2.1/2\text{EtOH}$ . Les bandes à  $230 \text{ cm}^{-1}$  et  $205 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à  $\nu\text{ZnO}$  et  $\nu\text{ZnBr}_2$  confirment la liaison entre l'anion et l'halogénure métallique. La structure proposée est discrète avec un anion bidentate comme l'a déjà montré GUEYE ( 47 ) pour le complexe  $\text{TMNPySO}_3.2\text{MX}_2$  ( schéma N°12 ).

**Tableau III**



attributions	$\nabla\text{ASO}_3$	$\delta\text{ASO}_3$	$\nabla\text{MX}$	$\nabla\text{MO}$
A	880 m 820 F	508 m 415 f 395 f 380 f	-	-
B	895 m 823 F 793 F	514 m 420 ep 398 m 327 ep 310 f	270 F	248 ep
C	838 m 780 tF	420 tF	205 F	230 f
D	835 ep 810 F 780 m	448 f 411 f 389 f 329 f	245 m	273 ep
E	918 f 870 m 859 f 838 m 826 ep 781 F	429 F 393 m 356 m 332 f	251 tF	297 f
F	880 F	500 m 355 f	299 F	302 ep

tF = très forte  
F = Forte

f = faible  
m = moyenne

ep = épaulement

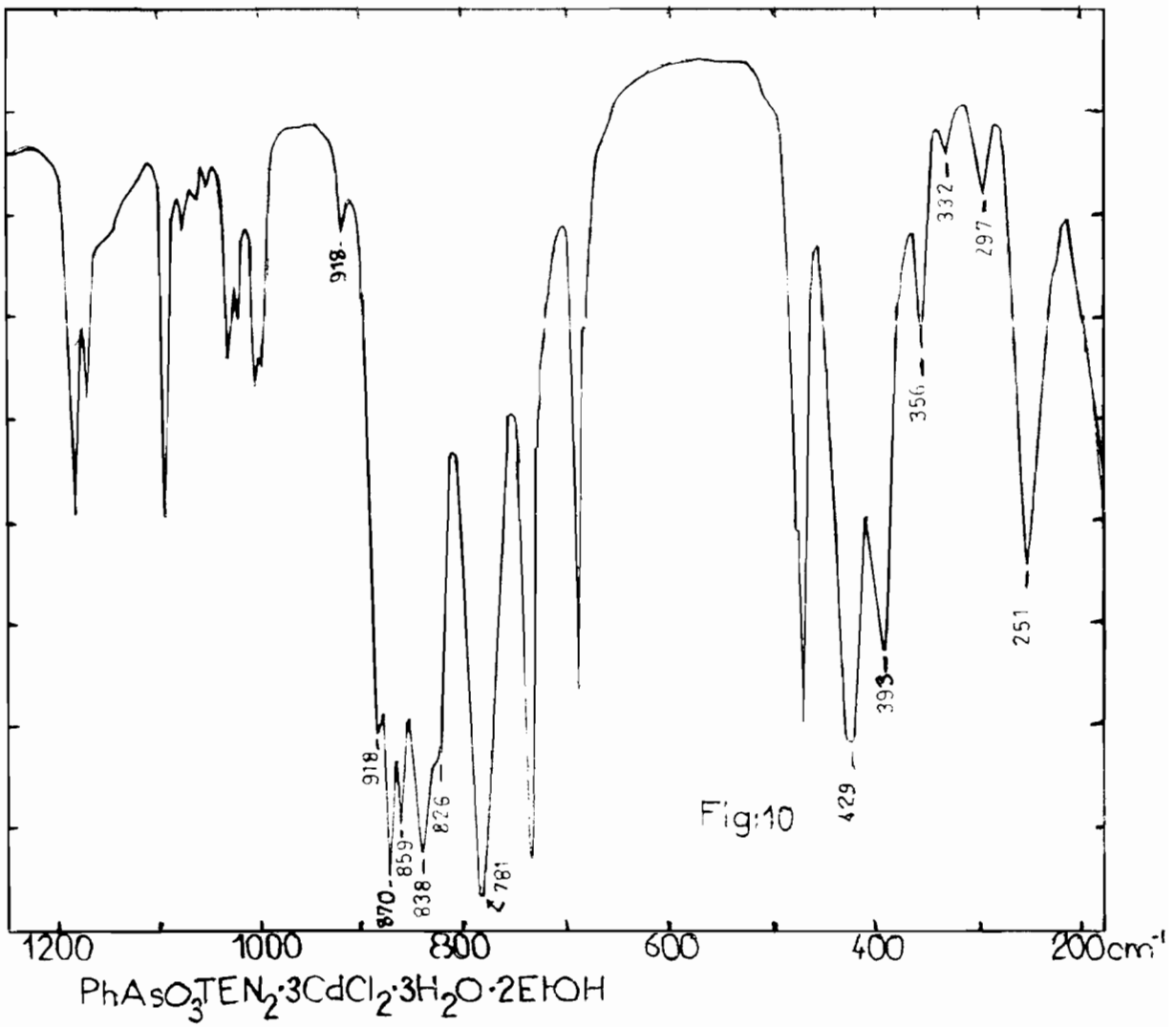
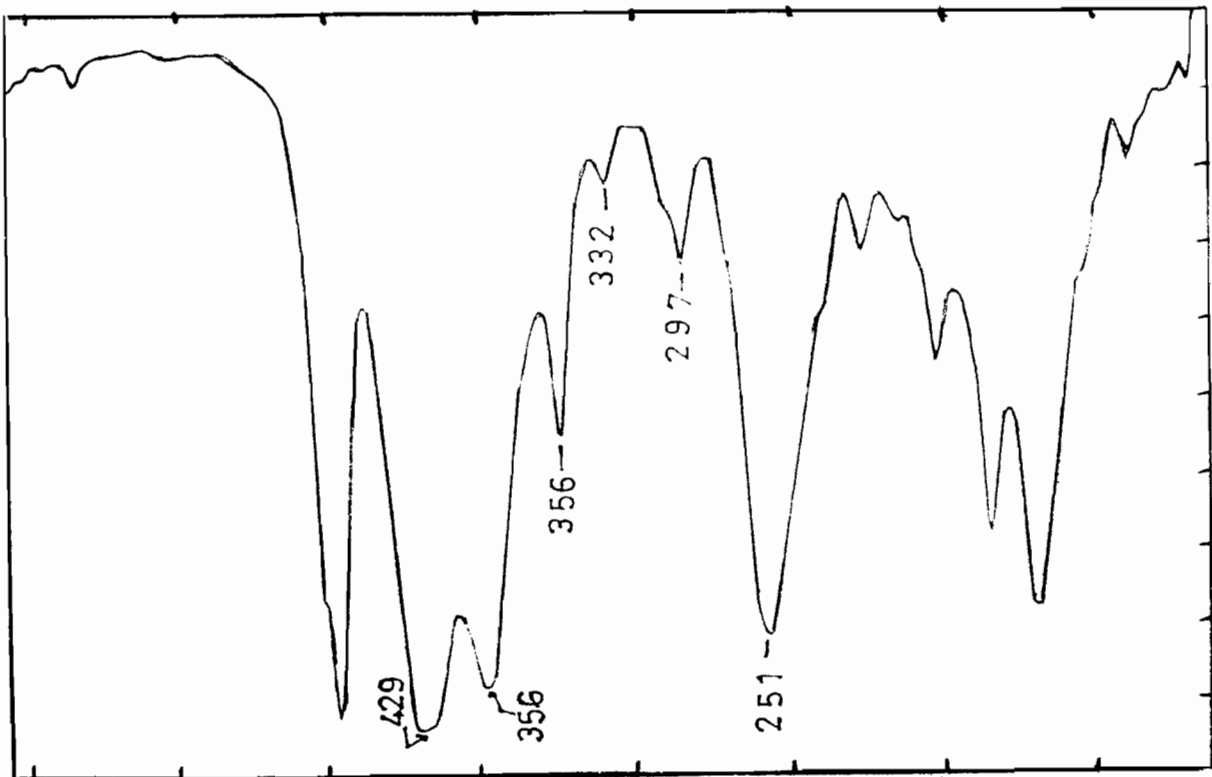
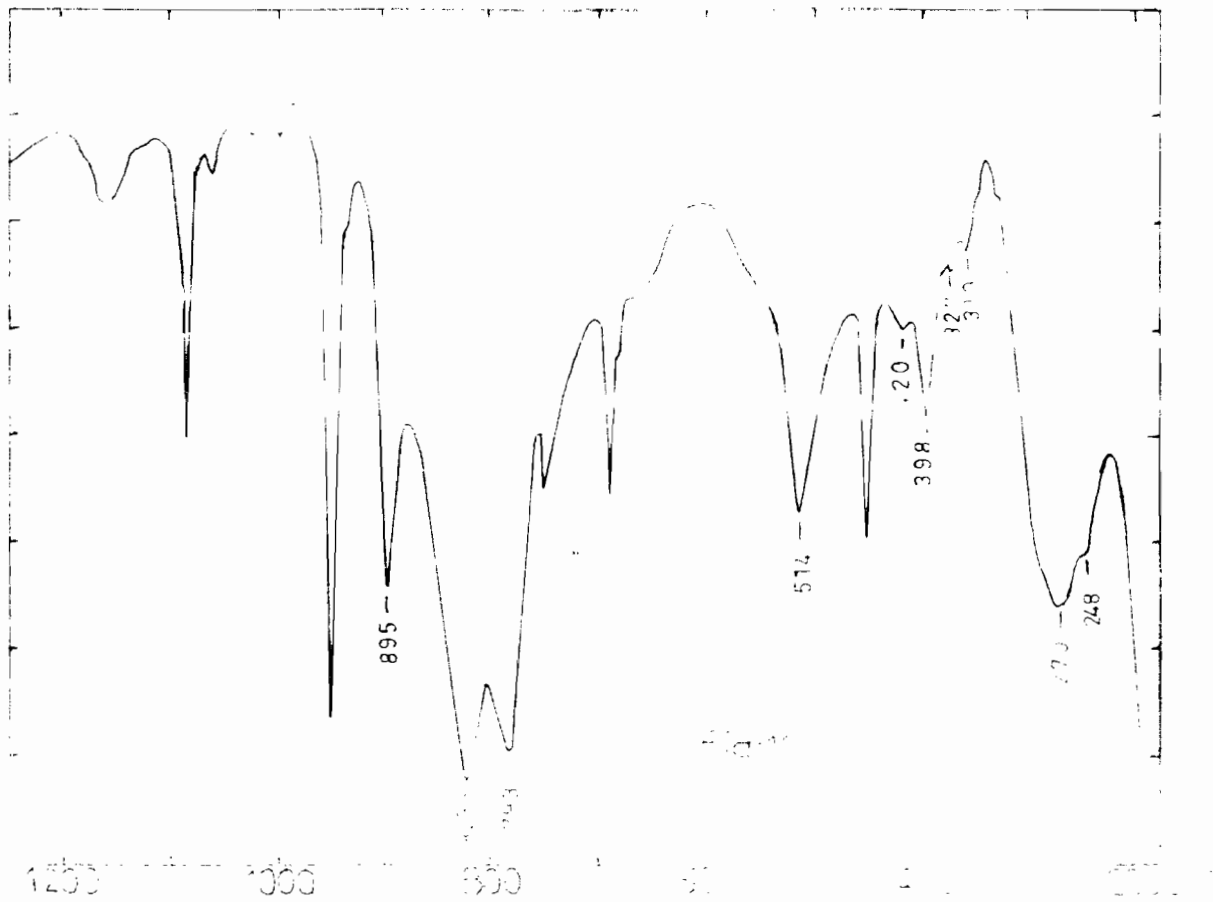


Fig:10







$\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2 \cdot 3\text{SbCl}_3$

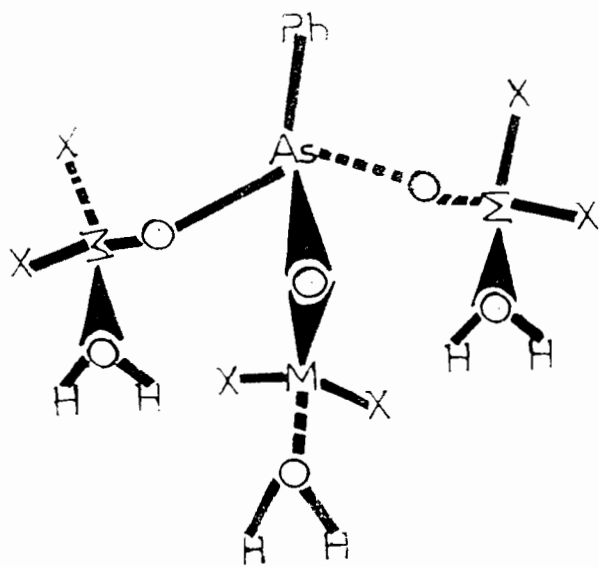


schéma N°10

$\text{M}=\text{Hg}, \text{Cd} \quad \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$

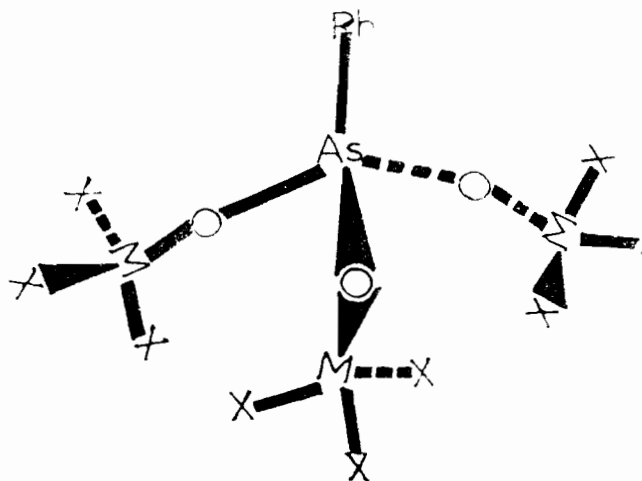
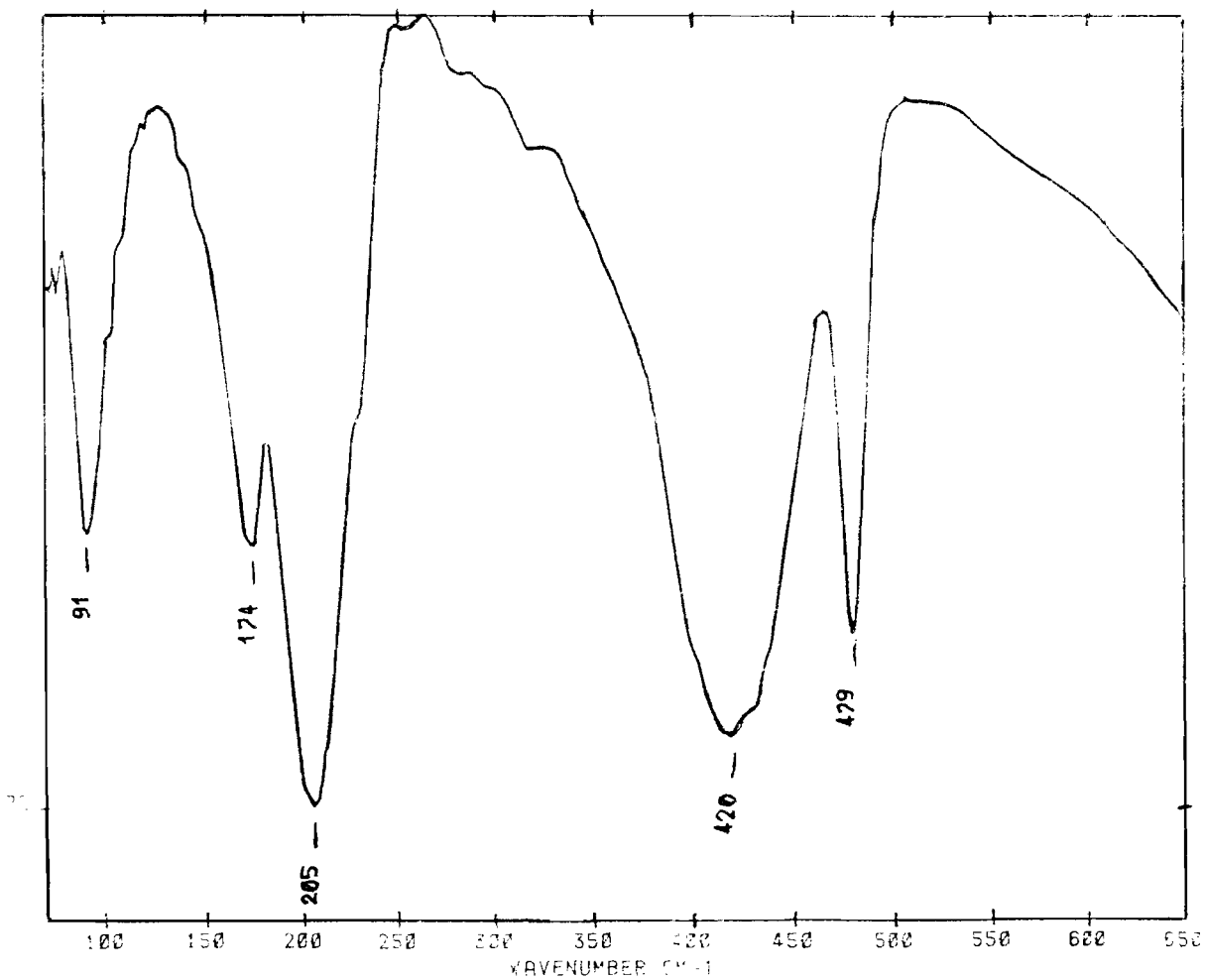
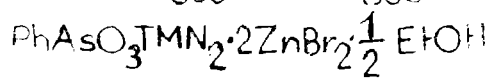
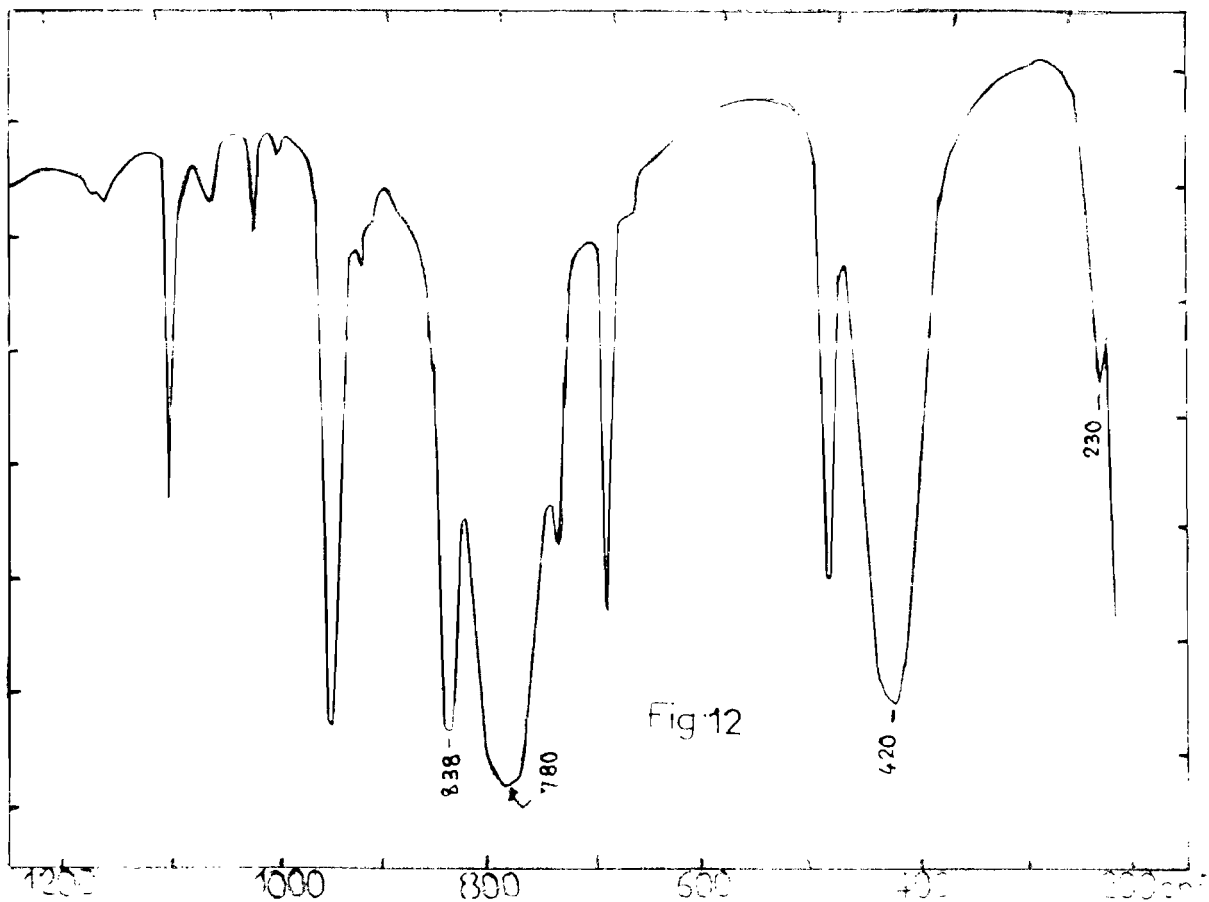
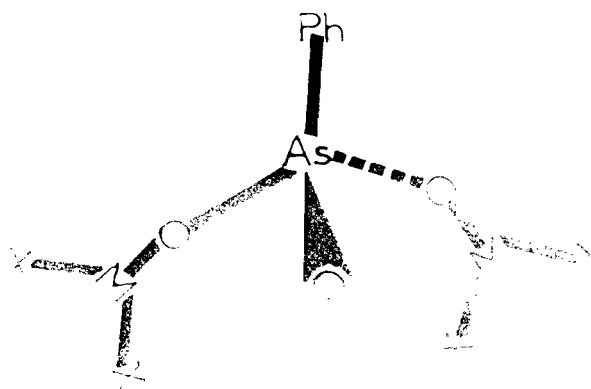


schéma N°11

$\text{M}=\text{Sb} ; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$





schwind N#12

M=Zn

X=Cl, Br

### III-4°/ PhAsO<sub>3</sub>TMN(SnCl<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>

Sur la figure 13 nous avons reporté le spectre de ce complexe. La bande fine et Intense de type Eu à 299 cm<sup>-1</sup> nous permet de conclure à un SnX<sub>4</sub> de symétrie D<sub>4h</sub>. La liaison entre le tétrahalogénure d'étain et l'anion est confirmée par l'existence de  $\sqrt{\text{SnO}}$  à 302 cm<sup>-1</sup>. La structure proposée est de type couche infinie avec un anion tridentate (schéma N°13).

#### CONCLUSION

Dans ce travail nous avons pu montrer que l'anion PhAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> donne des complexes à structures discrètes avec MX<sub>2</sub> et MX<sub>3</sub> et de type infini avec SnX<sub>4</sub>, son comportement étant polydentate. Dans aucun complexe nous n'avons rencontré l'anion se comportant comme tri- O-chélatant comme on aurait pu s'y attendre pour un anion contenant un groupement AsO<sub>3</sub> de symétrie C<sub>3v</sub>.

## IV° COMPLEXES ET COMPOSES AMINE-SULFONATI

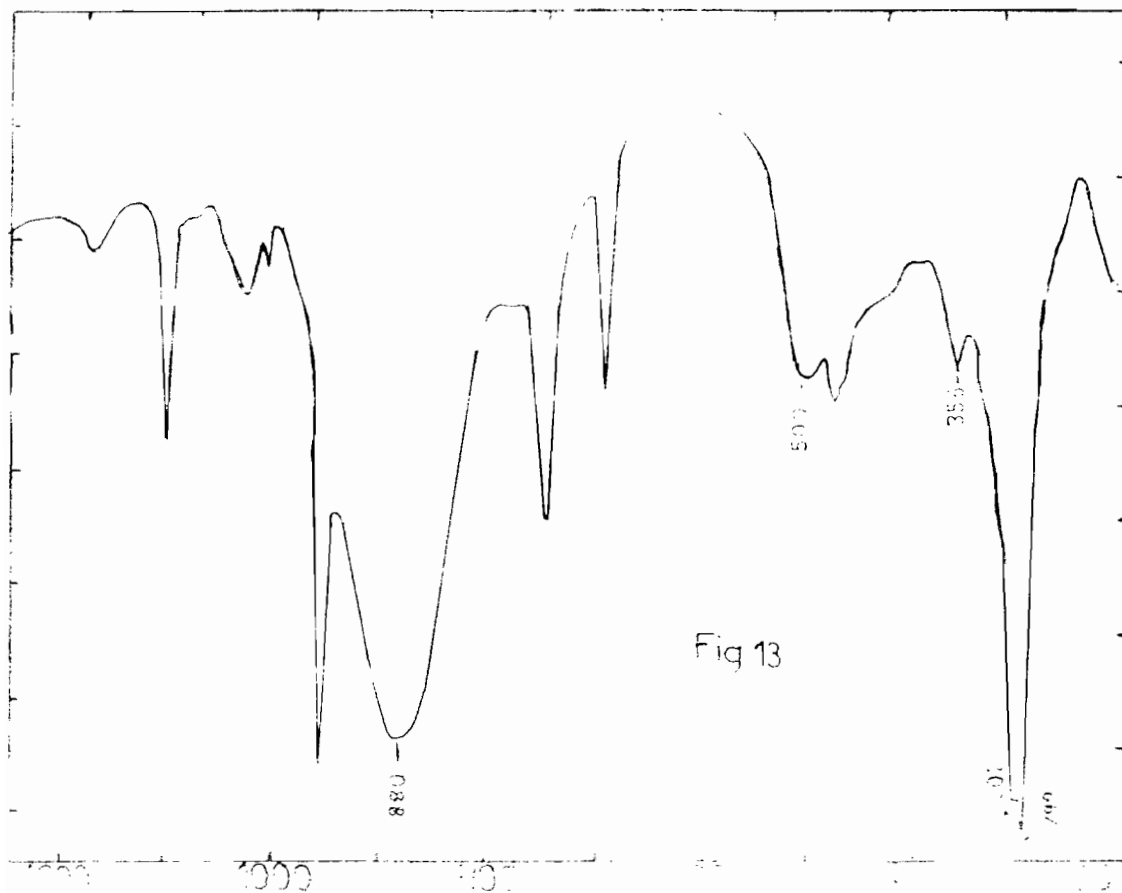


Fig 13

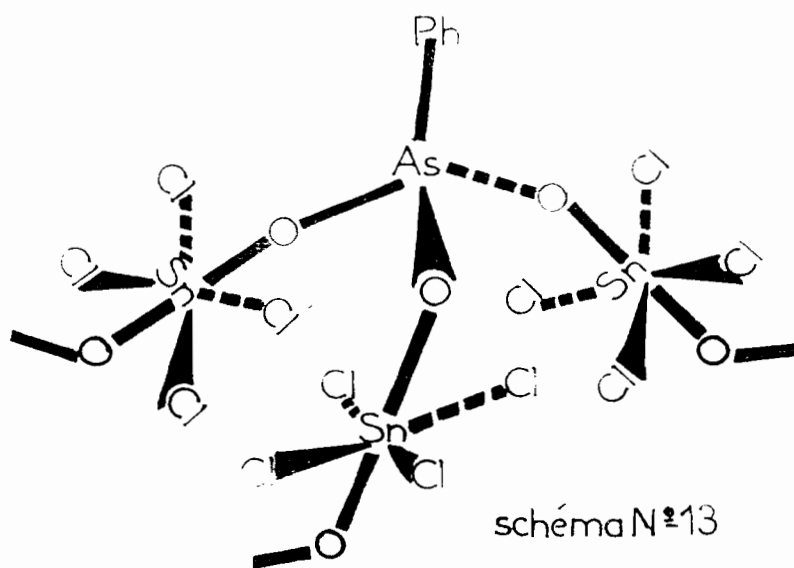
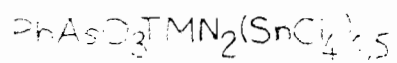


schéma N°13

Aucun complexe contenant l'anion  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$  n'a été décelé dans la littérature. Cependant POTTS et coll ( 42 ) ont pu isoler le complexe  $\text{SnMe}_2(\text{FSO}_3)_2$  alors que GANSWEIN ( 43 ) a attribué les vibrations du groupement  $\text{SO}_3$  dans le complexe  $\text{NH}_3\text{OH}^+ ; \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

SIMON et KRIEGSMANN ( 44 ) ( 45 ) ont fait l'étude spectroscopique de sels de l'acide méthanesulfonique. Dans notre laboratoire SARR ( 46 ) et GUEYE ( 47 ) ont fait respectivement l'étude infrarouge de  $\text{PhSO}_3^-$  et  $\text{PySO}_3^-$  dans leurs sels de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium. Les attributions des bandes de vibrations de l'anion  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$  seront basées sur les travaux de SARR ( 47 ) sur  $\text{PhSO}_3^-$  et sur les études spectroscopiques des complexes de la méthylamine ( 48 ) ( 49 ) ( 50 ) pour le groupement  $\text{SO}_3$  et  $\text{NH}_2$  respectivement.

Avec l'anion  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$  nous avons pu obtenir les complexes  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.CdBr}_2.1/6\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.3CdBr}_2.1/8\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$  et quelques dérivés organostanniques.

#### IV-1\*/ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.CdBr}_2.1/6\text{TEN}_2\text{CdBr}_4$ et $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.3CdBr}_2.1/8\text{TEN}_2\text{CdBr}_4$

Sur la figure 14a est représenté le spectre infrarouge du complexe  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN.CdBr}_2.1/6\text{TEN}_2\text{CdBr}_4$  et les attributions sur le tableau IV-A.

La bande intense à  $177\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{VCdBr}_2$  alors que  $\text{VCdO}$  apparaît à  $224\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande moyenne. Le fait que sur le spectre du complexe 1-3 ( figure 14b ) on retrouve la bande à  $224\text{ cm}^{-1}$  et son épaulement permet d'envisager les possibilités suivantes:

a°/ La bande et son épaulement sont attribués à  $\text{VCdO}$  et  $\text{VCdN}$ : la structure proposée est dans ce cas discrète avec un anion monochélatant ( schéma N°14a ). on ne peut exclure la dimérisation avec un anion bi-unidentate.

La structure du complexe 1-3 dériverait alors de celle du complexe 1-1 par addition de deux molécules de  $\text{CdBr}_2$  sur les oxygènes externes ( schéma 14b ).

b°/ La bande et son épaulement sont dus à  $\text{VCdO}$  ce qui exclut toute coordination par l'azote. Ceci nous permet de proposer une structure discrète avec un anion tri-O-chélatant ou un anion monodentate pour le 1-1 ( schéma N°14c et 14d ) et un anion tridentate dans le cas de 1-3 ( schéma N°14e ).

Tableau IV-A

A =  $\text{NH}_2 \text{SO}_3\text{TEN} \cdot \text{CdBr}_2 \cdot 1/6\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$

B =  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN} \cdot 3\text{CdBr}_2 \cdot 1/8\text{CdBr}_4\text{TEN}_2$

attribution	$\text{VNH}_2$	$\text{dNH}_2$	$\text{VasSO}_3$	$\text{VsSO}_3$	$\delta\text{SO}_3$	$\rho\text{SO}_3$	$\text{VMX}$	$\text{VMO}$
A	3203ep 3185m	1532 m	1280 f 1215f 1185f 1172f 1155ep 1100f	1035ep	655ep 580m 525f	452f 366m	177tF	224m
B	3210f 3180f	1610f 1592f	1282 f 1240 f 1210 f 1170m 1151f	1031m	645 m 590f 570m 545f	391f 367f	179F	224m

tF - très forte  
f = faible

F = forte  
m = moyenne

ep = épaulement



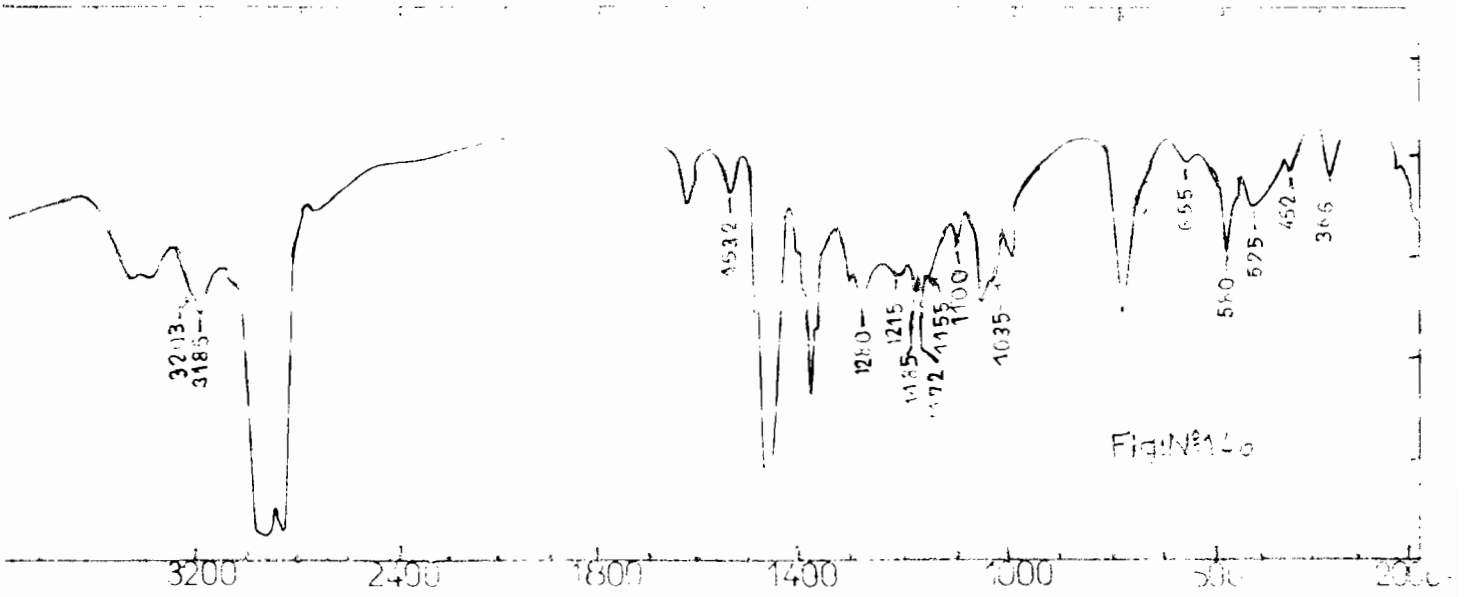
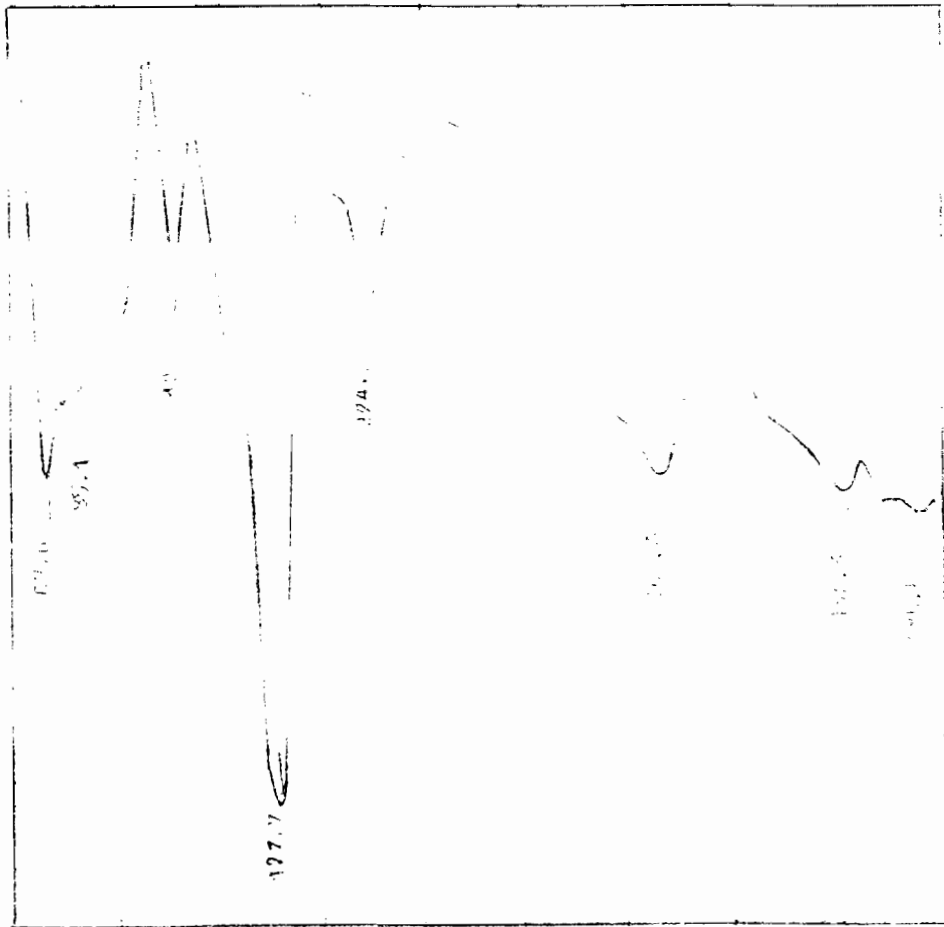
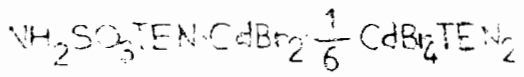


Fig. N140



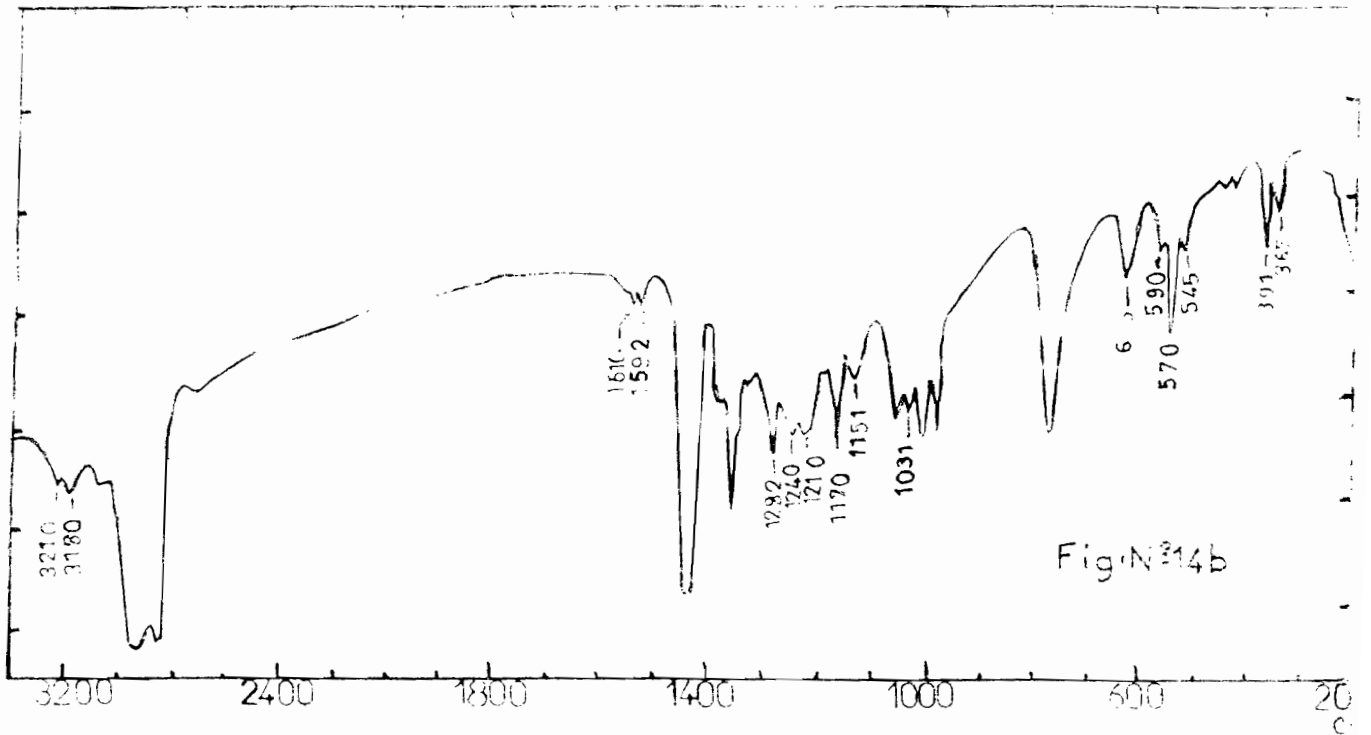
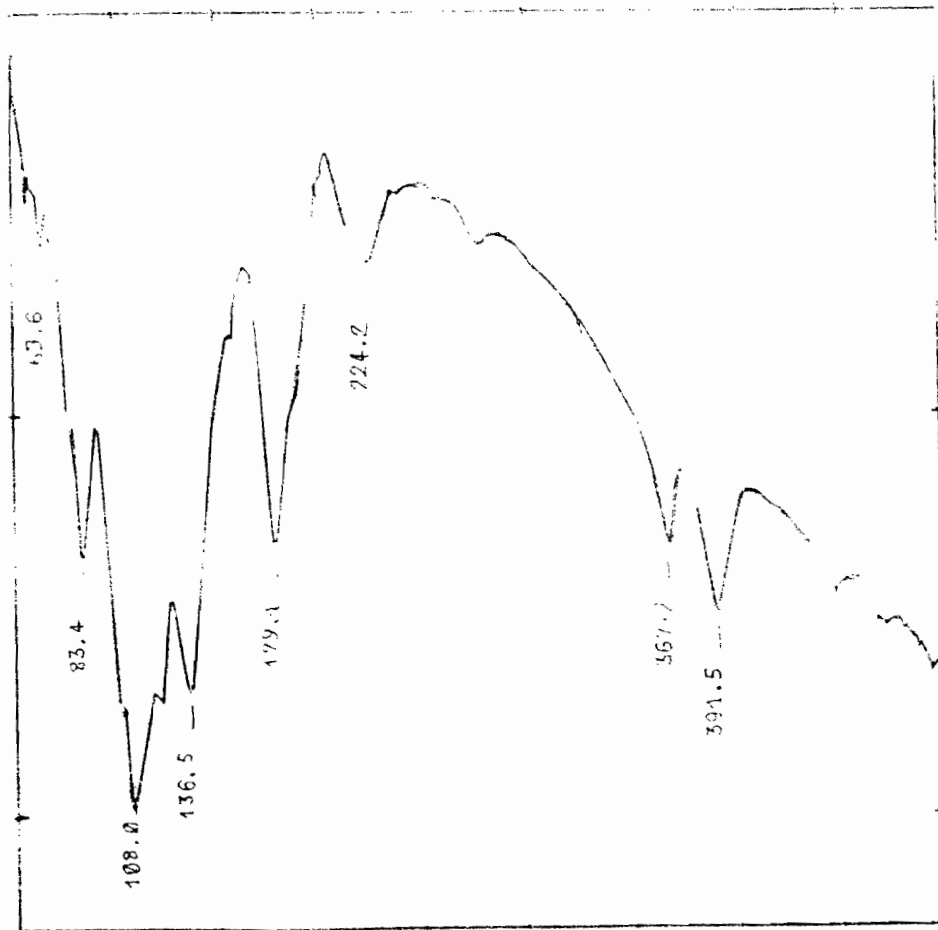
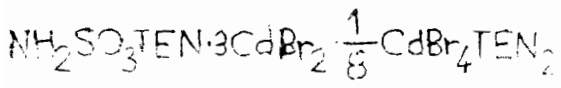


Fig. N° 14b



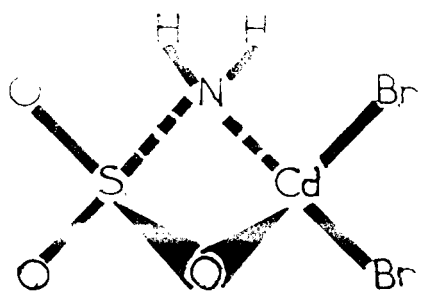


schéma N°14a

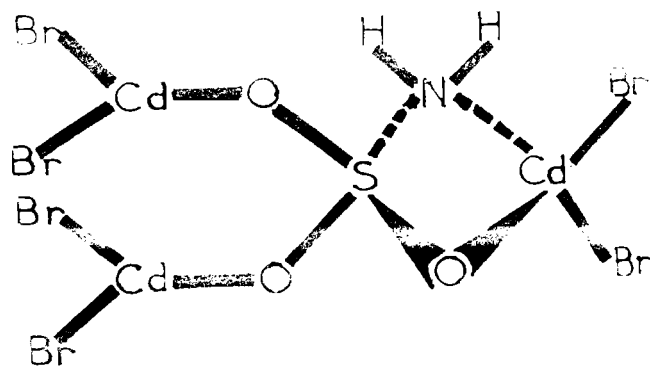


schéma N°14b

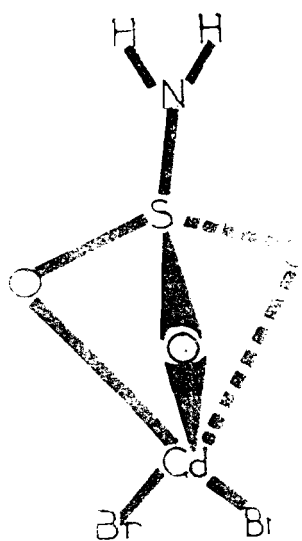


schéma N°14c

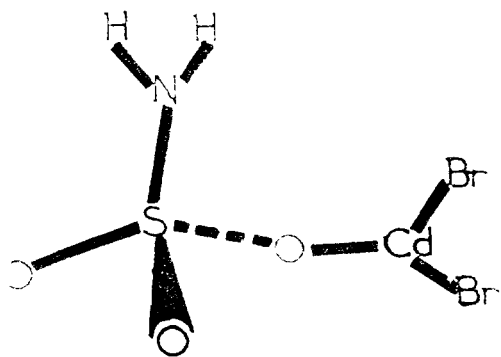


schéma N°14d

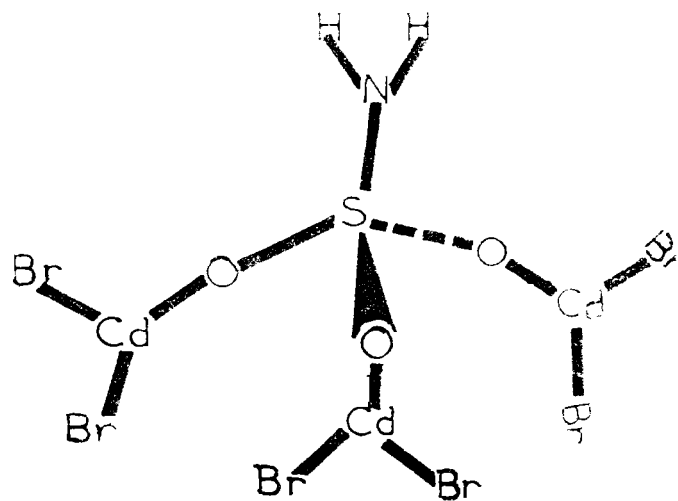


schéma N°14e

La structure à chaîne infinie est écartée vu l'existence de la stoechiométrie 1-3.

#### IV-2\*/ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN} \cdot (\text{SnMe}_2\text{Cl}_2)_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 15 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau IV-B. La présence de la bande à  $585 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\text{VasSnC}_2$  et celle à  $510 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\text{VsSnC}_2$  nous permet de conclure à l'existence d'un squelette  $\text{SnMe}_2^{2+}$  coude. La bande à  $245 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\text{VSnO}$ . L'absence d'une bande attribuable à  $\text{VSnN}$  nous permet de considérer une liaison par les oxygènes uniquement. La structure rendant compte de ces données spectrales est une couche infinie avec un anion tridentate, l'environnement autour de Sn étant octaédrique,  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  étant disposé en Cis et complexé en trans (schéma N° 15).

#### IV-3\*/ $\text{TEN}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot \text{SnPhCl}_2 \cdot 1/3\text{TENCl} \cdot \text{EtOH}$

Sur la figure 16 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau V-B. La bande fine et intense à  $280 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{VasSnCl}_2$  alors que  $\text{VsSnCl}_2$  est localisée à  $240 \text{ cm}^{-1}$ ; celle qui apparaît à  $215 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{VSnO}$ .  $\text{VSnC}$  est localisée à  $325 \text{ cm}^{-1}$ . La structure proposée est discrète avec un anion monodentate, l'environnement de Sn étant bipyramidal trigonal (schéma N°16). On ne peut exclure une coordination par les azotes.

### CONCLUSION

Comme l'ont déjà montré SARR (46) et GUEYE (47) pour les anions  $\text{PhSO}_3^-$  et  $\text{PySO}_3^-$ , l'anion  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$  donne des complexes à structure discrète et se comporte comme polydentate. Il faut cependant noter la structure de type couche infinie obtenue pour le complexe  $\text{NH}_2\text{SO}_3(\text{SnMe}_2\text{Cl}_2)_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Comme dans le cas du phényl-sulfonate la substitution d'un oxygène chargé par un groupement  $\text{NH}_2$  a fondamentalement changé le comportement de l'anion comparé au sulfate.

Tableau IV-B

C =  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{TEN} (\text{SnMe}_2\text{Cl}_2)_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

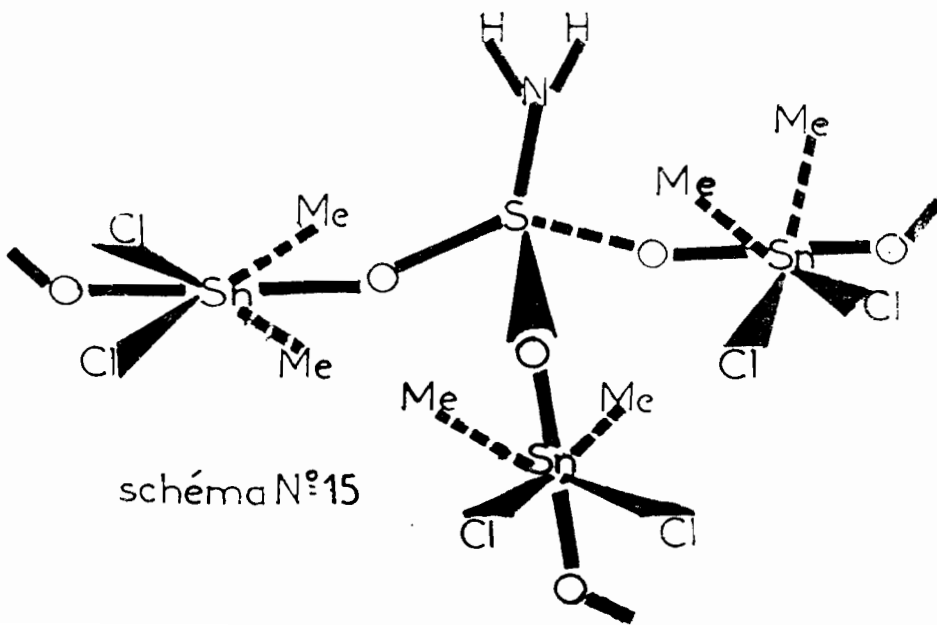
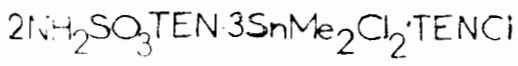
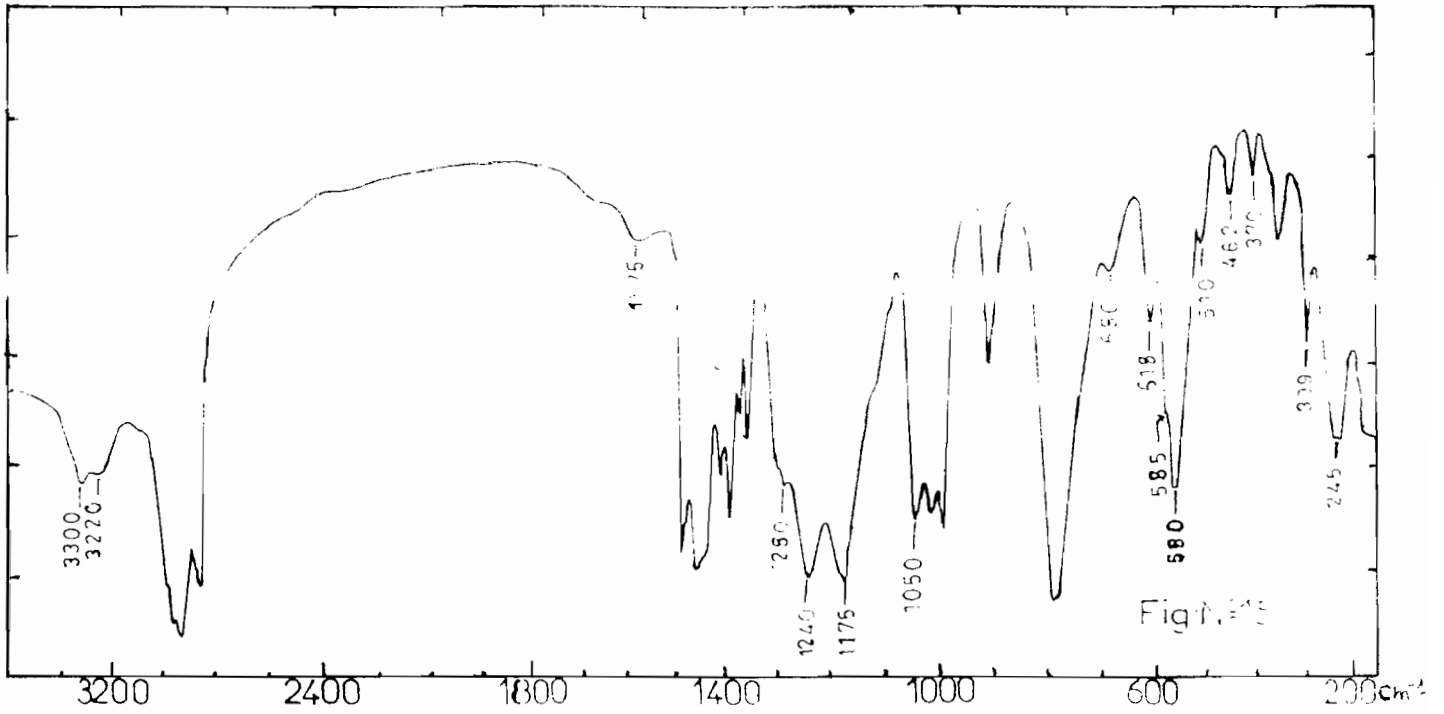
D =  $\text{TEN} (\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot \text{SnPhCl}_7 \cdot 1/3\text{TENCl} \cdot \text{EtOH}$

attribution	$\nu\text{NH}_2$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu\text{asSO}_3$	$\nu\text{sSO}_3$	$\delta\text{SO}_3$	$\rho\text{SO}_3$	$\nu\text{asSnC}_2$	$\nu\text{sSnC}_2$ $\nu\text{SnC}$	$\nu\text{MX}$	$\nu\text{MO}$
C	3300f 3220ep	1575ep	1280ep 1240F 1175F	1050f	618f	370f	315ep	315f	309m	240f
D	3180ep	1573f	1245f 1205ep 1180f 1170f	1060f	620m 568F	368f	-	325 m	280m 240ep	215F

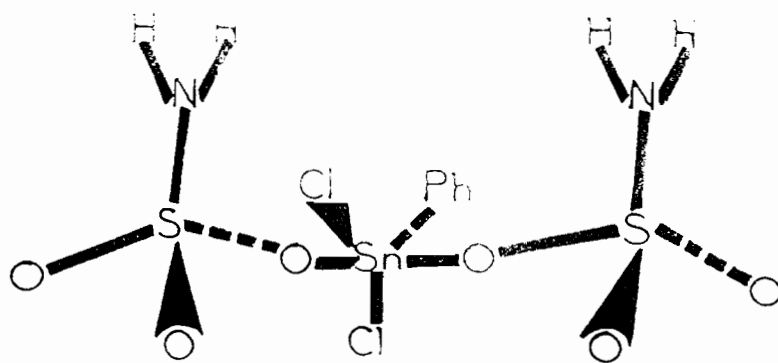
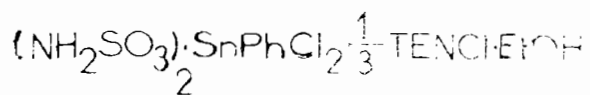
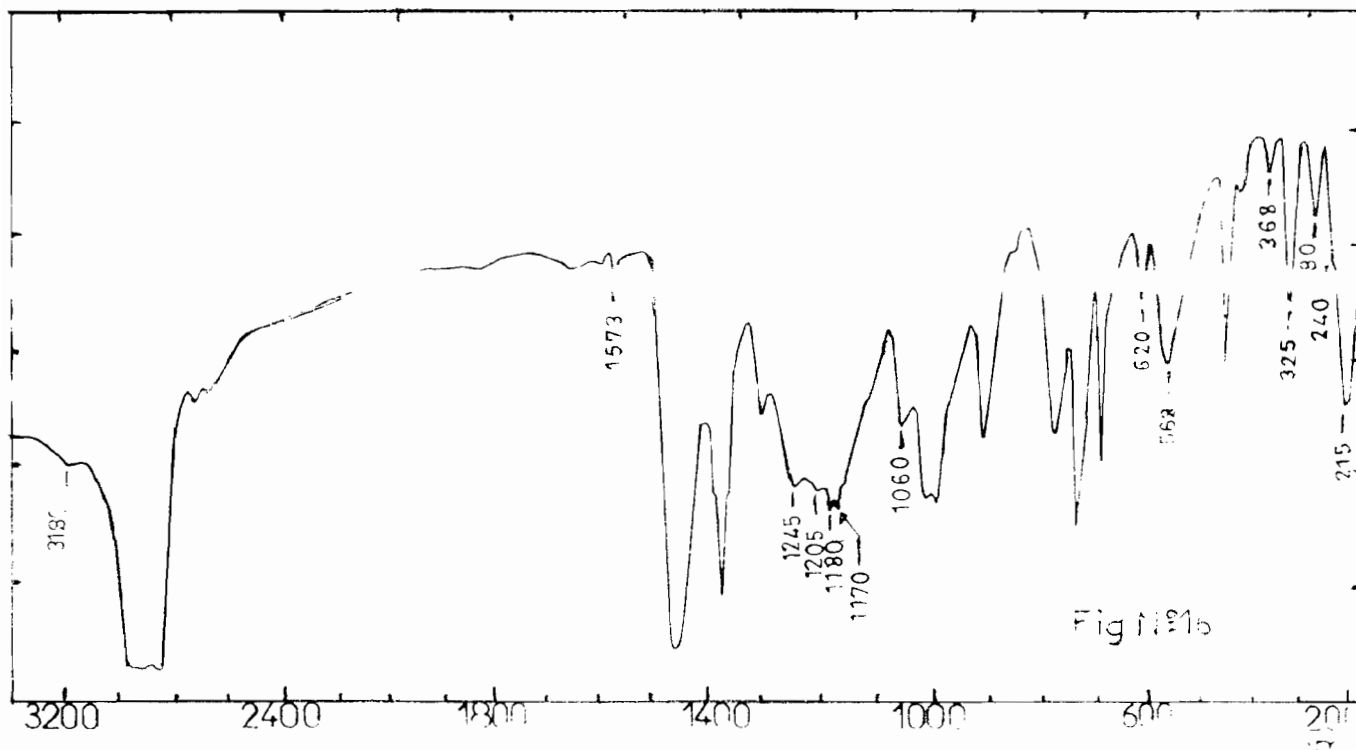
tF = très forte  
f = faible

F = forte  
m = moyenne

ep = épaulement



V<sup>o</sup>/ COMPLEXES SELENIATO





OSWALD ( 51 ) a étudié les sels de type  $MSeO_4$  (  $M = Co; Ni; Mg; Zn; Mn; Cu$  ), BENELLI et coll ( 52 ) les complexes  $M(p^3)SeO_4$  (  $M = Co; Ni$  ;  $p^3 = trl 1,1,1$ (diphénylphosphinométhyl )éthane.

Les travaux de FORD et coll ( 53 ) et de SARR et DIOP ( 17 ); ( 46 ) ont permis de rendre compte de la nature poly-unidentate et bichélatante du séléniate. Nous avons repris l'étude des interactions entre l'ion séléniate sous forme de sel de tétraéthylammonium ( alors que SARR et DIOP ( 17 ); ( 46 ) avaient utilisé l'ion tétraméthylammonium ) avec des halogénures métalliques; ceci nous a permis de synthétiser de nouveaux complexes.

### V-1\*/ $SeO_4TEN_2.(SnCl_4)_{1,5}.H_2O$

Sur la figure 17 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau V.

La présence de la bande fine et intense à  $320\text{ cm}^{-1}$  montre que  $SnCl_4$  est de symétrie  $D_{4h}$ .

La bande faible qui apparaît à  $280\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\sqrt{SnO}$ . La présence de  $\nu_1$  à  $800\text{ cm}^{-1}$ , des trois bandes à  $950$  ;  $897$  et  $825\text{ cm}^{-1}$  dues à  $\nu_3$  et des deux bandes à  $345\text{ cm}^{-1}$  et  $335\text{ cm}^{-1}$  dues à  $\nu_2$  nous permet de conclure à une symétrie  $C_s$  ou  $C_1$  pour le séléniate.

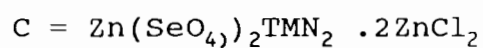
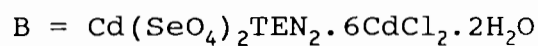
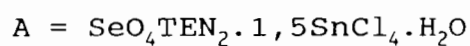
La structure proposée est de type couche infinie avec un séléniate tridentate similaire à celle de  $SO_4TEN_2.(SnX_4)_{1,5}$  (  $X = Cl; Br$  ) décrite par SALL ( 39 ) (schéma N°17 ).

### V-2\*/ $M.(SeO_4)_2(NR_4)_2.nMCl_2$ ( $M = Cd; Zn$ ; $R = Me; Et$ ; $n = 2;6$ )

Sur la figure 18 est reporté le spectre de  $Zn(SeO_4)_2TMN_2.2ZnCl_2$  et les attributions sur le tableau V . La bande intense à  $273\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\sqrt{ZnCl_2}$  et celle à  $250\text{ cm}^{-1}$  à  $\sqrt{ZnO}$ . L'absence de  $\nu_1$  et le non éclatement de  $\nu_3$  permettent de conclure à une symétrie  $Td$  pour le séléniate . La structure proposée est discrète avec un séléniate bichélatant ( schéma N°18a ) ; ce type de structure a déjà été décrit par DIASSE ( 54 ) dans  $Zn(SO_4)_2TMN_2.2ZnCl_2$ .

Le complexe  $Cd(SeO_4)_2TEN_2.6CdCl_2.2H_2O$  contenant des séléniates de symétrie  $Td$  , la structure proposée est discrète avec deux séléniates tétrachélatants ( schéma N°18b ). On ne peut exclure la coordination des deux molécules d'eau au Cadmium central.

**Tableau V**

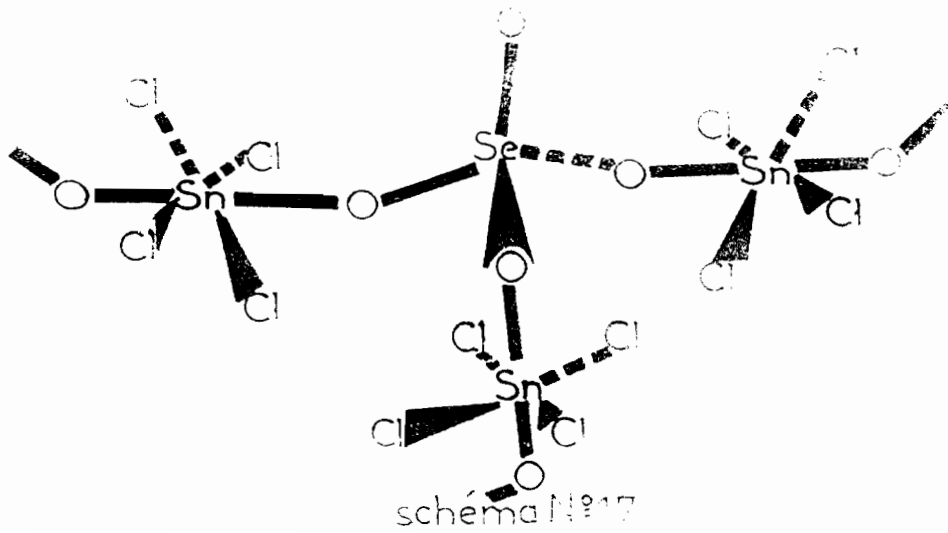
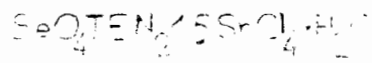
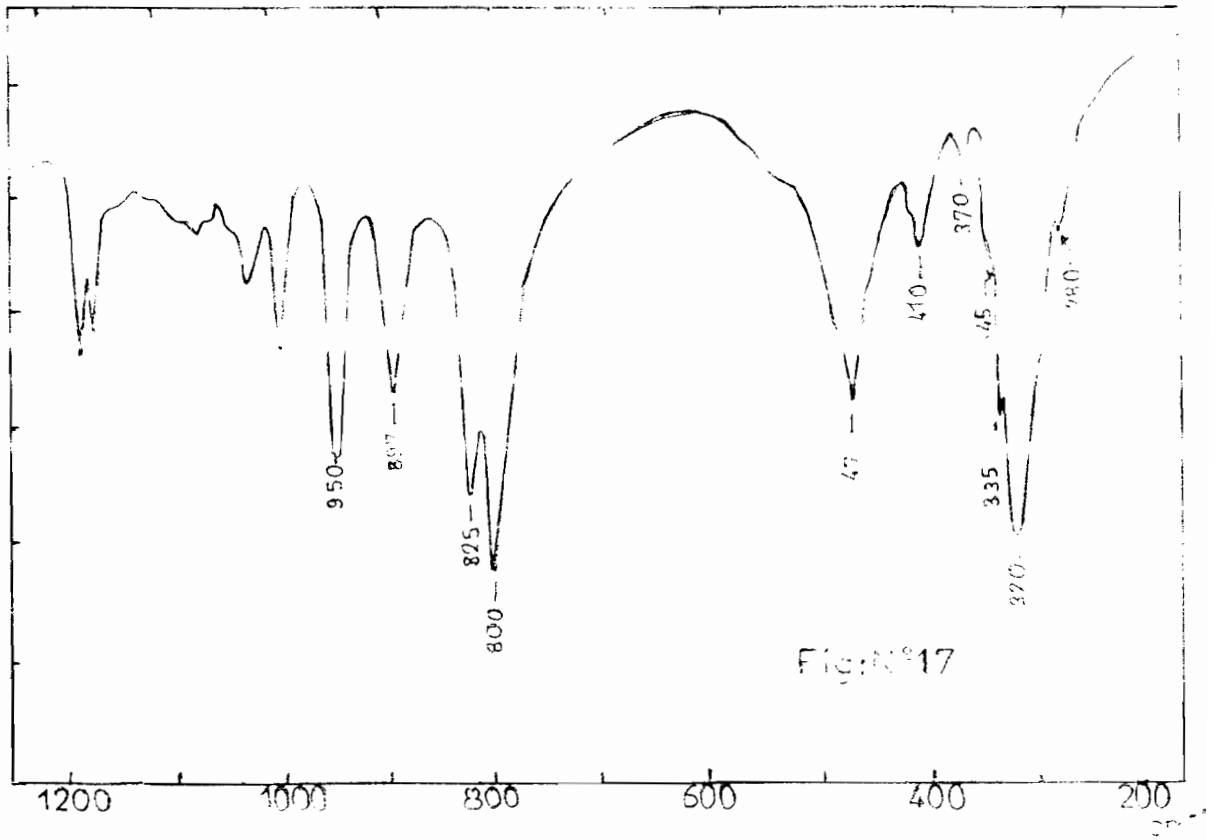


attributions	V <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>2</sub>	VMX	VMO
A	950F 897F 825m	800F	470f 410f 370	345ep 335f	320tF	280f
B	905m 890ep 865F	-	430f 455f	395f	219F	-
C	905f 880ep 855f	-	465F 410ep 370ep	345ep	273F	250ep

tF = très forte  
F = Forte

f = faible  
m = moyenne

ep = épaulement



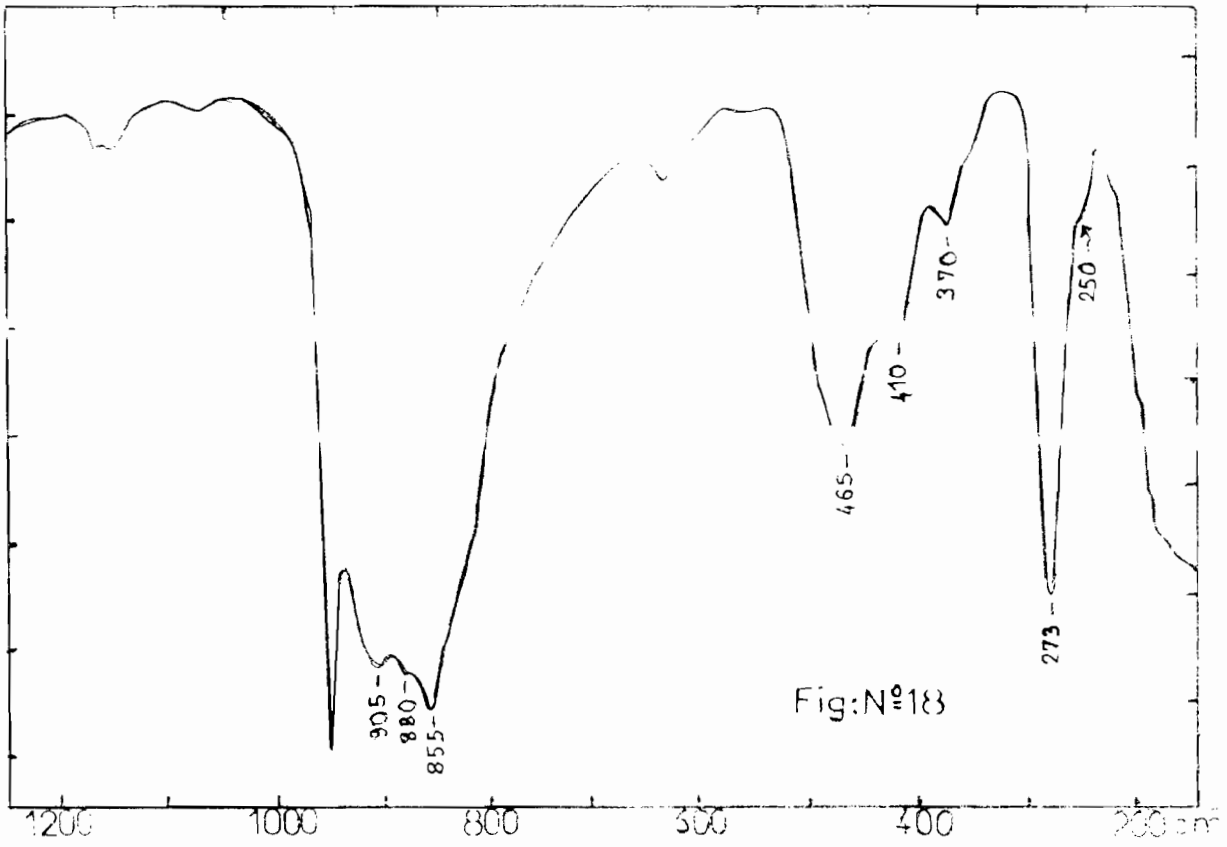


Fig: N°18

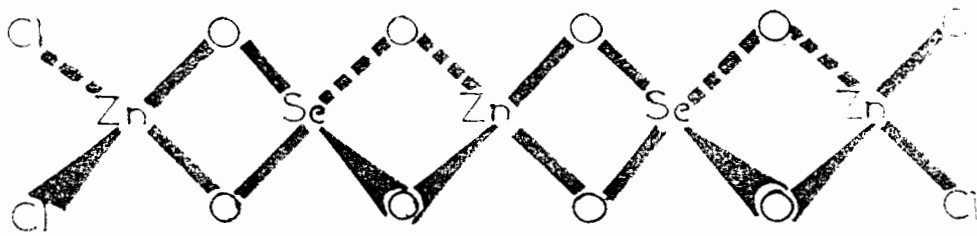
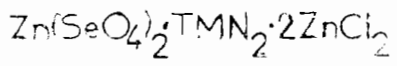


schéma N°18a

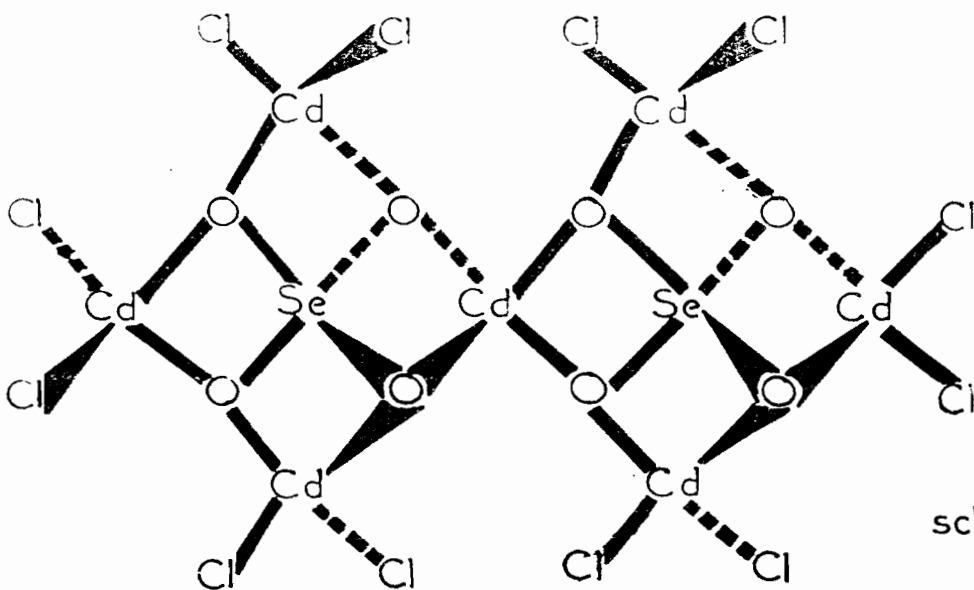


schéma N°18b

## **CONCLUSION**

Ce travail nous a permis d'obtenir pour la première fois des complexes séléniato de substitution addition. Nous avons pu établir pour la première fois la nature tétrachélatante du séléniate.

VI<sup>0</sup> COMPLEXES DIPHENYLPHOSPHINATO  
ET  
PHENYLPHOSPHITO

VI-A°/ COMPLEXES DIPHENYLPHOSPHINATO

SALL ( 39 ) a étudié le comportement de l'anion  $H_2PO_2^-$  et a obtenu plusieurs complexes et dérivés telsque  $H_2PO_2TMN.MX_2$  ( M = Cd; Zn; Mn ; X = Cl; Br );  $H_2PO_2TMN.2SnPh_3Cl$ ;  $(H_2PO_2)_2.SnR_2$  ( R = Me; Ph ); ALLOUCH (40) a entrepris dans notre laboratoire l'étude de l'anion  $Ph_2PO_2^-$  dans le but de voir l'influence des groupements phényl sur le comportement de l'anion en utilisant comme cation antagoniste l'ion tétraméthylammonium . Il a pu ainsi obtenir les complexes et dérivés  $SnPh_3.Ph_2PO_2$ ;  $ZnCl_2.Ph_2PO_2TMN$  et  $TMN_2.Ph_2PO_2.(SnCl_4)_{1,5}$ .

Nous avons repris le travail et avons pu obtenir plusieurs complexes dont nous allons exposer l'étude Infrarouge. Les attributions des bandes de l'anion seront basées sur celles de SALL ( 39 ) et de ALLOUCH ( 40 ) en l'absence d'étude spectroscopique de l'ion  $Ph_2PO_2^-$  dans la littérature.

### VI-A-1\* / $Ph_2PO_2TEN.SnX_4$ ( X = Cl; Br )

En utilisant l'ion tétraméthylammonium comme cation antagoniste ALLOUCH ( 40 ) a pu obtenir le complexe  $PhPO_3TMN_2.(SnCl_4)_{1,5}$  . Sur les figures 19a ; 19b nous avons reporté les spectres Infrarouge des complexes  $Ph_2PO_2TEN.SnCl_4$  et  $Ph_2PO_2TEN.SnBr_4$  et les attributions sur le tableau VI-A1. Notons la similitude spectrale des deux complexes chloro et bromo. Sur le spectre Infrarouge du complexe chloro on note la présence d'un triplet à 328 , 311 , et 299  $cm^{-1}$  et on serait tenté de l'attribuer à la vibration  $\nu_{as}SnCl_4$  d'un complexe  $C_{4v}$  ; un tel triplet est cependant absent du spectre du complexe bromo. Si la complexation était  $C_{4v}$  on devrait avoir 4 bandes dues à  $\nu_{as}SnCl_4$  et  $\nu_sSnCl_4$  . La présence d'un doublet à 224 et 207  $cm^{-1}$  sur le spectre du complexe bromo permet de considérer qu'on a bien un  $SnX_4$  de symétrie  $D_{4h}$  comme dans tous les complexes de  $SnX_4$  étudiés dans les chapitres précédants ; le doublet s'expliquant par un effet de cristal qui lèverait la dégénérescence de la vibration  $E_u$  qui au lieu d'apparaître sous forme d'une bande fine apparaîtrait sous forme de doublet ; ce type de  $SnX_4$  de symétrie  $D_{4h}$  se manifestant sous forme d'un doublet en Infrarouge avait déjà été signalé par MASAGUER et coll ( 41 ) dans  $SnCl_4(DMPz)_2$  ( DMPz = diméthyl 3 ; 5 pyrazole ).  
La structure proposée est une chaîne infinie avec un anion bi-unidentate ( schéma N°19 )



**Tableau VI-A1**

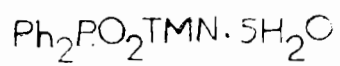
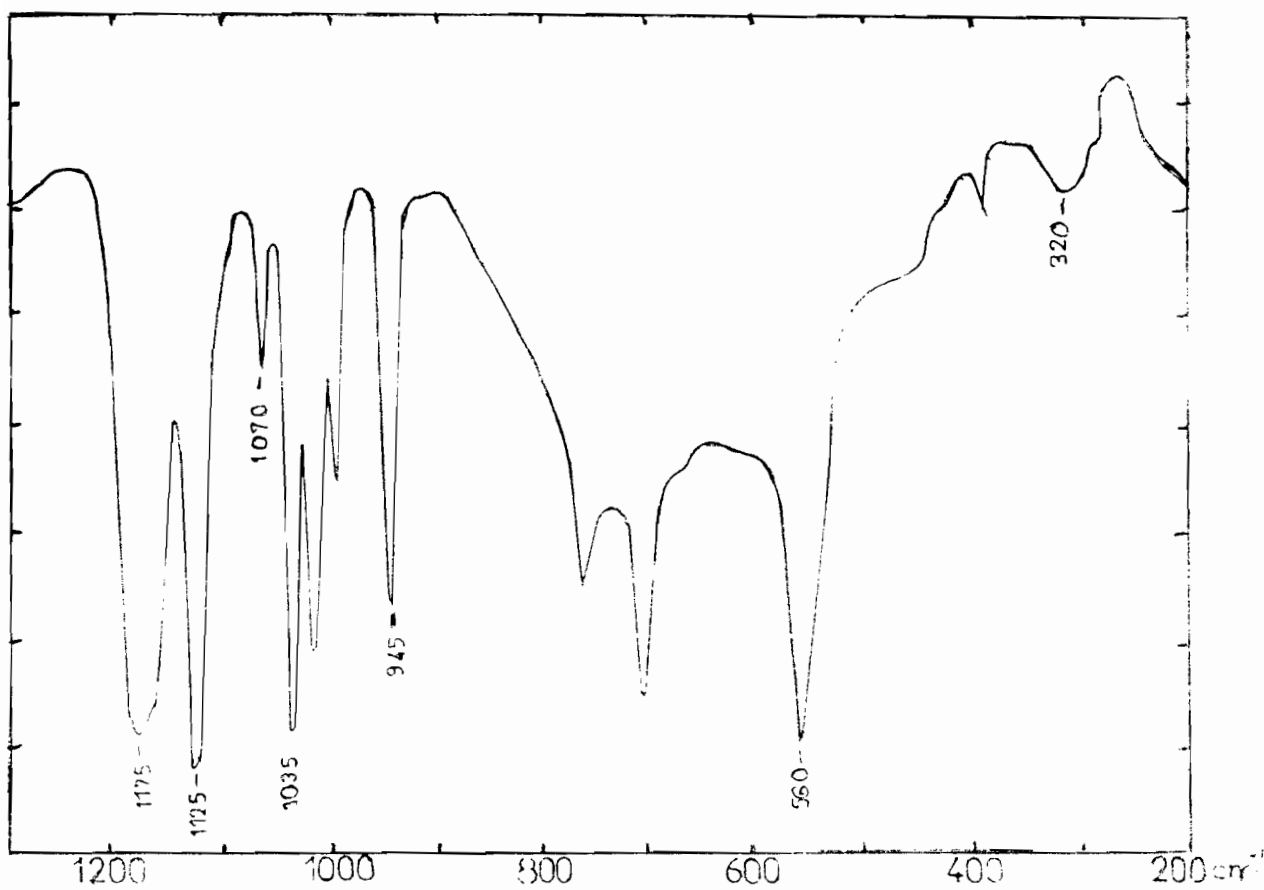
A =  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot \text{CdCl}_3\text{TMN} \cdot 1/2\text{EtOH}$     G =  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 1, 2\text{EtOH}$   
 B =  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN} \cdot \text{SnBr}_4$     E =  $\text{Ph}_2\text{PO}_2 \cdot \text{BiCl}_2 \cdot \text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 C =  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN} \cdot \text{SnCl}_4$     F =  $2\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN} \cdot 3\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 D =  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot 2\text{BiCl}_3 \cdot 3/2\text{EtOH}$

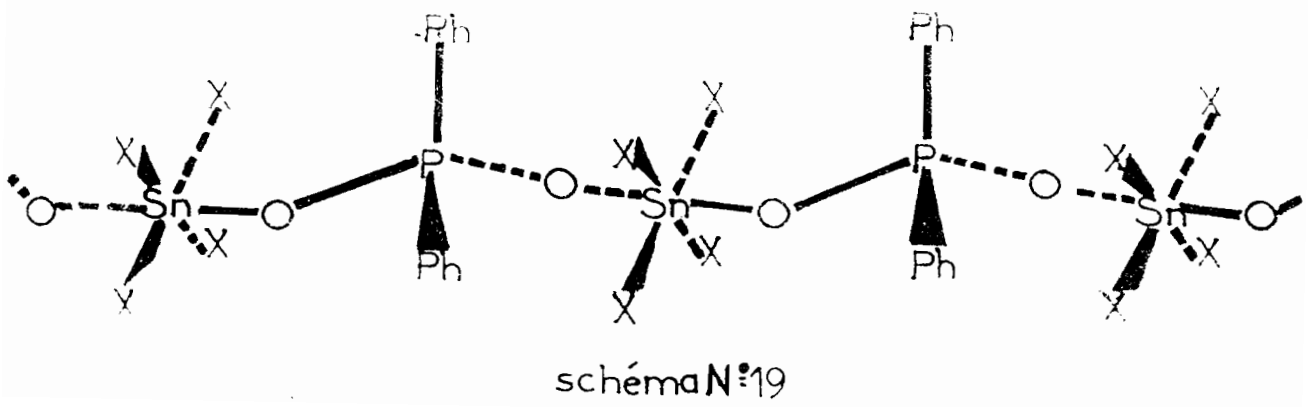
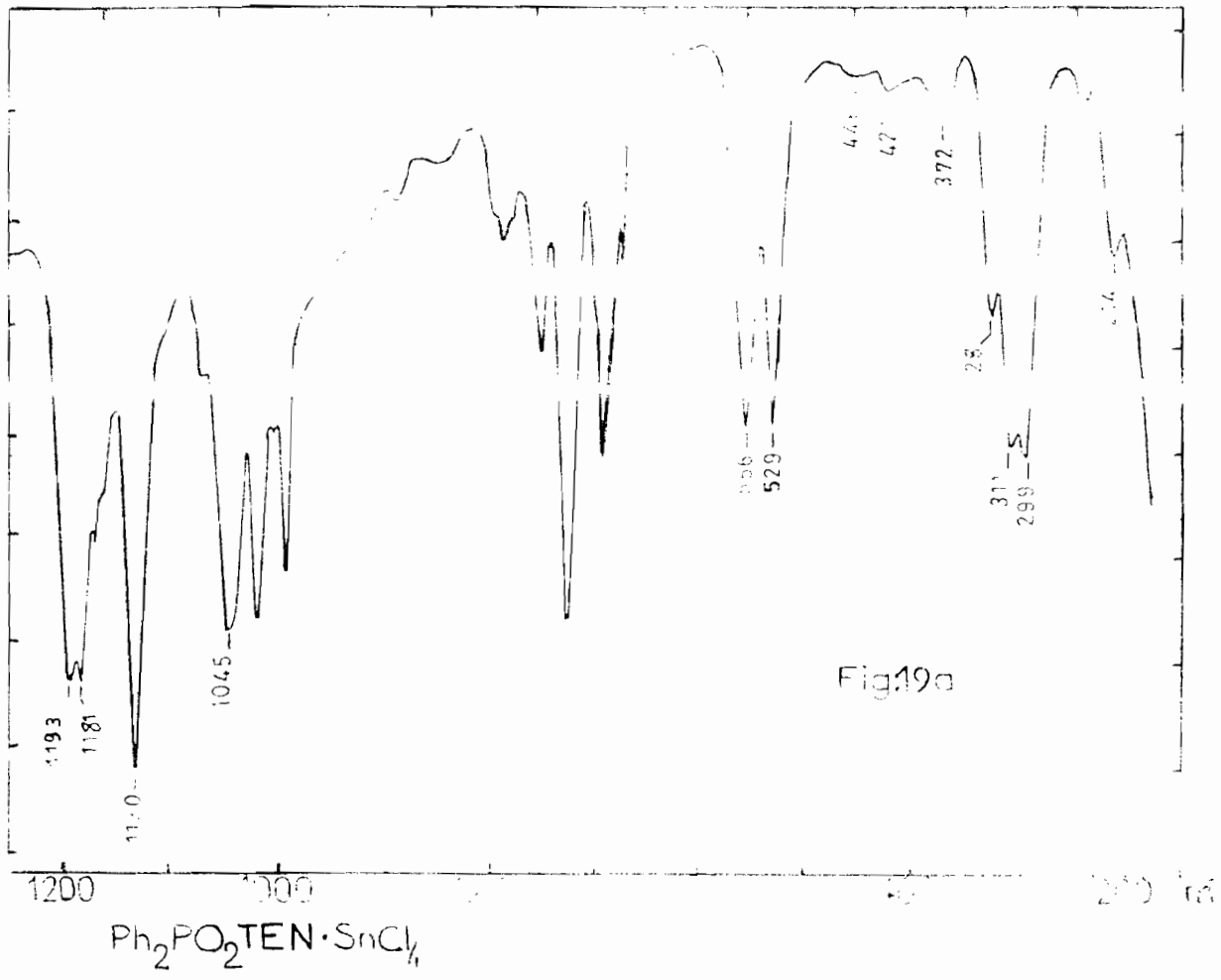
attributions	VasPO <sub>2</sub>	VsPO <sub>2</sub>	VasPC <sub>2</sub>	VsPC <sub>2</sub>	δPO <sub>2</sub>	ρC <sub>2</sub>	VMX	VMO
A	1135 F	1045 m	563 F	539 m	457 f 430 f 383 f	352 f 313 f	204 tF	301f
B	1179 F 1128 F	1043 m	552F	530 F	465 f 448 f 426 f 371 f	321 f 301 f	224 F 207 F	
C	1193 F 1181 F 1130 F	1045 m	556 F	529 F	446 f 421 f	372 f 328 f	311 F 298 F	214f
D	1131ep 1100 F	1040 m	560 F	535 m	400 f 390 ep	325 ep 300 f	250 F	345tF
E	1128 m 1120 m 1090 F	1025 F	550 F	520 m	390 f	290 f	220 F	330 m
F	1185 m 1175 m 1150 m 1130 m 1110 m	1035 m	563 F	545 m	474 f 415 f	366 f 312 m	178 tF	287m
G	1158tF 1131tF	1056tF	564 F	535 m	457 f 427 f 400 f	389 f	277 tF	220ep

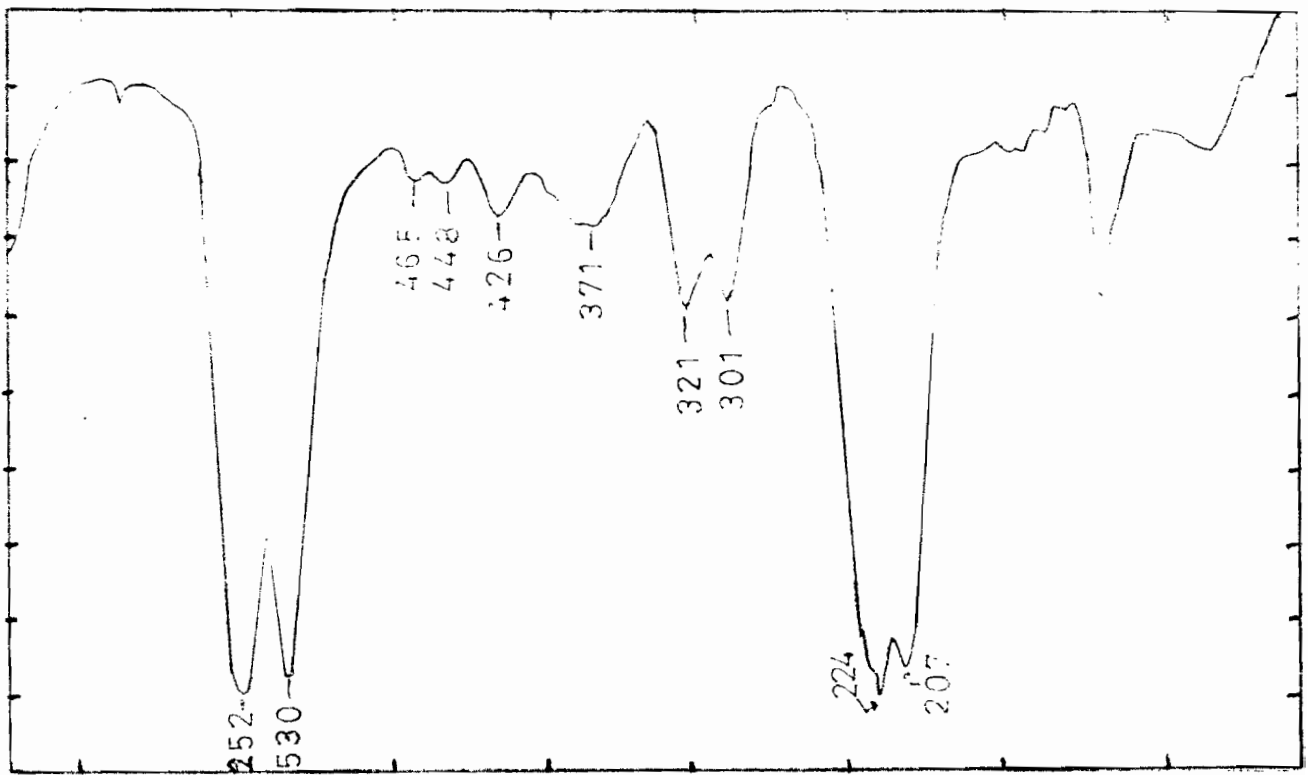
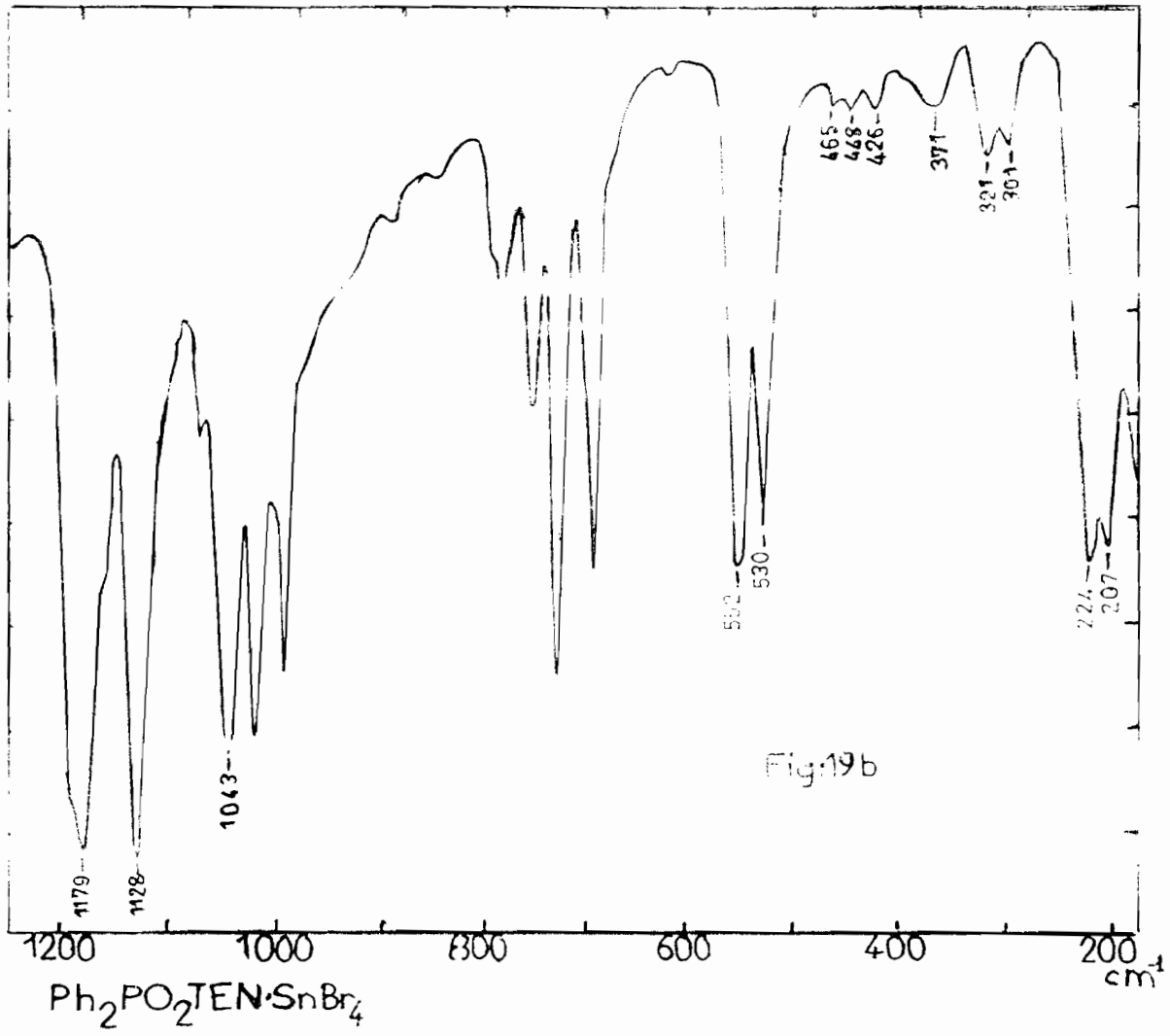
tF    très forte  
f = faible

F = forte  
m = moyenne

ep = épaulement







### VI-A-2a\*/ $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.2\text{BiCl}_3.3/2\text{EtOH}$

Sur la figure 20a nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau VI-A1.

La bande intense à  $345\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{BiO}$  et celle qui apparaît à  $250\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu_{\text{as}}\text{BiCl}_3$ . La structure proposée est discrète avec un anion bidentate (schéma N°20a).

La structure contenant un anion bichélatant ne peut être exclue.

### VI-A-2b\*/ $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.2\text{CdCl}_2.\text{CdCl}_2\text{TMN}.1/2\text{EtOH}$

Sur la figure 20b est reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau VI-A1.

La bande qui apparaît à  $204\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{CdCl}_2$ ;  $\nu\text{CdO}$  est localisée à  $296\text{ cm}^{-1}$ . La structure proposée est discrète avec un anion monochélatant et bi-unidentate (schéma N°20b).

### VI-A-3\*/ $\text{Ph}_2\text{PO}_2.\text{BiCl}_2.\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN}.3\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 21 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau III-A1.

La bande à  $330\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu\text{BiO}$  alors que  $\nu\text{BiCl}_2$  apparaît à  $220\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande moyenne. La structure proposée est discrète avec un anion monodentate; l'environnement du Bi étant bipyramidal trigonal si on compte la paire libre sur Bi. Cette structure ressemble à celle de  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2.\text{SnPh}_2$  si on ne tient pas compte du doublet libre (schéma N°21).

### VI-A-4\*/ $2\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN}.3\text{CdBr}_2.2\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 22 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau VI-A1.

La bande intense à  $178\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{CdBr}_2$  et celle qui apparaît à  $287\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande faible est attribuée à  $\nu\text{CdO}$ . La structure proposée est discrète avec un anion bidentate. Le métal partagé entre les deux anions a un environnement tétraédrique. On peut envisager des molécules d'eau liées aux halogénures métalliques externes conférant ainsi aux atomes de Cadmium un environnement tétraédrique. L'épaule à  $298\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à  $\nu\text{CdOH}_2$  (schéma N°22).

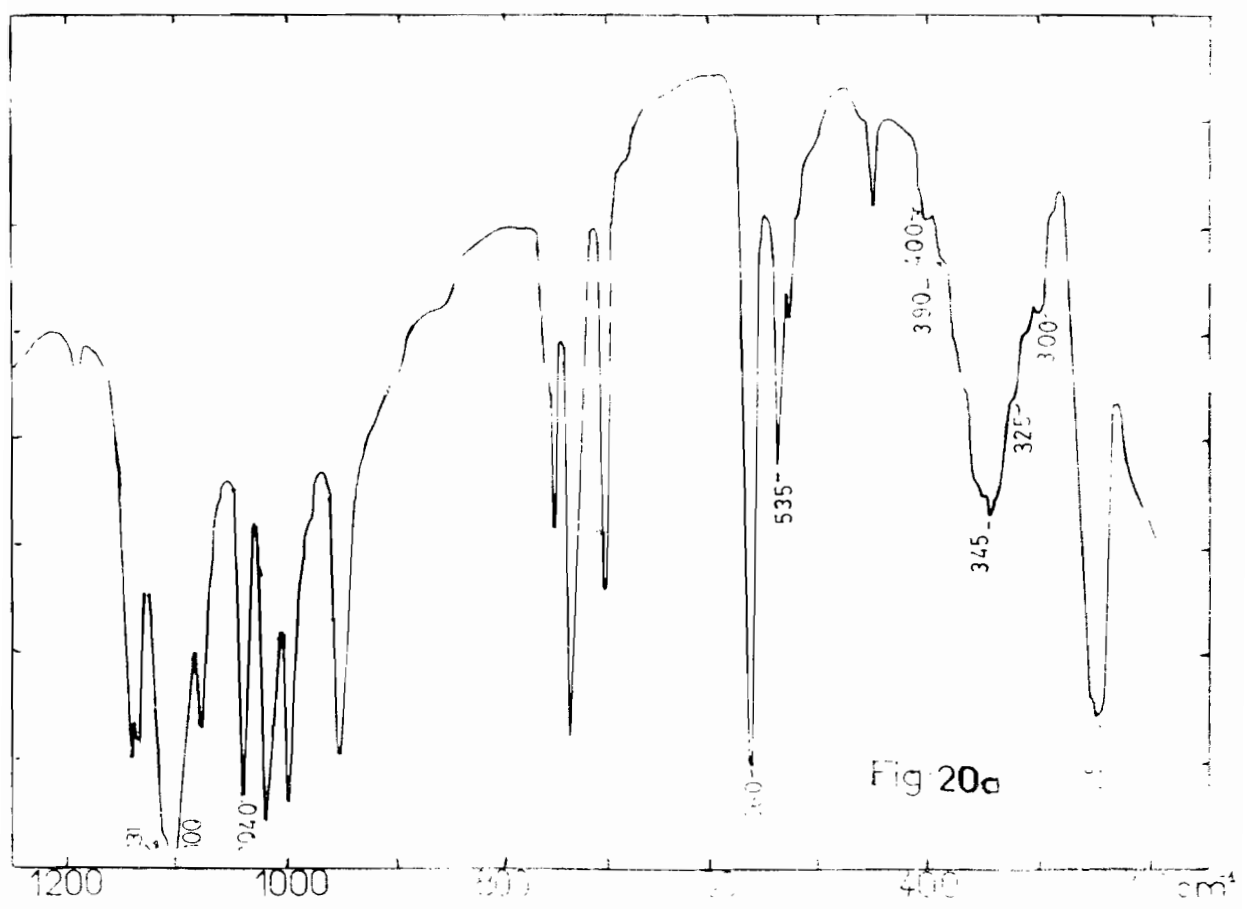


Fig 20a

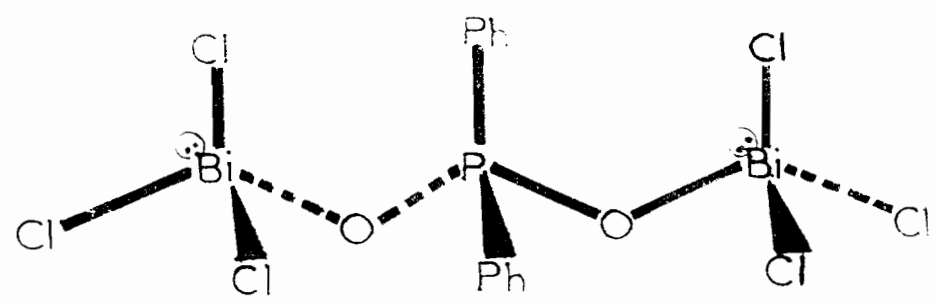
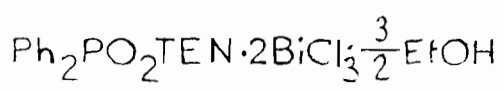


schéma N°20a

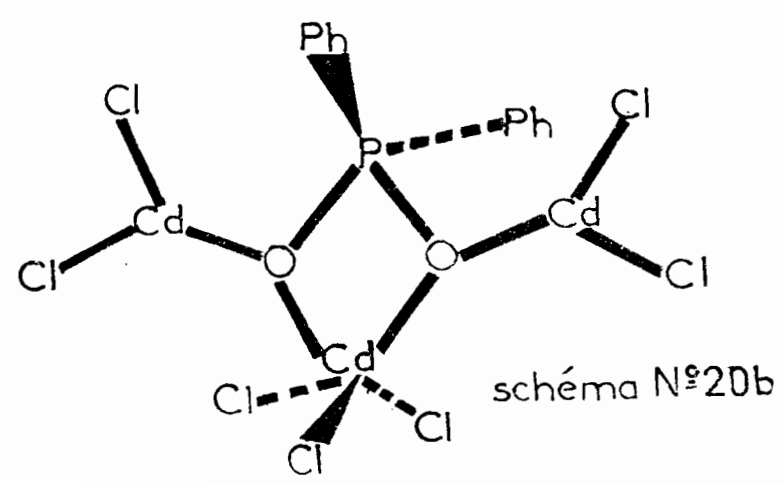


schéma N°20b

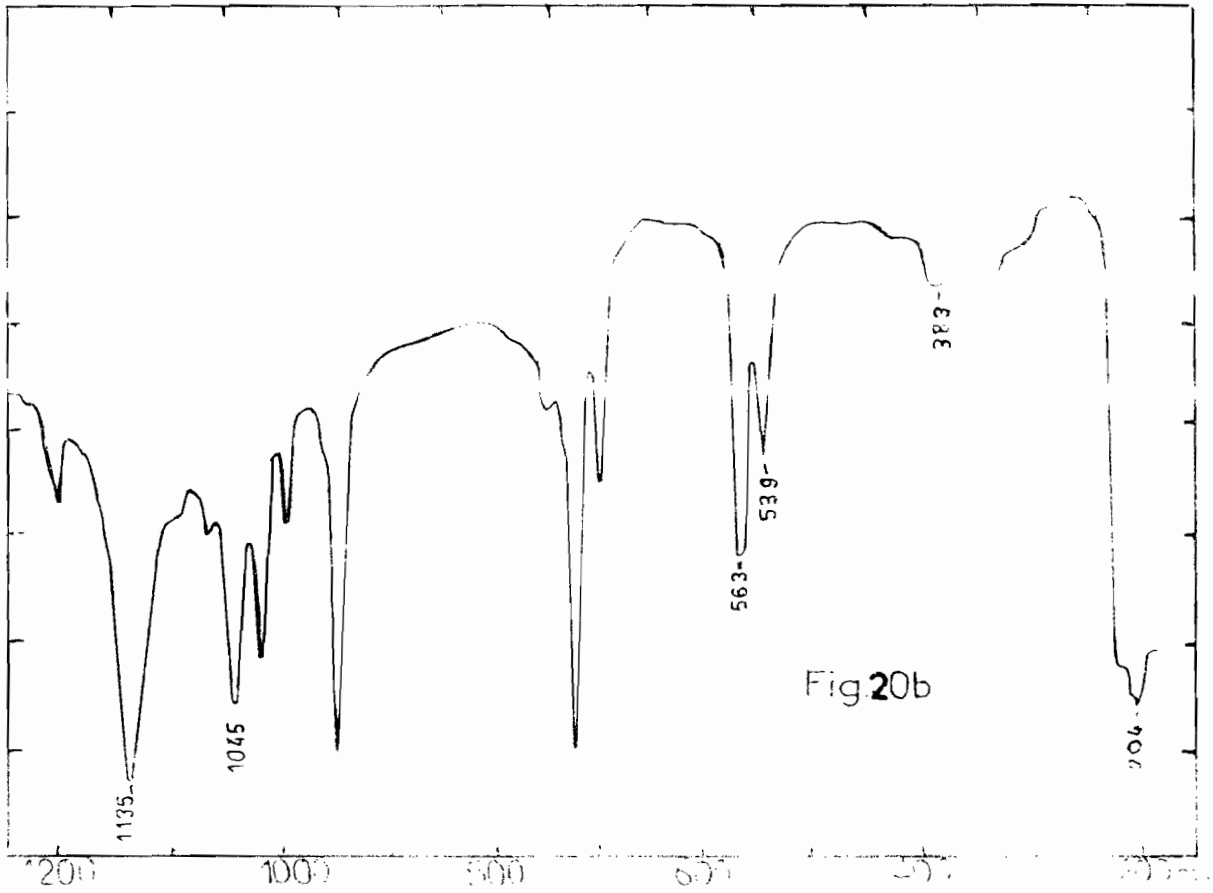
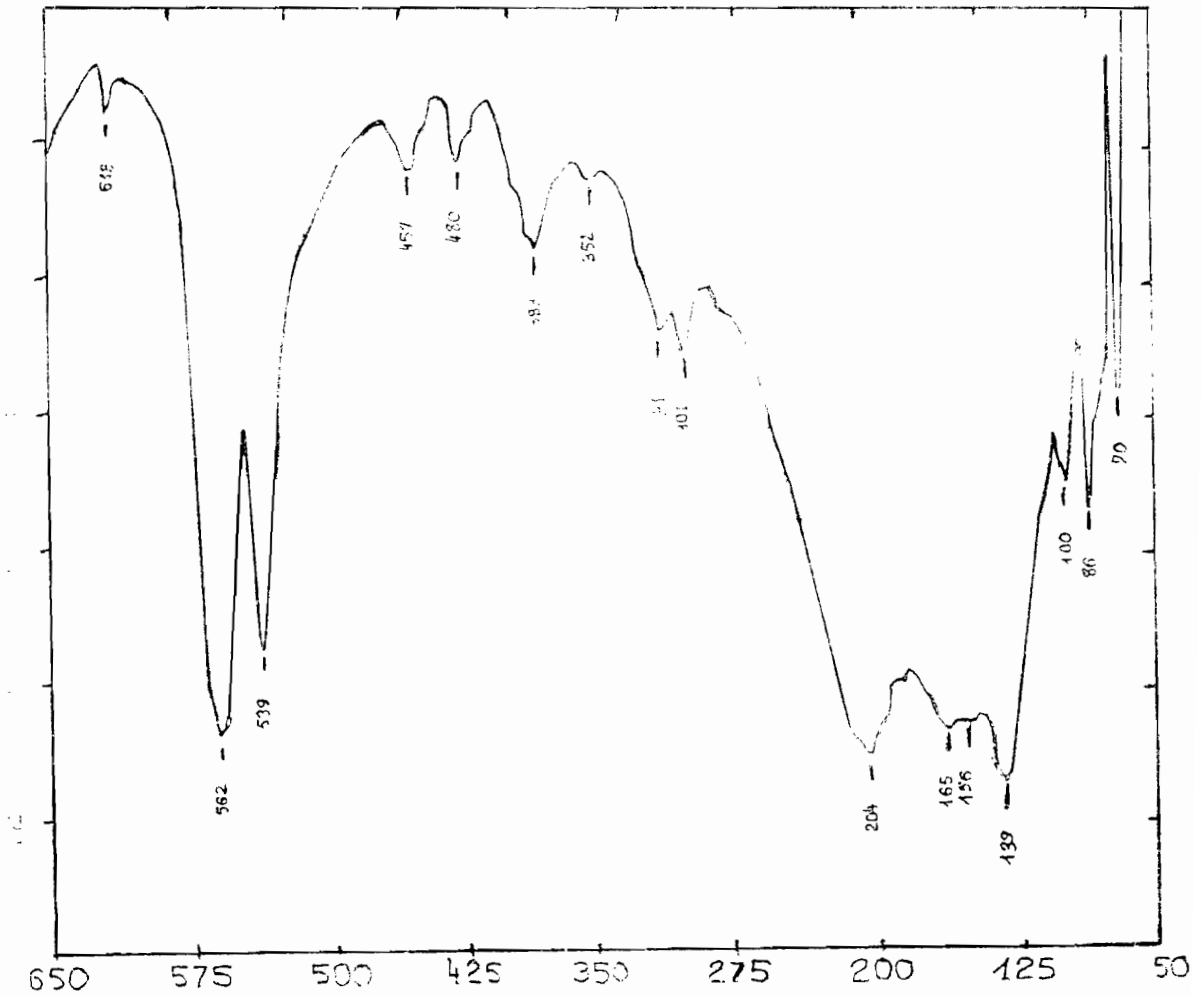


Fig.20b



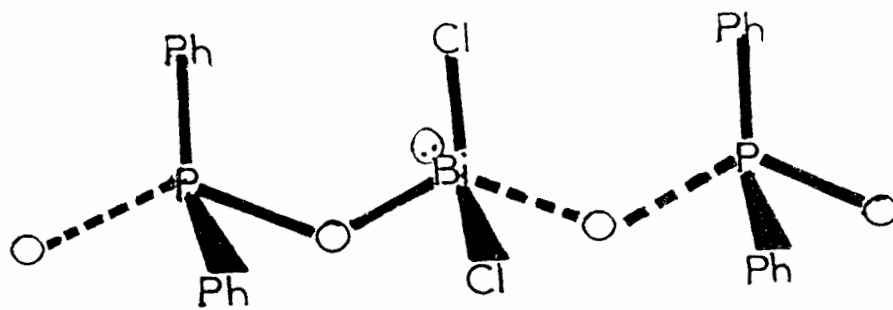
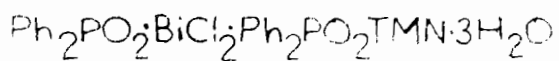
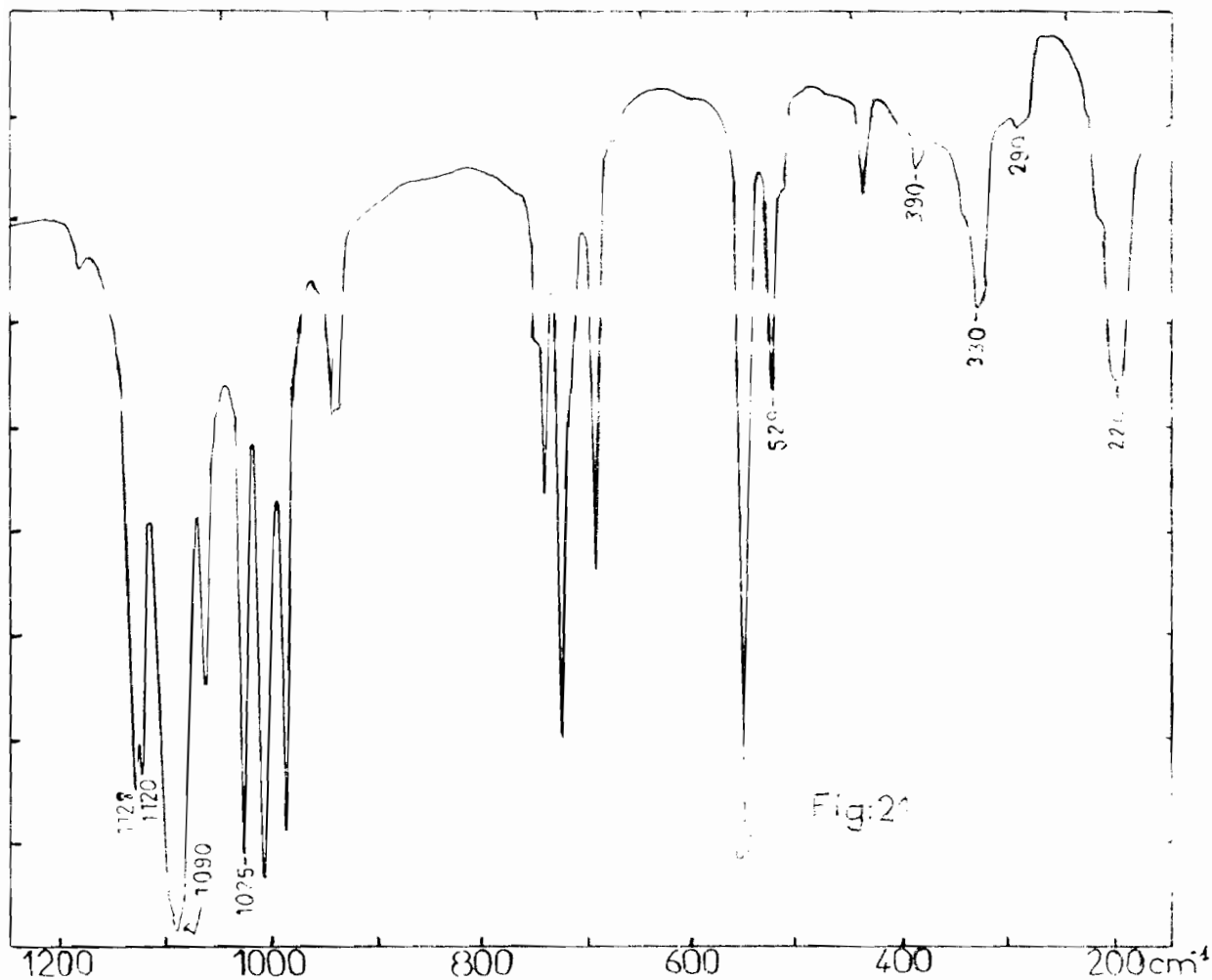


schéma N°21



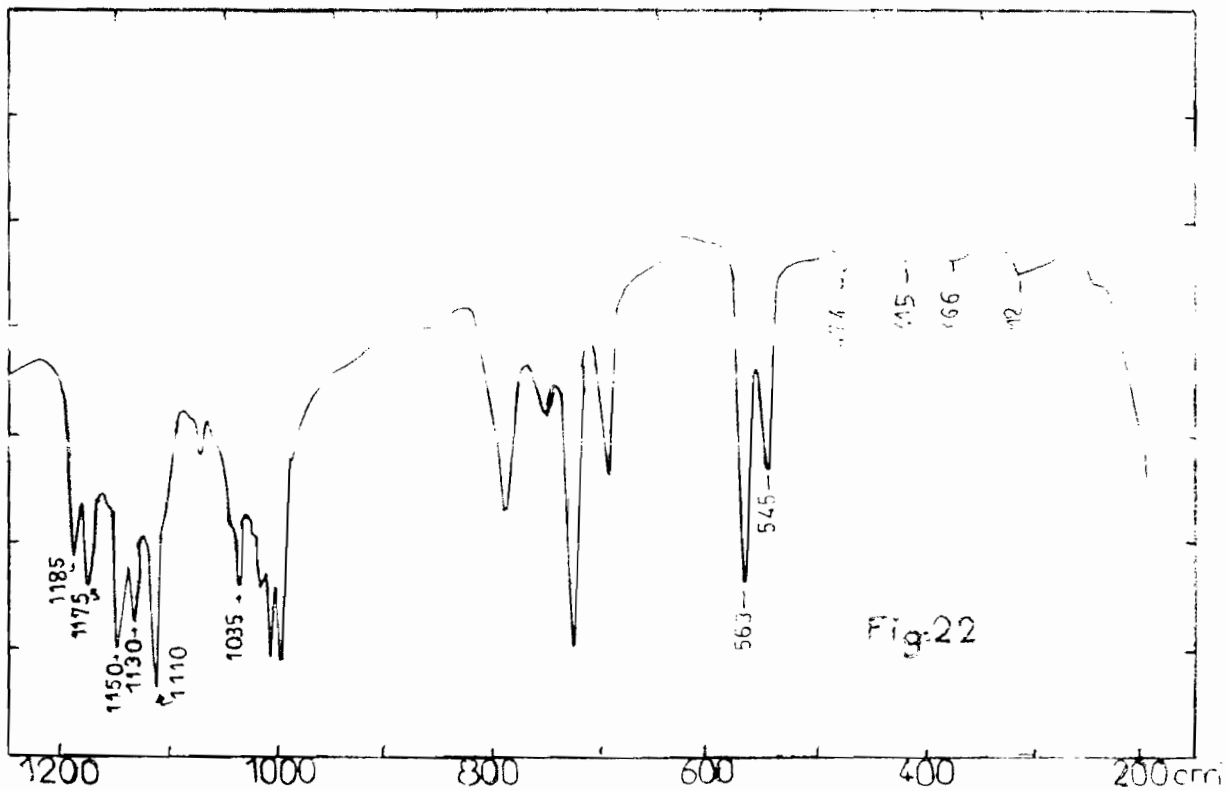
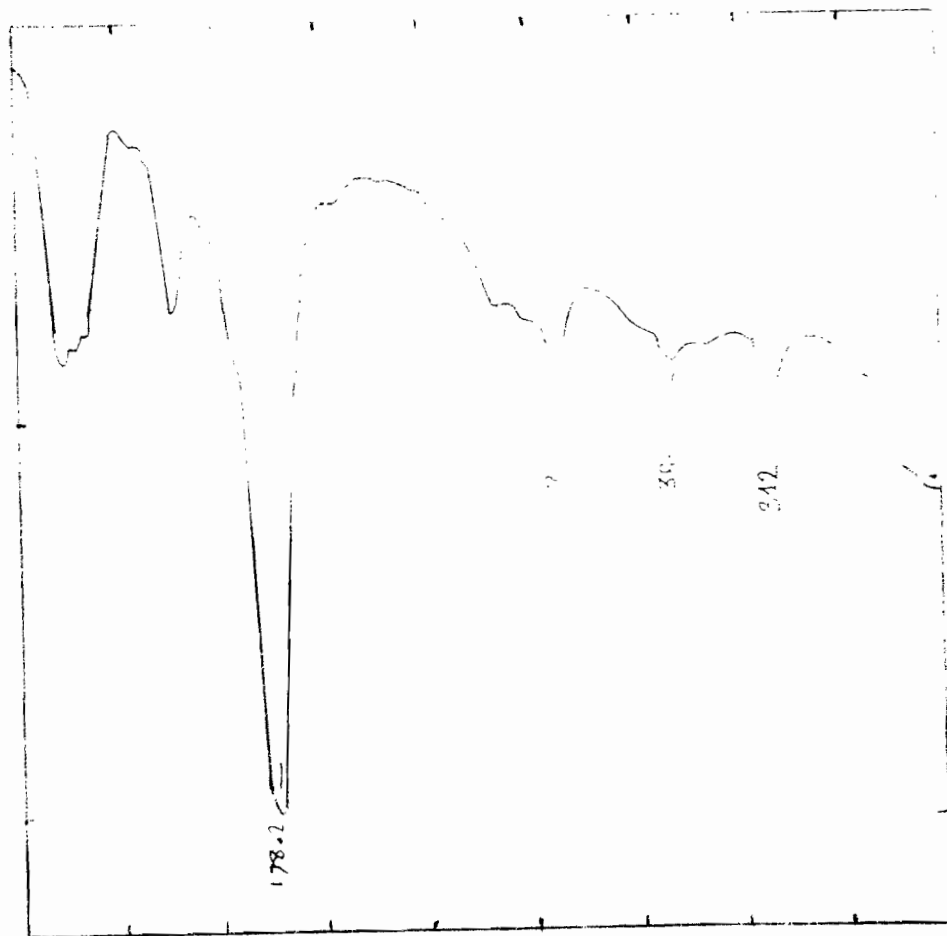
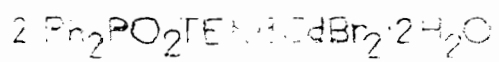


Fig. 22



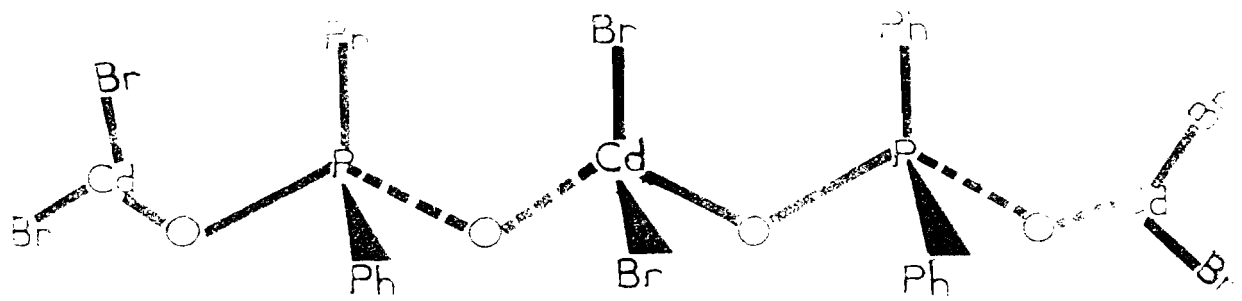


schéma N°22

### VI-A-5\*/ $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 1/2\text{EtOH}$

Sur la figure 23 nous avons reporté le spectre de ce complexe et les attributions sur le tableau VI-A1.

La bande qui apparaît à  $277 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{ZnCl}_2$  et celle qui apparaît à  $220 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'épaule est attribuée à  $\nu\text{ZnO}$ . Deux structures peuvent être proposées en excluant les structures de type infini :

- Une structure contenant un diphénylphosphinate chélatant et un métal à environnement tétraédrique (schéma N°23a).

- Une structure dimère où les diphénylphosphinates sont pontants et l'environnement du Zn tétraédrique (schéma N°23b).

ALLOUCH (40) avait isolé ce composé mais avait proposé une structure dans laquelle il y avait une substitution partielle de  $\text{ZnCl}_2$  (départ d'un chlorure) avec formation de  $\text{TMNCl} \cdot \text{ZnPh}_2\text{PO}_2\text{Cl}$ .

### VI-A-6\*/ $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{SnR}_2$ (R = Ph ; Me)

Sur la figure 24 est reporté le spectre de  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{SnPh}_2$  et les attributions sur le tableau VI-A2.

Les bandes à  $341$  et  $319 \text{ cm}^{-1}$  nous permettent de conclure à un groupement  $\text{SnC}_2$  coudé.  $\nu\text{SnO}$  apparaît à  $234 \text{ cm}^{-1}$ . La structure proposée est discrète avec un anion monodentate. L'environnement autour du Sn est tétraédrique (schéma N°24a).

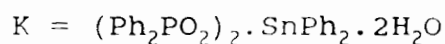
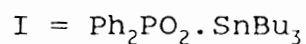
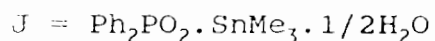
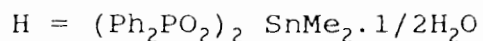
Sur le spectre du composé  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{SnMe}_2$ ,  $\nu\text{SnC}_2$  n'apparaît pas. Ceci nous permet de considérer que le squelette  $\text{SnMe}_2^{2+}$  est linéaire ; dans ce complexe, l'environnement autour de Sn sera octaédrique (schéma N°24b). Une structure à environnement octaédrique aurait été difficile pour le composé du schéma N°24a à cause de la proximité des groupements phényl.

### VI-A-7\*/ $\text{Ph}_2\text{PO}_2 \cdot \text{SnR}_3$ (R = Bu ; Me)

Sur la figure 25 est reporté le spectre de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2 \cdot \text{SnMe}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  et les attributions sur le tableau VI-A2.

L'absence de la bande due à  $\nu\text{SnC}_3$  à  $510 \text{ cm}^{-1}$  nous permet de conclure à un squelette  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $D_{3h}$ .  $\nu\text{SnO}$  apparaît à  $315 \text{ cm}^{-1}$ . La structure rendant compte de ces données spectrales est une chaîne infinie avec un anion bidentate (schéma N°25).

**Tableau VI-A2**



attribution	$\nu_{\text{asPO}_2}$	$\nu_{\text{sPO}_2}$	$\nu_{\text{asPO}_2}$	$\nu_{\text{sPO}_2}$	$\nu_{\text{asPO}_2}$	$\nu_{\text{sPO}_2}$	$\nu_{\text{asSnO}_3}$	$\nu_{\text{sPO}_2}$	$\nu_{\text{asPO}_2}$
H	1148F 1132F	1050F	560F	535m	590 m	-		455 f 370 m	320 f
I	1150tF 1130F	1050F	558F	540m	-	-	618 f	460 f 400 f 345 f	315 f
J	1175f 1155F 1130F	1030F	560tF	540F	-	-	560 F	485 f 460 f 355 m	315 m
K	1130tF	1045F	555tF	534ep	341 F	319 F	-	426 f 400 f	234 F

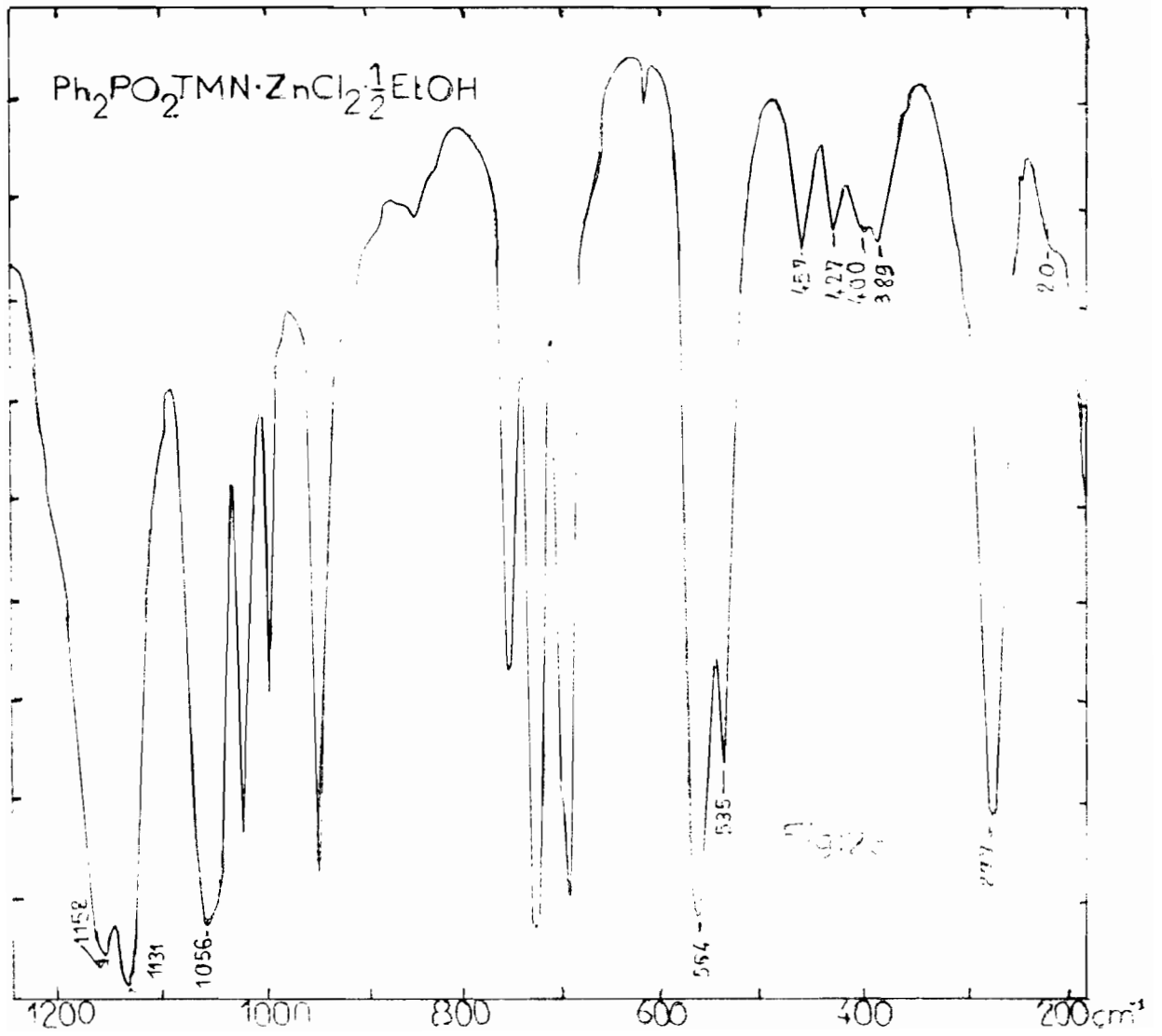
tF très forte

F = forte

ep = épaulement

f = faible

m = moyenne



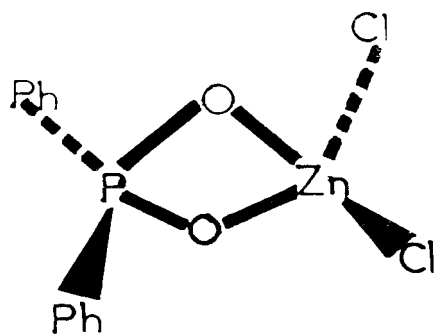


schéma N°23a

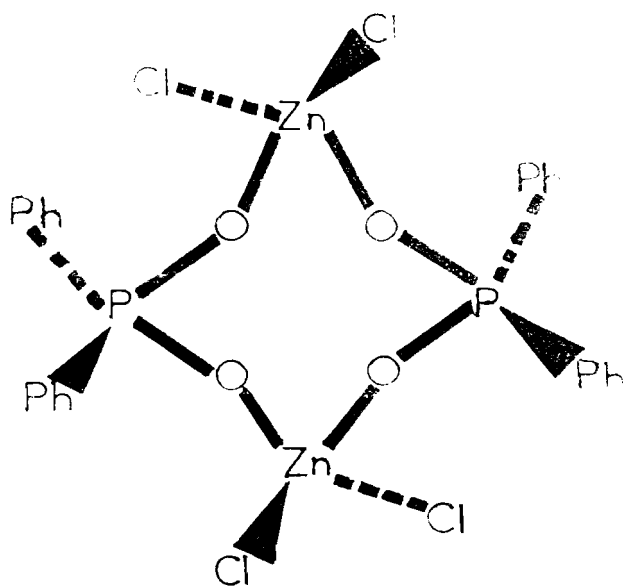


schéma N°23b

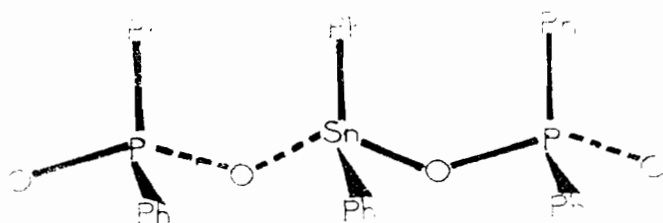
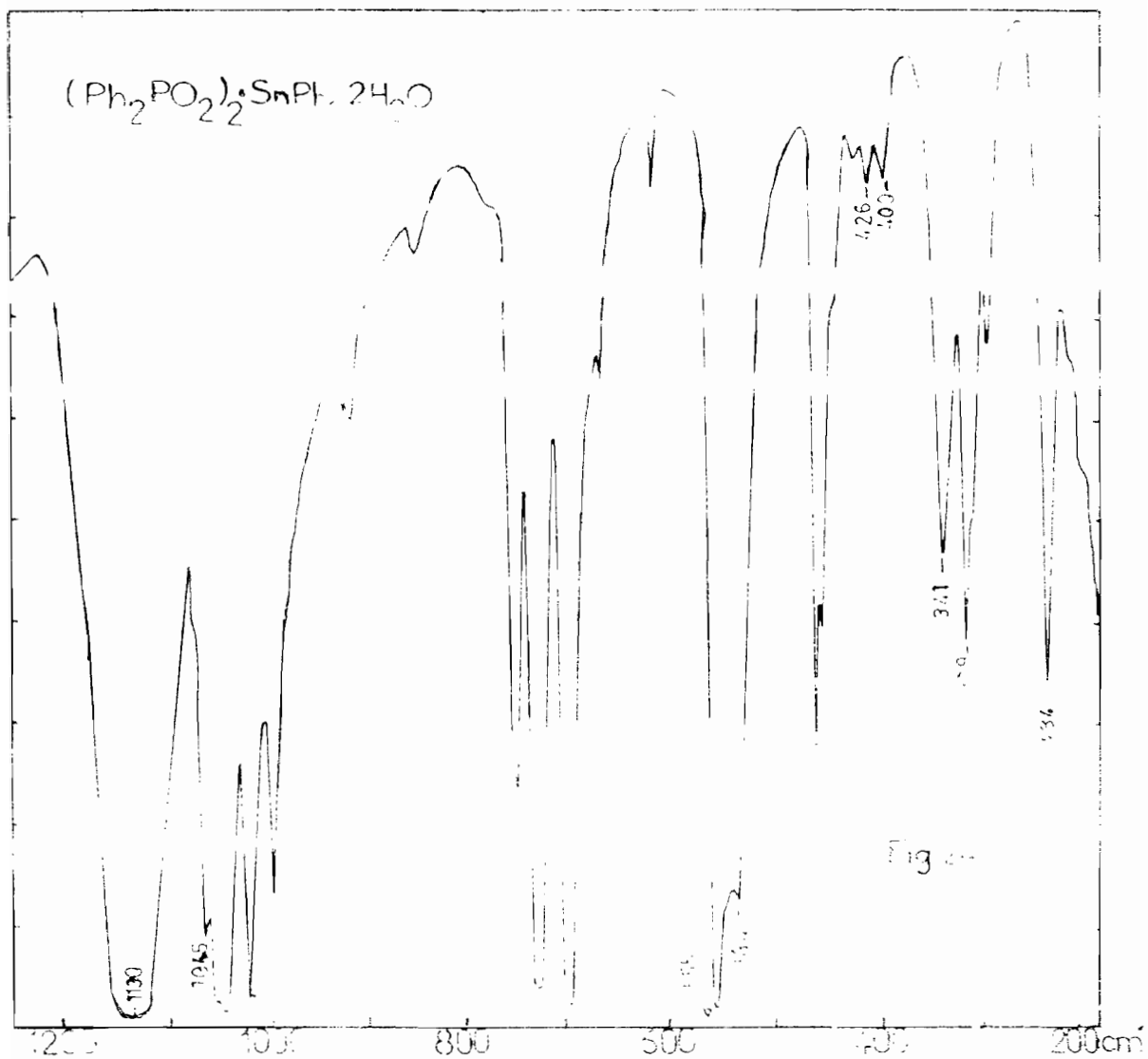


schéma N°24a

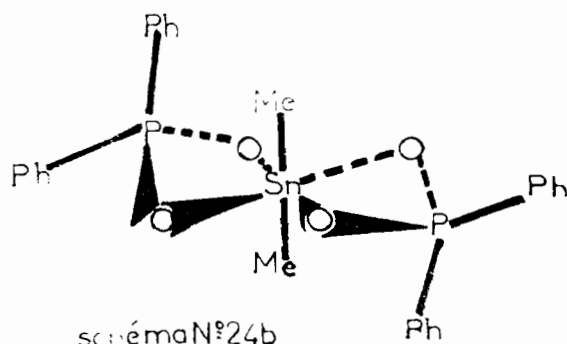


schéma N°24b

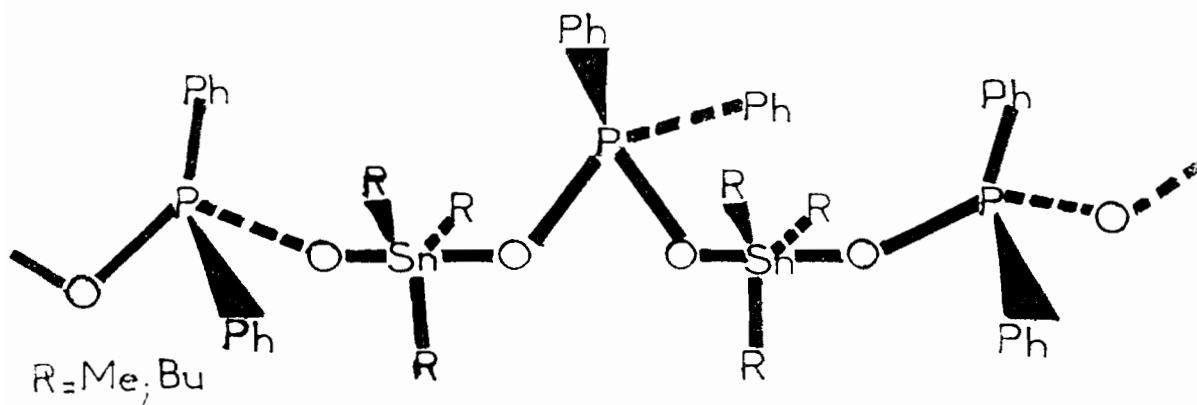
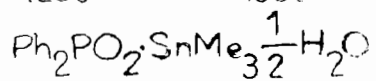
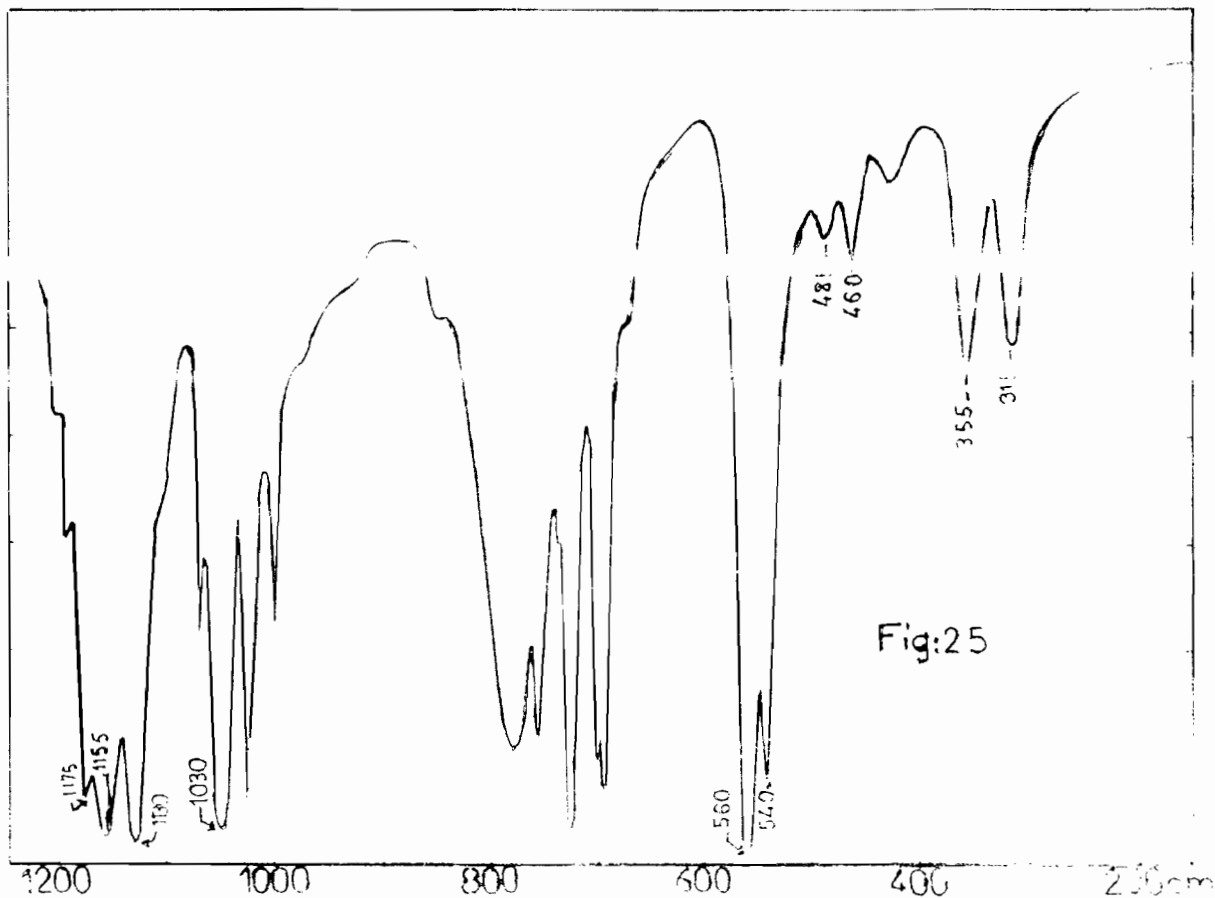


schéma N°25



VI-B° COMPLEXES PHENYLPHOSPHITO

Ces complexes ont été obtenus par oxydation de l'anion  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  en  $\text{PhPO}_3^{2-}$ . Dans ce travail nous avons observé cette oxydation en additionnant le sel de tétraéthylammonim avec  $\text{SnCl}_2$  et celui de tétraméthylammonium avec  $\text{SnBr}_4$ . C'est ainsi que nous avons obtenu :  $\text{PhPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 3\text{SnCl}_2 \cdot \text{EtOH}$  et  $\text{PhPO}_3\text{TMN}_2(\text{SnBr}_4)_{1,5} \cdot 1/3\text{SnBr}_6\text{TMN}_2 \cdot 3/2\text{EtOH}$ .

### VI-B-1\*/ $\text{PhPO}_3\text{TEN}_2 \cdot 3\text{SnCl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Sur la figure 26 nous avons reporté le spectre du complexe et les attributions sur le VI-B.

La bande à  $329 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{SnCl}_2$  ; celle qui apparaît à  $250 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande moyenne est due à  $\nu\text{SnO}$  et traduit la liaison métal -ligande. La bande fine et intense à  $871 \text{ cm}^{-1}$  absente dans tous les spectres contenant l'anion  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  est due à  $\nu\text{PC}$  ( notons qu'elle est aussi absente du spectre de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ), la présence de la bande à  $871 \text{ cm}^{-1}$  traduit l'oxydation de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  en  $\text{PhPO}_3^{2-}$ .

La structure proposée est discrète avec un anion tridentate ( schéma N°26 ) ou tri-O-chélatant.

### VI-B-2\*/ $\text{PhPO}_3\text{TMN}_2 \cdot (\text{SnBr}_4)_{1,5} \cdot 1/3\text{SnBr}_6\text{TMN}_2 \cdot 3/2\text{EtOH}$

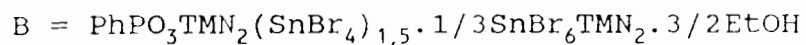
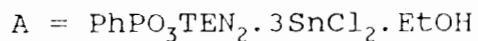
Sur la figure 27 est reporté le spectre du complexe et les attributions sur le tableau VI-B.

La bande fine et intense à  $209 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{asSnBr}_4$  nous permet de conclure à un  $\text{SnBr}_4$  de symétrie  $D_{4h}$ .  $\nu\text{SnO}$  apparaît à  $225 \text{ cm}^{-1}$ . La structure proposée est une couche infinie avec un anion tridentate , l'environnement autour de Sn ( IV ) étant octaédrique ( schéma N°27 ).

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de montrer que l'anion  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  donne dans la plupart des cas des complexes à structure discrète sauf dans le cas des  $\text{SnX}_4$  où on a une structure à chaîne infinie. L'anion a un comportement polydentate. Nous avons pu mettre en évidence le rôle prépondérant joué par le cation dans l'oxydation de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  en  $\text{PhPO}_3^{2-}$  dans les complexes avec  $\text{SnX}_4$  ( X = Cl; Br ). Dans ce travail on a pu montrer que l'oxydation peut être mis en évidence à partir du spectre infrarouge avec l'apparition de la bande à  $871 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu\text{PC}$ .

Tableau VI-B



attributions	$\nu_{\text{asPO}_3}$	$\nu_{\text{sPO}_3}$	$\nu_{\text{PC}}$	$\delta_{\text{PO}_3}$	$\rho_{\text{PO}_3}$	$\nu_{\text{MX}}$	$\nu_{\text{MO}}$
A	1140 F 1125 m 1095 m	1032 m	872 F	555 tF 515 m 490 l 420 m	395 f 345 ep 295 ep	329 tF	250 ep
B	1135 F 1111 m 1100 f 1090 f	1032m	871 F	545 tF 499 F 413 f	511 l 290 f 250 f	209 F	225 m

tF très forte  
f = faible

F = forte  
m = moyenne

ep = épaulement

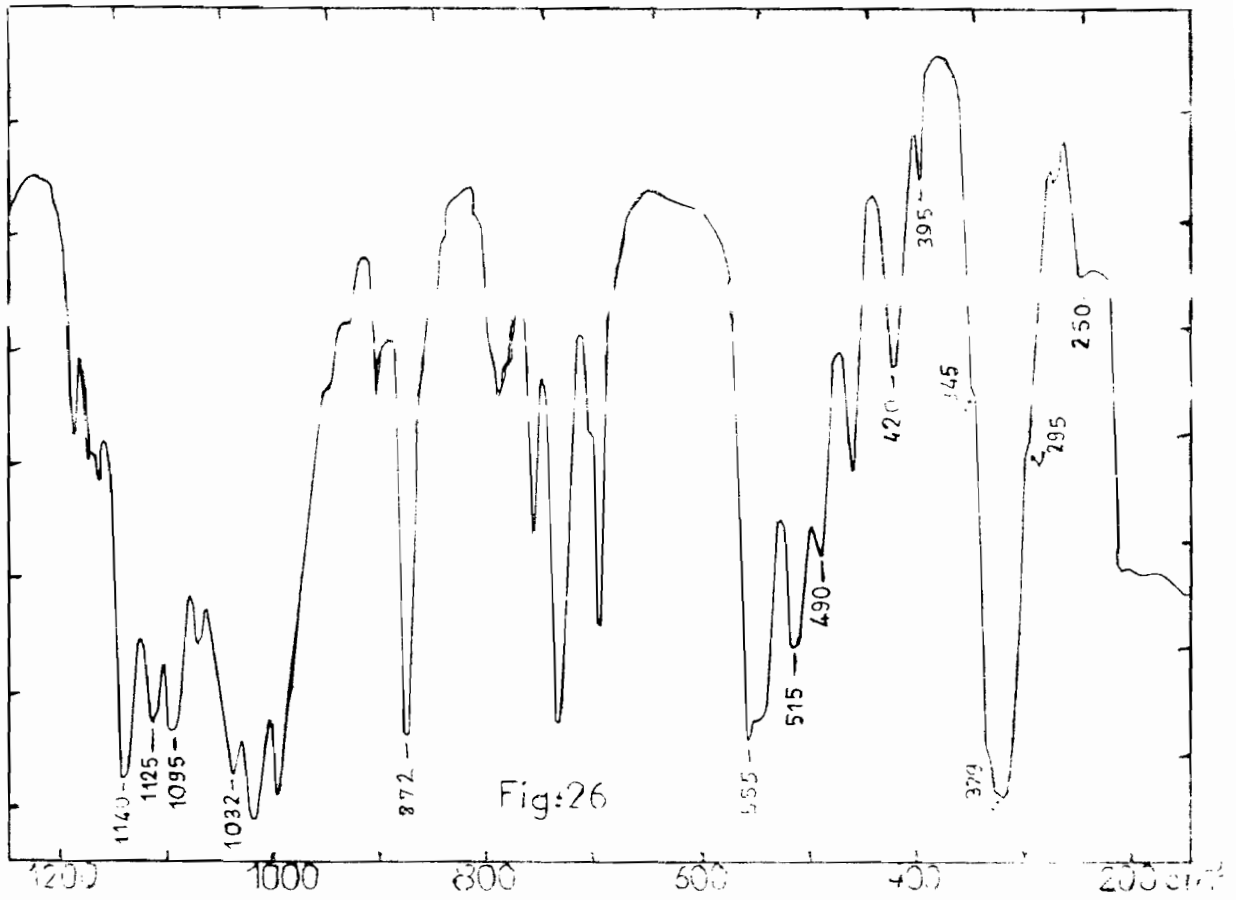


Fig:26

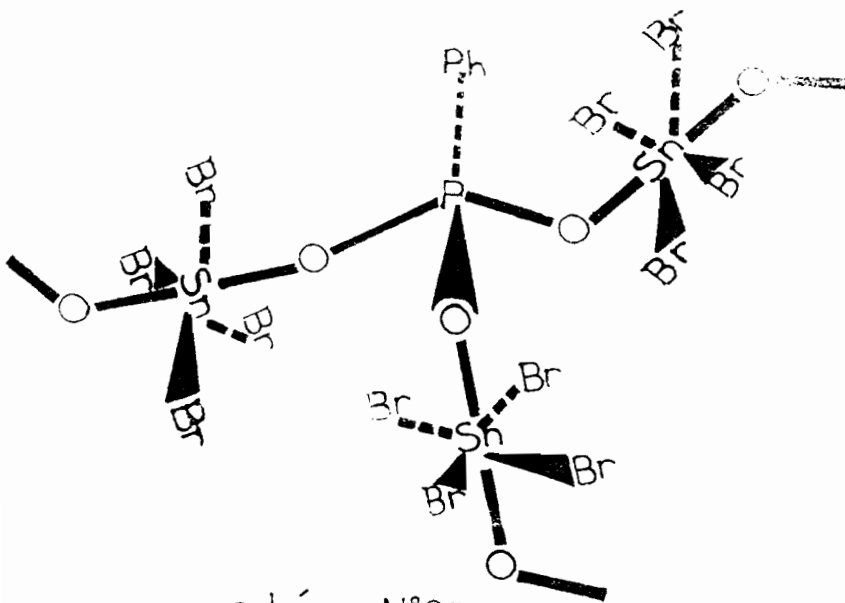
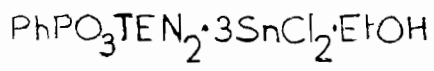


schéma N°27

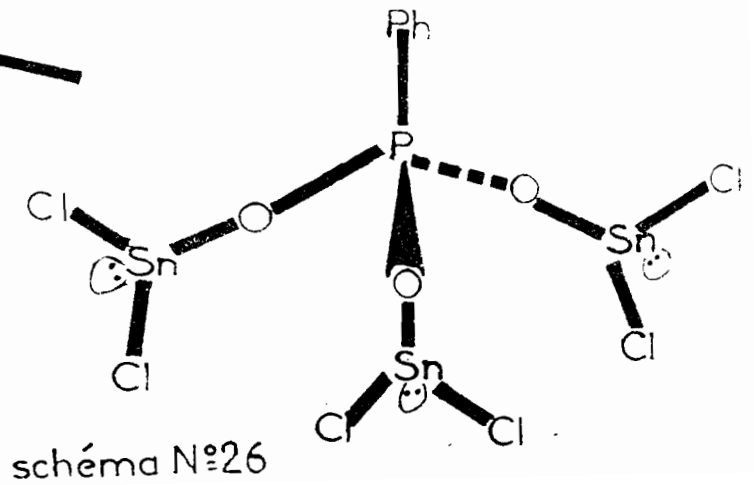


schéma N°26

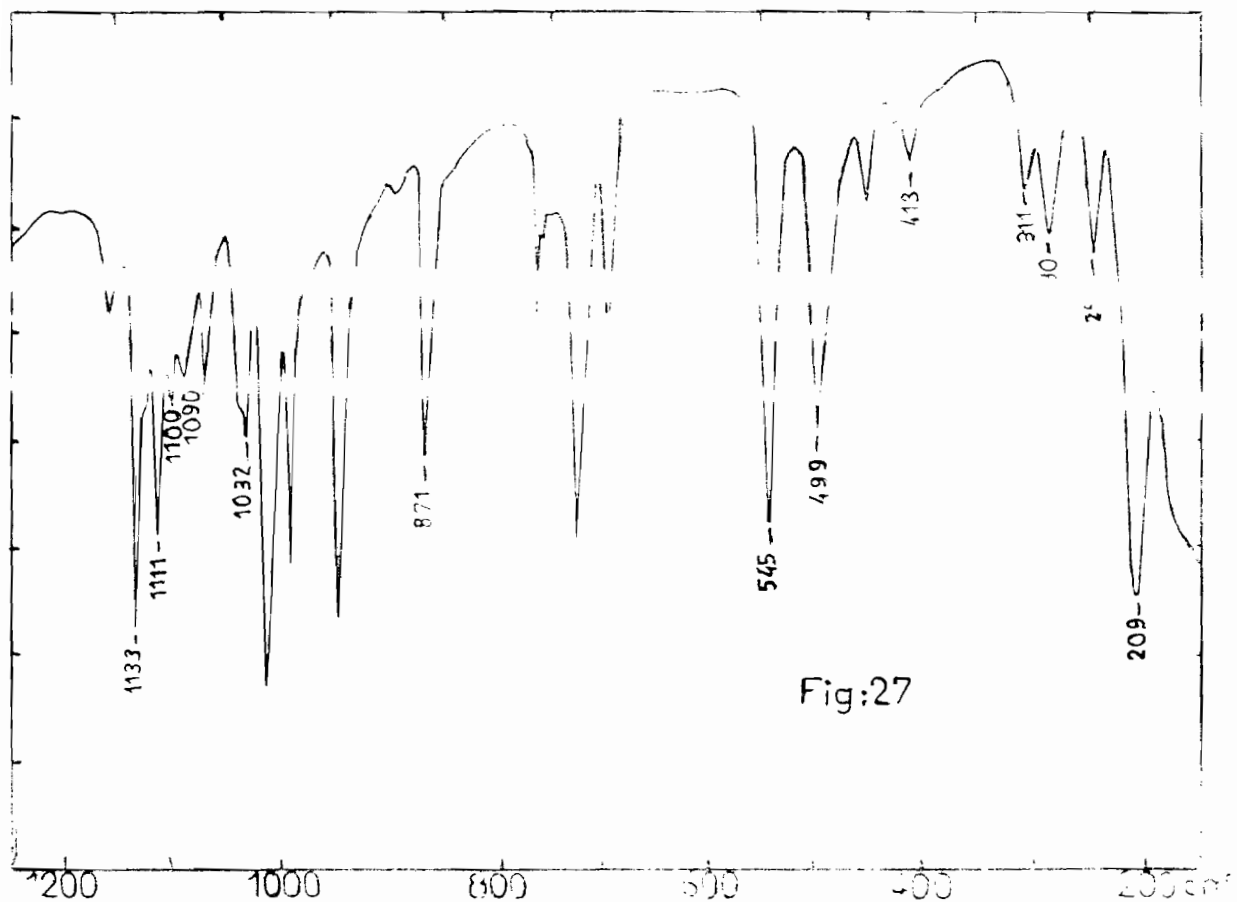
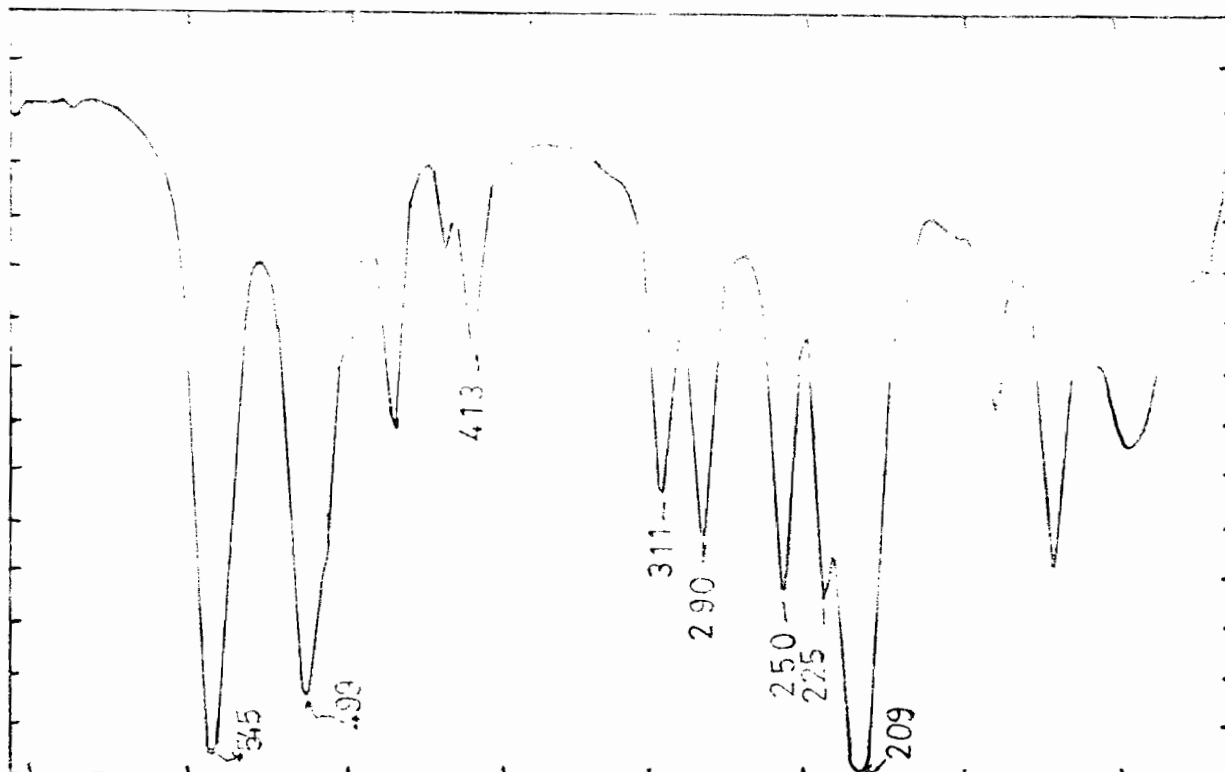
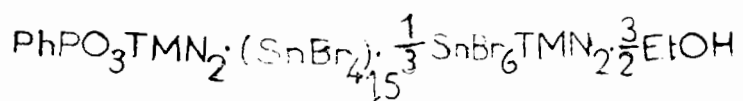


Fig:27



VII° COMPLEXES IODATO

DURIG et coll ( 55 ) , DASENT et WADDINGSTON ( 56 ) ont fait l'étude spectroscopique de  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{NaIO}_3$  et de  $\text{MIO}_3$  (  $\text{M} = \text{Li}; \text{K}; \text{Rb}; \text{Cs}; \text{Ag}; \text{Me}_4\text{N}^+ ; \text{H}_4\text{N}^+$  ) respectivement. ALLOUCH ( 40 ) a initié dans notre laboratoire l'étude du comportement de l'anion  $\text{IO}_3^-$  en utilisant comme cation antagoniste le tétraéthylammonium .Il a pu isoler les complexes  $\text{SnMe}_2(\text{IO}_3)_2 \cdot 0,4\text{EtOH}$  ;  $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 1/2\text{TENCl}$  et  $\text{SnPh}_3 \cdot \text{IO}_3 \cdot 1/2\text{TENCl}$ . Nous avons repris ce travail et avons pu obtenir les complexes  $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot n\text{MCl}_2$  (  $\text{M} = \text{Cd}; \text{Hg}$  ;  $n = 1; 2; 3$  ) ;  $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$  ;  $2\text{IO}_3\text{TEN} \cdot \text{SnCl}_4$ . Les attributions de tous les spectres sont reportées sur le tableau VII et sont basées sur les travaux de DURIG et coll. ( 55 ) , DASENT et WADDINGSTON ( 56 ) et de GARDINER et coll ( 57 ) ; ( 58 )

### VII-1\*/ $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot 3\text{CdCl}_2$

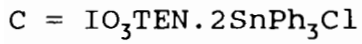
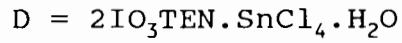
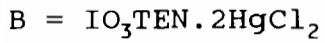
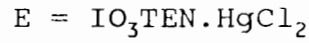
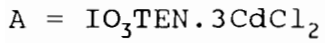
Sur la figure 28 nous avons reporté le spectre du complexe. La bande intense à  $229 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\text{VCdCl}_2$  ;  $\text{VCdO}$  apparaît à  $208 \text{ cm}^{-1}$ . Le nombre de bandes de  $\text{IO}_3^-$  nous permet de conclure à une symétrie  $\text{C}_3$  ou  $\text{C}_1$ . La structure proposée est discrète avec un anion tri-unidentate (I donneur et bi-O- donneur) ( schéma N°28 ). La bande à  $171 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{VCdI}$ .

### VII-2\*/ $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$

Sur la figure 29 nous avons reporté le spectre du complexe. D'après SALL et DIOP ( 28 ) pour tout complexe de  $\text{SnPh}_3\text{X}$  (  $\text{X} = \text{Cl}; \text{I}$  ) l'apparition ou l'absence de la bande à  $338 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\text{VsSnC}_3$  permet de conclure à un groupement  $\text{SnC}_3$  pyramidal ou plan. Sur le spectre de la figure 29 l'absence de cette bande à  $338 \text{ cm}^{-1}$  nous permet de conclure à un squelette  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $\text{D}_{3h}$ . Le non éclatement de la bande à  $785 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\text{VasIO}_3$  montre que  $\text{IO}_3^-$  est de symétrie  $\text{C}_{3v}$ . La bande fine et intense à  $235 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{VSnl}$  ( dans  $\text{SnPh}_3\text{I}$  Sall et coll. localisent  $\text{VSnl}$  ( 59 ) à  $239 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande fine et intense ).  $\text{VSnO}$  est localisée à  $216 \text{ cm}^{-1}$ . La présence de  $\text{VSnl}$  montre que l'iode est liant par sa paire libre. La structure rendant compte de ces données spectrales est discrète avec un anion tri-O- chélatant et I donneur ( schéma N°29 ).

Les étains ont l'un , un environnement bipyramidal trigonal , l'autre heptacoordiné , un environnement octaédrique monocappé ( type 3:3:1 de

**Tableau VII**

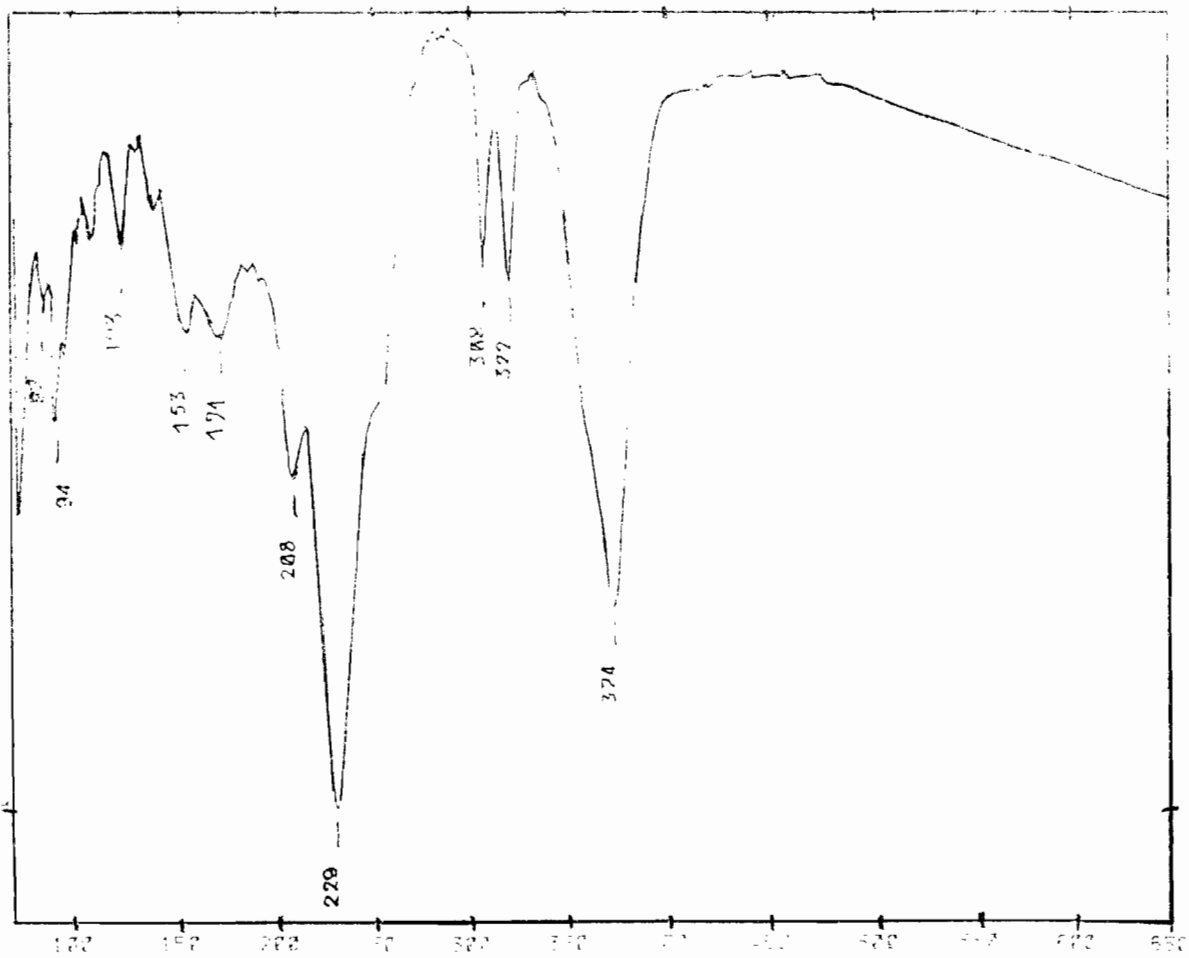
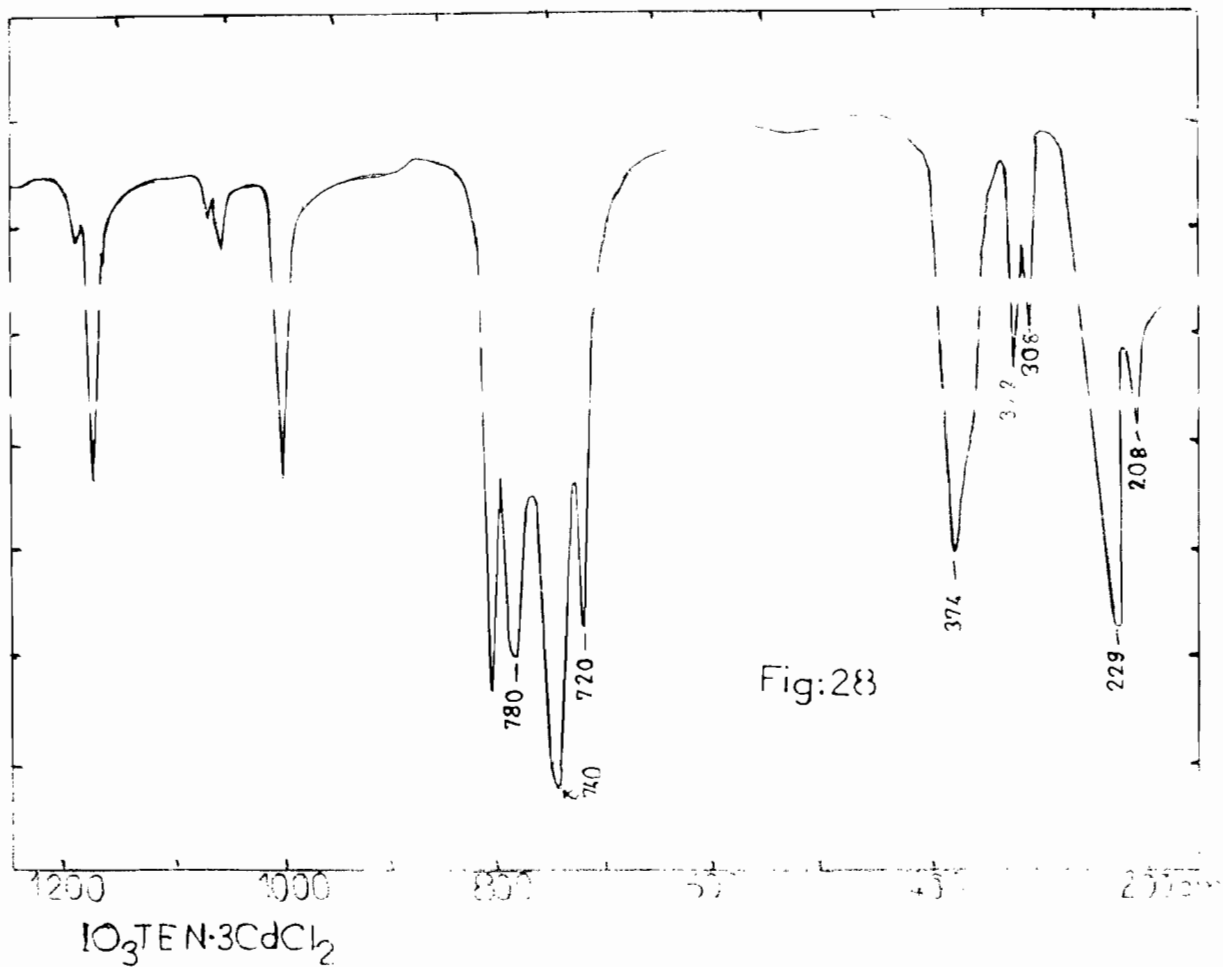


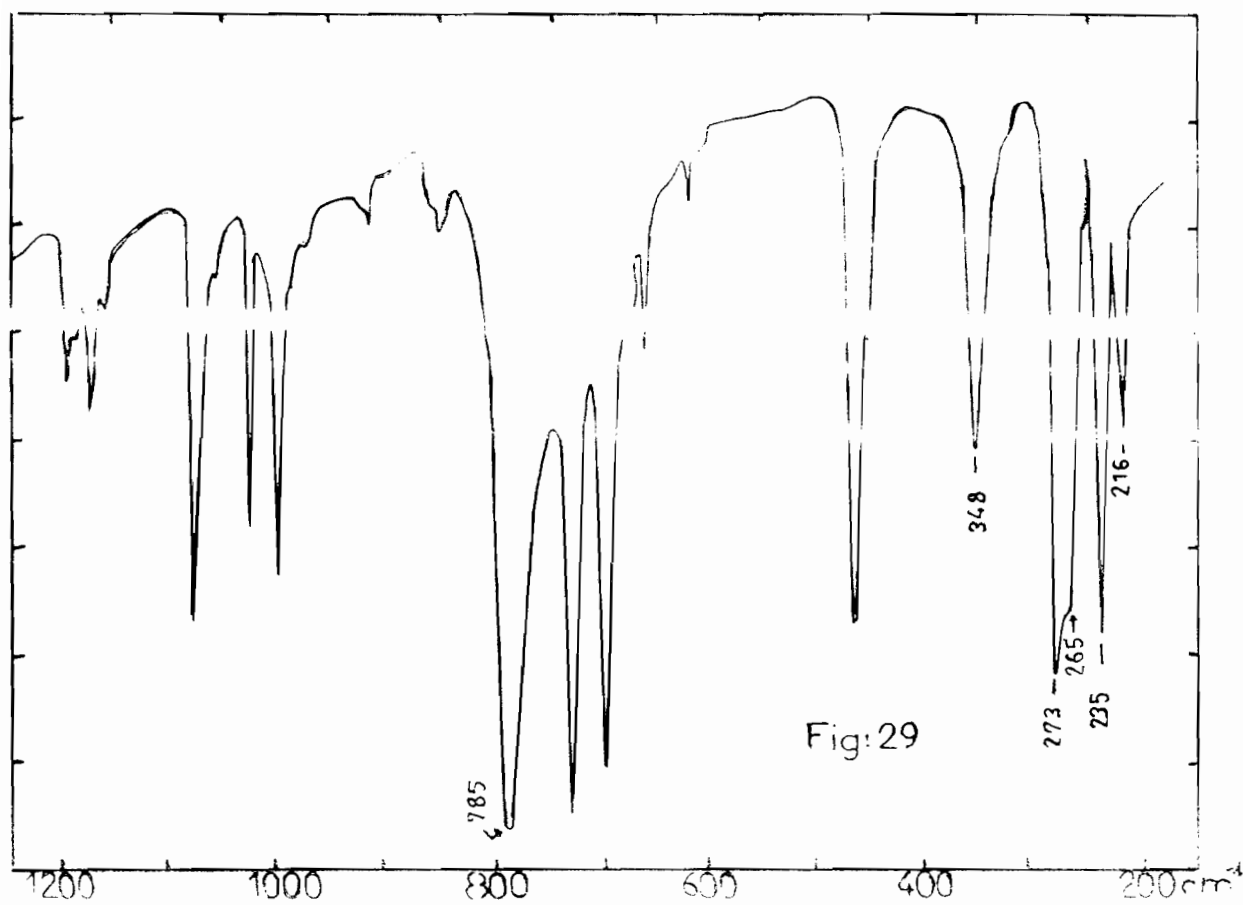
attributions	$\nabla\text{IO}_3$	$\delta\text{IO}_3$	$\nabla\text{asSnC}_3$	$\nabla\text{MX}$ (X = Cl;I)	$\nabla\text{MO}$
A	780 F 740 tF 720 F	374 F 322 f 308 f	-	229 tF 171 m	208 f
B	760ep 740 ep 720 F 693 F 670 ep	465 m 438 m 405 f 351 f	-	335 m 235 m	300 f
C	785 F	348 m	265 ep	273 F 235 F	216 f
D	790 F	340 m 310 ep	-	300 F 230 m	
E	760 ep 740 ep 720 F 690 F 670 ep	465 m 438 m 405 f 397 f 351 m	-	335 m 235 m	300 m

tF = très forte  
F = Forte

m = moyenne  
f = faible  
ep = épaulement







$\text{IO}_3\text{TEN}\cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$

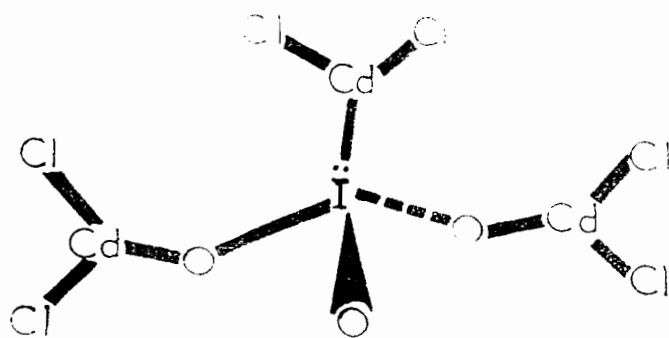


schéma N° 28

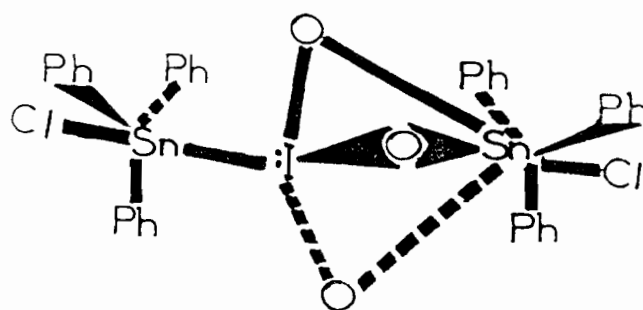


schéma N° 29

GILLESPIE ). LAHLOU ( 38 ) avait obtenu une structure contenant un séléniate tri-O-chélatant et Se donneur dans  $\text{SeO}_3(\text{SnPh}_3)_2$ .

### VII-3°/ $\text{HgCl}_2 \cdot \text{IO}_3\text{TEN}$ et $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{IO}_3\text{TEN}$

Sur la figure 30 nous avons reporté le spectre de  $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Le faible éclatement de  $\nu_3$  sur les deux spectres comparé à celui observé dans le cas du Cadmium permet de conclure à un iodate de symétrie  $C_{3v}$  :  $\nu_{\text{HgCl}_2}$ ,  $\nu_{\text{HgO}}$  et  $\nu_{\text{Hgl}}$  apparaissent respectivement à 355, 300 et 235  $\text{cm}^{-1}$ . La présence de  $\nu_{\text{Hgl}}$  nous permet de proposer dans le cas du complexe 1-1 une structure discrète contenant un anion monodentate et I donneur ( schéma N°30a ). Pour le complexe 1-2 la seule structure possible est celle dans laquelle l'anion est tétradentate ( I donneur et tri-O-chélatant ) (schéma N°30b )

### VII-4°/ $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{IO}_3\text{TEN}$

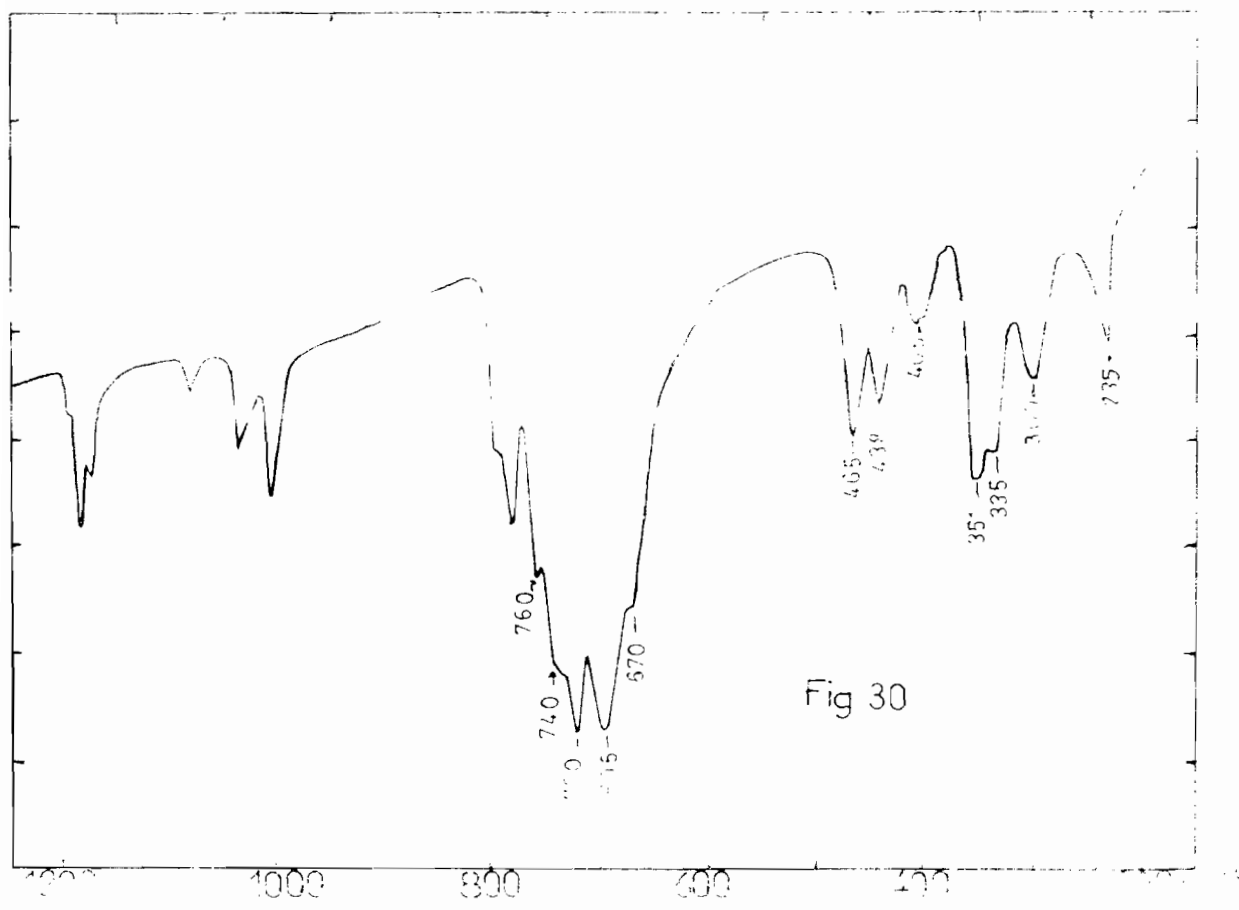
Sur la figure 31 est reporté le spectre de ce complexe. Le non éclatement de  $\nu_3$  et la présence de  $\nu_2$  et  $\nu_4$  à 340 et 310  $\text{cm}^{-1}$  permet de conclure à un iodate  $C_{3v}$ . La finesse de la bande à 300  $\text{cm}^{-1}$  due à  $\nu_{\text{asSnCl}_4}$  permet de conclure à une symétrie  $D_{4h}$ .  $\nu_{\text{SnI}}$  est localisée sous forme d'une bande moyenne à 230  $\text{cm}^{-1}$ . La structure proposée est discrète , l'environnement de l'étain étant octaédrique avec un anion monodentate et I donneur (schéma N°31 ).

## CONCLUSION

L'iodate ne donne que des complexes à structure discrète. Son comportement tétradentate (tri-O-chélatant et I donneur ) a été établi pour la première fois dans ce travail. Les complexes de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  rencontrés dans la littérature ne contiennent que des atomes d'étain pentacoordonnés. Nous avons mis en évidence dans ce travail l'existence pour la première fois de complexes dont l'environnement de Sn est heptagonal. Notons cependant la tendance de l'iodate dans les complexes étudiés à être I donneur ; ceci nous permet de conclure que l'iodate a un potentiel donneur << soft >> important. Ceci explique peut être l'absence de complexes avec les éléments de la première série de transition vu leur taille.

VIII°/ COMPLEXES ET COMPOSES PHOSPHITO  
ET  
HYDROGENOPHOSPHATO

VIII-A° COMPLEXES ET COMPOSES PHOSPHITO



$\text{IO}_3\text{TEN } 2\text{HgCl}_2$

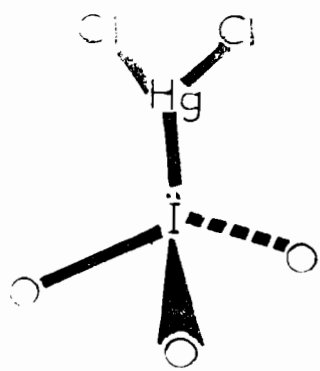


schéma N° 30a

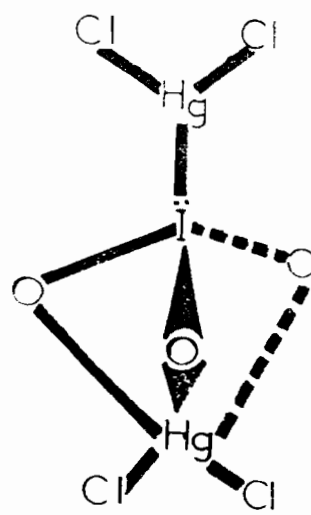


schéma N° 30b

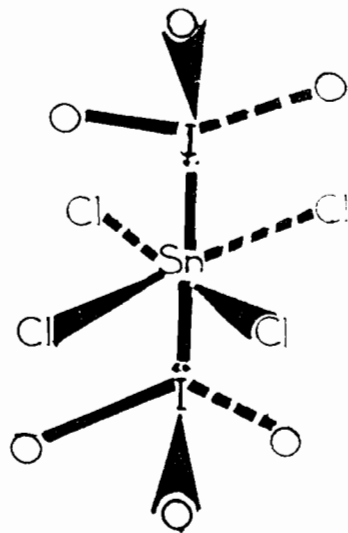
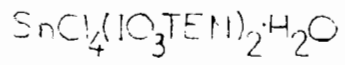
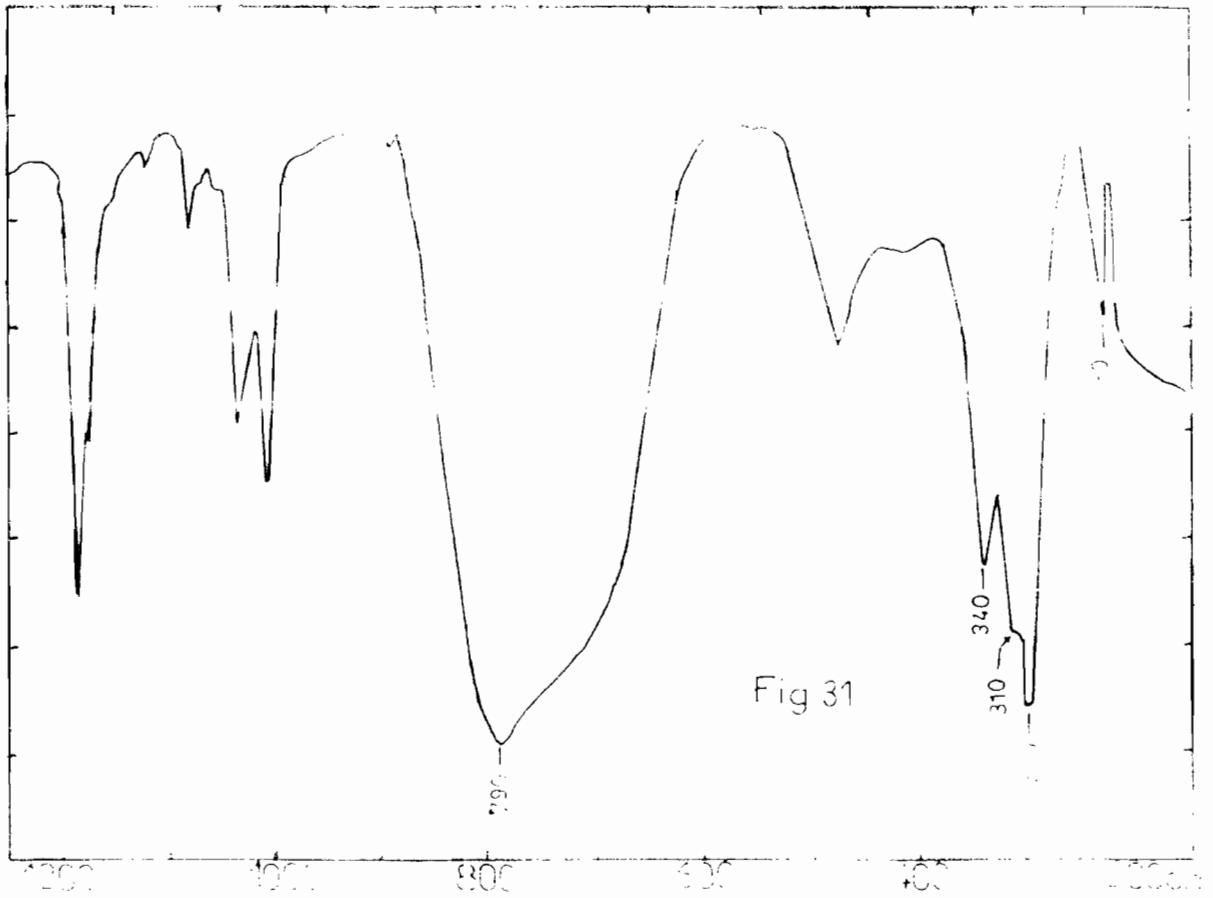


schéma N<sup>o</sup> 31

Les spectres des phosphites  $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaHPO}_3$  et  $\text{PbHPO}_3$  ont été étudiés par CORBRIDGE et LOW ( 60 ). Ils ont montré que VPH apparaît sous forme d'une bande faible ou intense entre 2430 et 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci a été confirmé par BELLAMY et coll. ( 61 ); ( 62 ).

Une étude détaillée sur l'anion  $\text{HPO}_3^{2-}$  a été réalisée par TSUBOI ( 63 ).

Dans notre laboratoire GUEYE ( 47 ) a initié l'étude spectroscopique de cet anion en utilisant comme cation antagoniste l'ion tétraméthylammonium. Elle a pu obtenir des complexes tels que:

$\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot n\text{MX}_2$  (  $n = 2;3$  ;  $M = \text{Cd}; \text{Zn}; \text{Co}; \text{Cu}$  ;  $X = \text{Cl}; \text{Br}$  );

$\text{HPO}_3\text{TMN} \cdot \text{SnMe}_3$ ;  $\text{SnPh}_2 \cdot \text{HPO}_3$  et  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ . Nous avons repris

ce travail en utilisant comme cation antagoniste les ions tétraméthylammonium et le tétraéthylammonium dans le but d'obtenir de nouveaux complexes et de voir le rôle que peut jouer le cation dans le comportement de l'anion  $\text{HPO}_3^{2-}$ .

Dans cette étude les attributions des bandes de vibration de l'anion seront basées sur celles de TSUBOI ( 63 ) et de GUEYE ( 47 ). Les attributions des bandes de vibrations des complexes phosphito sont reportées sur le tableau VIII-A.

#### VIII-A-1°/ $\text{HPO}_3(\text{NR}_4)_2 \cdot 4\text{CdX}_2$ ( $R = \text{Me}; \text{Et}$ ; $X = \text{Cl}; \text{Br}$ ; $n = 3;4$ )

Sur la figure 32 est reporté le spectre de  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 4\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La bande intense à 203  $\text{cm}^{-1}$  est due à  $\text{VCdCl}_2$ .  $\text{VCdO}$  apparaît à 264  $\text{cm}^{-1}$ .

Deux structures sont possibles:

a°/ Une structure dans laquelle l'anion est tétradentate chaque oxygène étant lié à deux molécules de  $\text{CdCl}_2$  ( schéma N°32a ).

b°/ Une structure dans laquelle l'anion est tri-O-chélatant et tri-unidentate ( schéma N°32b ).

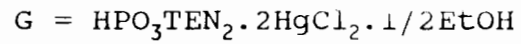
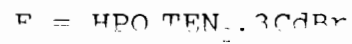
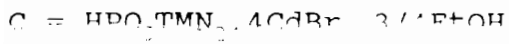
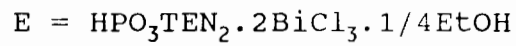
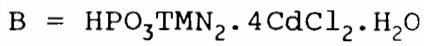
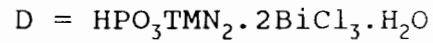
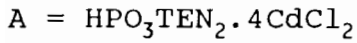
Dans le cas du complexe 1-3 on a une structure discrète avec un phosphite tri-unidentate.

#### VIII-A-2°/ $\text{HPO}_3(\text{NR}_4)_2 \cdot 2\text{MCl}_n$ ( $R = \text{Me}; \text{Et}$ ; $n = 2;3$ ; $M = \text{Hg}; \text{Bi}$ )

Sur la figure 33 nous avons reporté le spectre de  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 2\text{BiCl}_3$ . La bande intense à 245  $\text{cm}^{-1}$  est due à  $\text{VasBiCl}_3$  et celle qui apparaît à 340  $\text{cm}^{-1}$  sous forme d'épaulement est due à  $\text{VBIO}$ . La structure proposée est



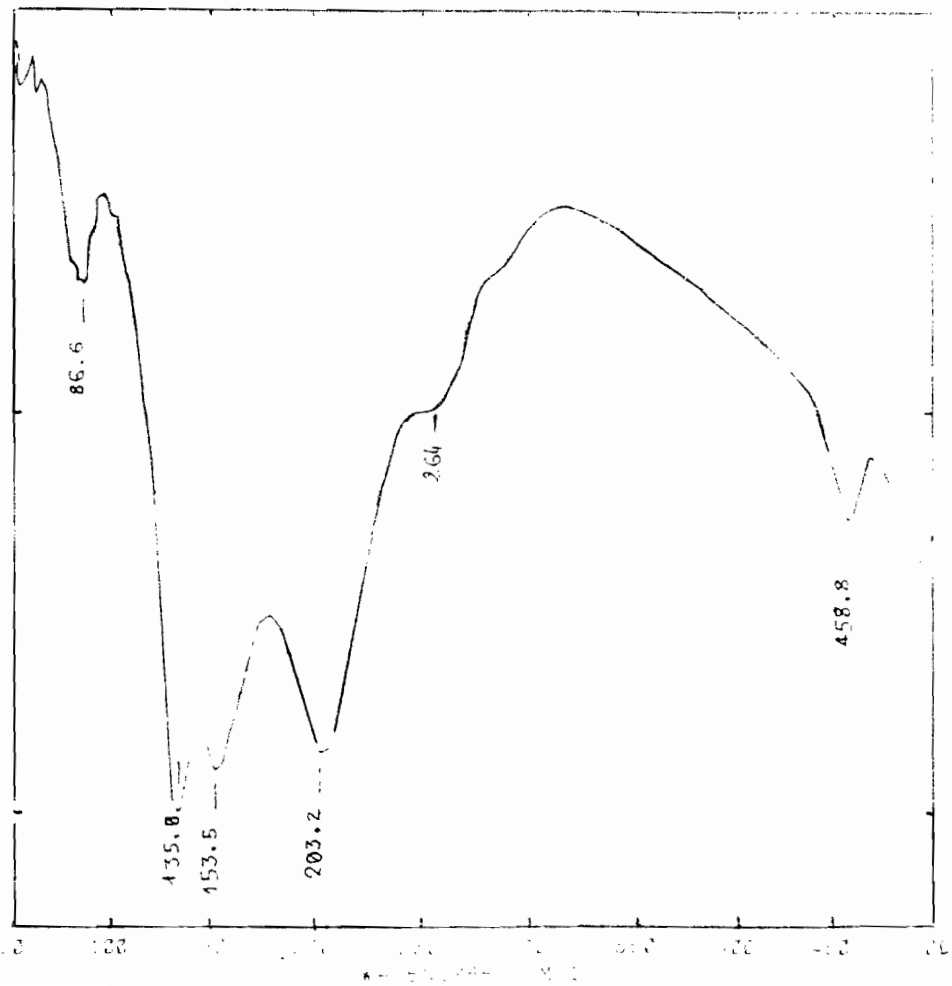
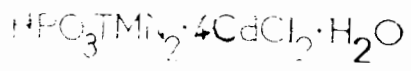
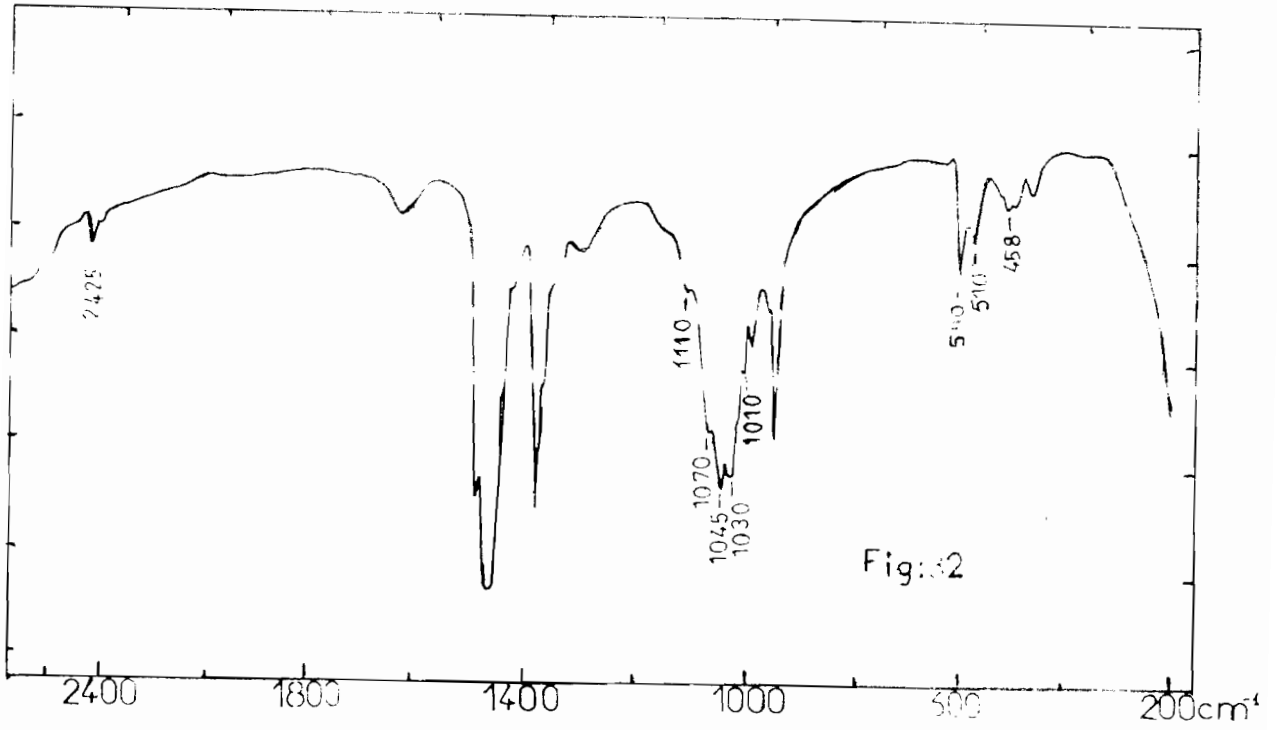
**Tableau VIII-A**

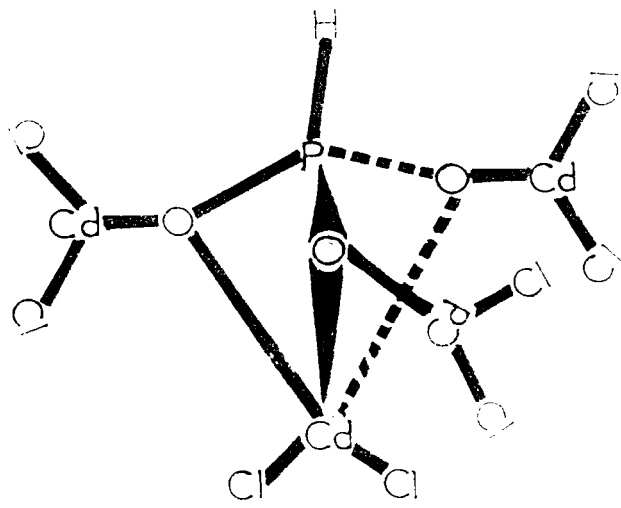
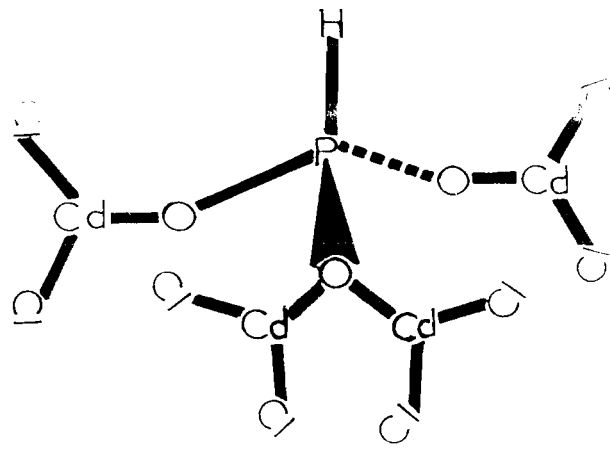


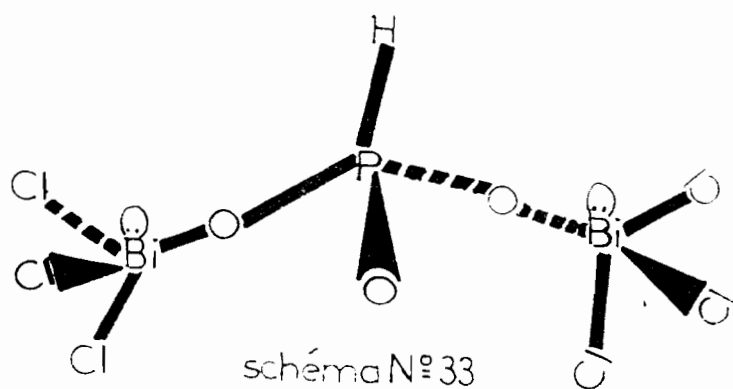
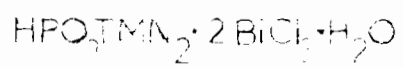
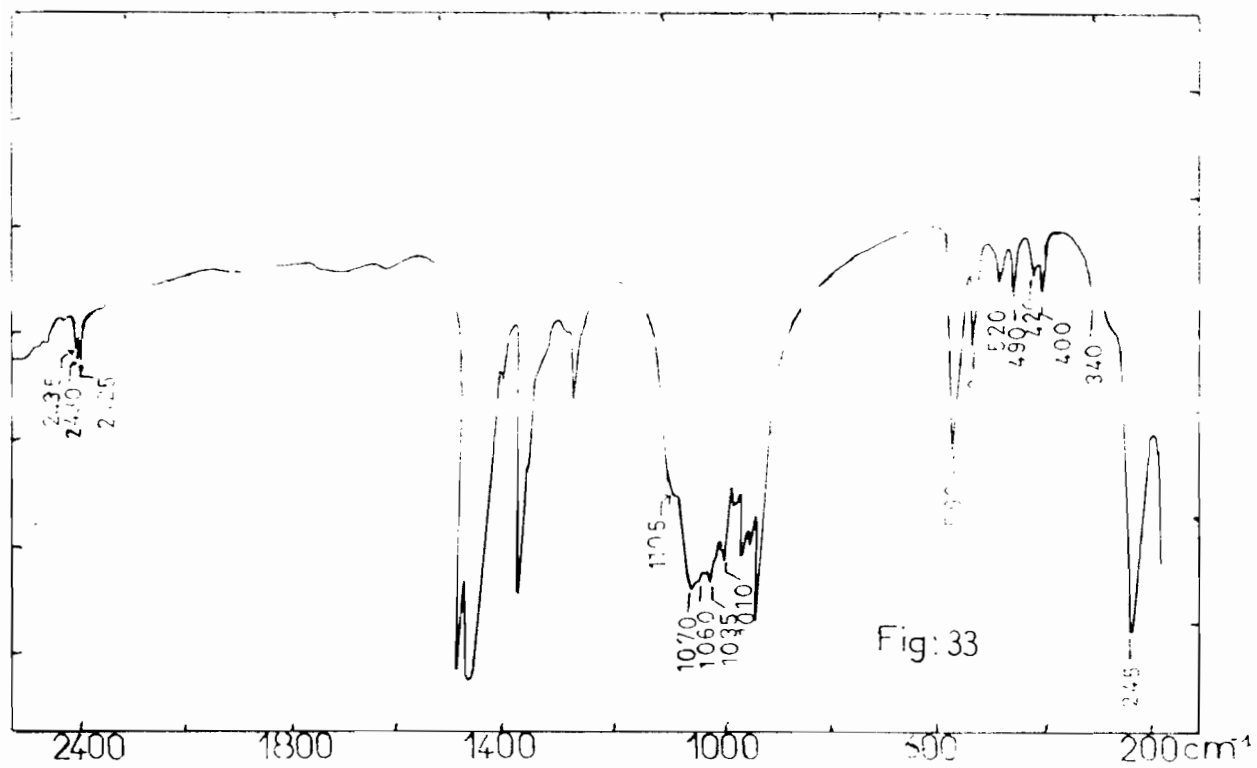
attributions	VPH	VPO <sub>3</sub>	δPH	δPO <sub>3</sub>	VMX	VMO
A	2400 F	1068 tF	1020 m	610 F 520 m	220 tF	258 m
B	2425 f	1110 ep 1070 ep 1045 m 1030 m	1010 ep	590 f 510 f 458 f	203 F	264 ep
C	2415 m 2400 m	1095 f 1075 F 1055 F 1030 m 1025 ep	1010 f	590 m 510 f 458 f	187 m	272 F
D	2435 f 2430 f 2425 f	1105 ep 1070 F 1060 ep 1035 f	1010 f	590F 420f 560m 400f 520 f 490 f	245 F	340 ep
E	2435 f 2430 f 2425 f	1075 m 1035 f	1012f	590 m 560 f 520 f	240	330 f
F	2418 f 2400 f	1095 ep 1070 F 1050 ep 1035 m 1030 ep	1010 f	590 515 458 f	179	272 m
G	2409 F	1140 tF 1072 F	970 tF	605 tF 475 F	330 F	270 m

tF = très forte  
F = Forte

m = moyenne  
f = faible  
ep = épaulement







discrète avec un anion bidentate. L'environnement autour de Bi est bipyramidal trigonal (schéma N°33). La stoechiométrie, comparée à celle du complexe précédant, est sûrement liée à la taille de l'acide. La structure discrète avec un anion bichélatant ne peut être exclue.

### VIII-A-3\*/ $\text{HPO}_3(\text{SnMe}_3)_2 \cdot 3/4\text{TENCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 24 nous avons reporté le spectre de ce composé ainsi que les attributions. La présence de la bande à  $545 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\text{VasSnC}_3$  et l'absence vers  $515 \text{ cm}^{-1}$  de la bande due à  $\text{VsSnC}_3$  nous permettent de conclure à un squelette  $\text{SnC}_3$  de symétrie  $D_{3h}$ .  $\text{VSnO}$  apparaît à  $270 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande intense. La structure proposée est de type couche infinie avec un anion tétradentate (schéma N°34). Ce type de structure a été déjà décrit par LAHLOU et DIOP (19) dans  $(\text{SnPh}_3)_2 \cdot \text{HPO}_3$ .

### CONCLUSION

Dans ce travail on a pu montrer la nature polydentate de l'anion  $\text{HPO}_3^{2-}$ . Il semble important de noter le comportement particulier possible de  $\text{HPO}_3^{2-}$  (tri-O-chélatant et poly-unidentate) dans les complexes 1-4 du Cadmium.

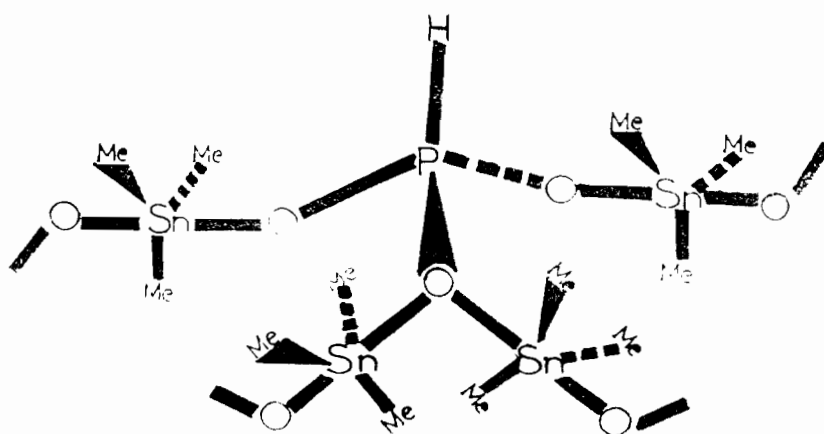
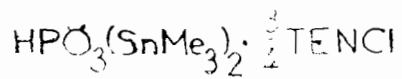
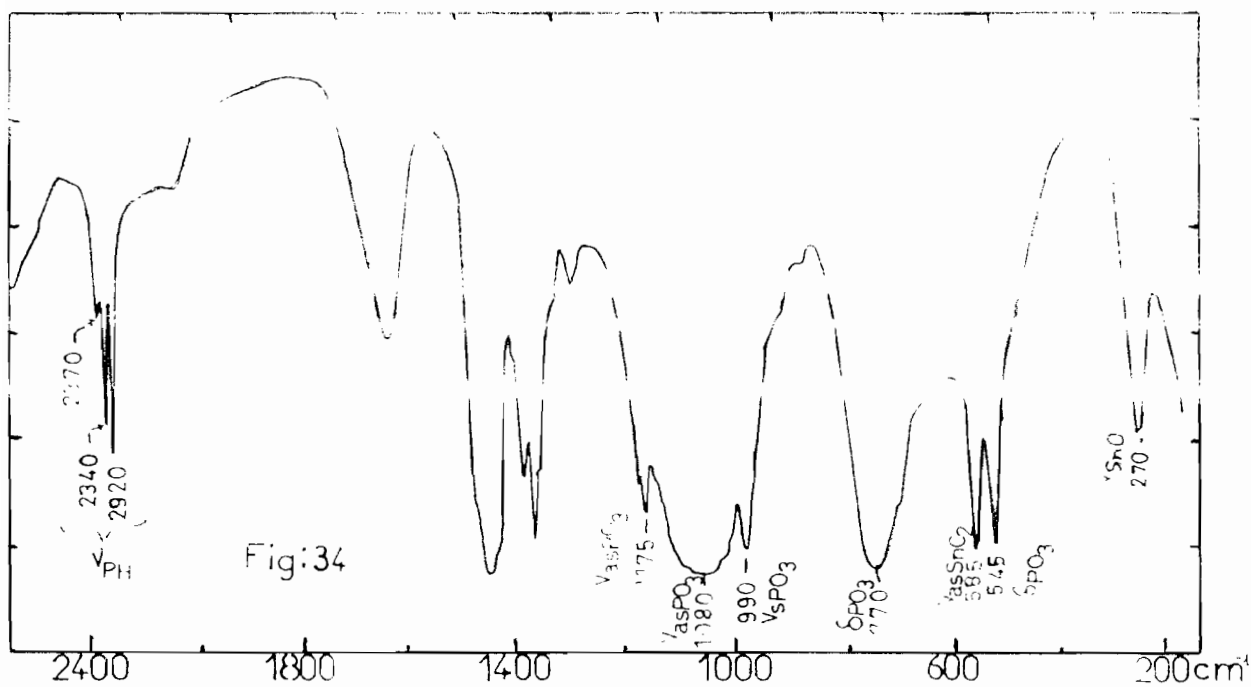


schéma N°34

VIII-B°/ COMPLEXES HYDROGENOPHOSPHATO

SIEBERT ( 64 ) et LINCOLN ( 69 ) ont pu isoler respectivement les complexes  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4.\text{OH}_2.\text{HPO}_4).\text{ClO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4.\text{OH}_2.\text{HPO}_4).\text{I}$  dans lesquels  $\text{HPO}_4^{2-}$  est monodentate . JONES et coll. ( 65 ); ( 66 ) ont déterminé les structures aux rayons X de  $\text{CaHPO}_4$  ,  $\text{CaHPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  alors que BERNDT et LAMBERT ( 68 ) ont déterminé celle de  $\text{SnHPO}_4$  ; PETROV et coll ( 67 ) ont fait l'étude infrarouge de  $\text{CaHPO}_4$  et de  $\text{CaDPO}_4$  entre  $4000--200\text{ cm}^{-1}$  . Ils ont montré que les anions  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont associés en dimère (cas de  $\text{SnHPO}_4$  et  $\text{CaHPO}_4$ ) ou en chaîne infinie ( cas de  $\text{CaHPO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  ) par des liaisons hydrogène fortes . Dans notre laboratoire SARR ( 46 ) et DIASSE ( 54 ) ont initié l'étude spectroscopique de cet anion en utilisant comme cation antagoniste le tétraméthylammonium. Ils ont pu ainsi obtenir des complexes et dérivés comme  $\text{HPO}_4\text{TMN}_2.2\text{MX}_2$  ( M = Cd ; Co X = Cl ; Br ) ;  $\text{SnBu}_2.\text{HPO}_4.1/2\text{TMNCl}.1/4\text{EtOH}$  ,  $\text{SnBu}_3\text{HPO}_4\text{TMN}.1/2\text{H}_2\text{O}.1/2\text{EtOH}.1/2\text{TMNCl}$ . Il ont pu confirmer la nature polydentate de l'anion  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Dans ce travail les nouveaux composés hydrogène- phosphato ont été obtenus par oxydation de l'anion  $\text{HPO}_3^{2-}$  en  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

#### VIII-B-1\*/ $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SnX}_4$ ( X = Cl ; Br )

Sur les figures 35a et 35b nous avons reporté les spectres de  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SnCl}_4.\text{EtOH}$  et de  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SnBr}_4.3/2\text{EtOH}$  et les attributions sur le tableau VIII-B. Les bandes fines et intenses de type Eu à  $300$  et  $209\text{ cm}^{-1}$  dues respectivement à  $\nu_{\text{as}}\text{SnCl}_4$  et  $\nu_{\text{as}}\text{SnBr}_4$  nous permettent de conclure à un  $\text{SnX}_4$  de symétrie  $\text{D}_{4h}$ .  $\nu_{\text{SnO}}$  apparaît sur le spectre du complexe bromé à  $289\text{ cm}^{-1}$  sous forme d'épaulement. Deux structures sont proposées:

a°/ Une structure à couche infinie avec un anion tétra-unidentate ( schéma N°35a ).

b°/ Une structure tridimensionnelle avec un anion tétra-unidentate le groupement hydroxyl restant libre ( schéma N°35b ).

On ne peut cependant pas exclure des interactions de type liaison hydrogène entre les hydrogénophosphates.

#### VIII-B-2°/ $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SbCl}_3.2\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 36 nous avons reporté le spectre de  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2.2\text{SbCl}_3.2\text{H}_2\text{O}$  et les attributions sur le tableau VIII-B.



**TABLEAU VIII-B**

A =  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

B =  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2\text{SnCl}_4 \cdot \text{EtOH}$

C =  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 2\text{SnBr}_4 \cdot 3/2\text{EtOH}$

attributions	$\nu\text{PO}_3$	$\nu\text{POH}$	$\delta\text{PO}_3$	$\delta\text{POH}$	$\nu\text{MX}$	$\nu\text{MO}$
A	1185 m 1170 f 1080 F 1035 m	975 m	560 m 510 f	465 f	270 F	302 m
B	1185 m 1170 f 1100 F	975 ep	595 m	395 ep	300 tF	-
C	1185 m 1095 F	975 ep	590 f	385 f	209 tF	289 ep

tF = très forte  
F = forte  
m = moyenne

f = faible  
ep = épaulement

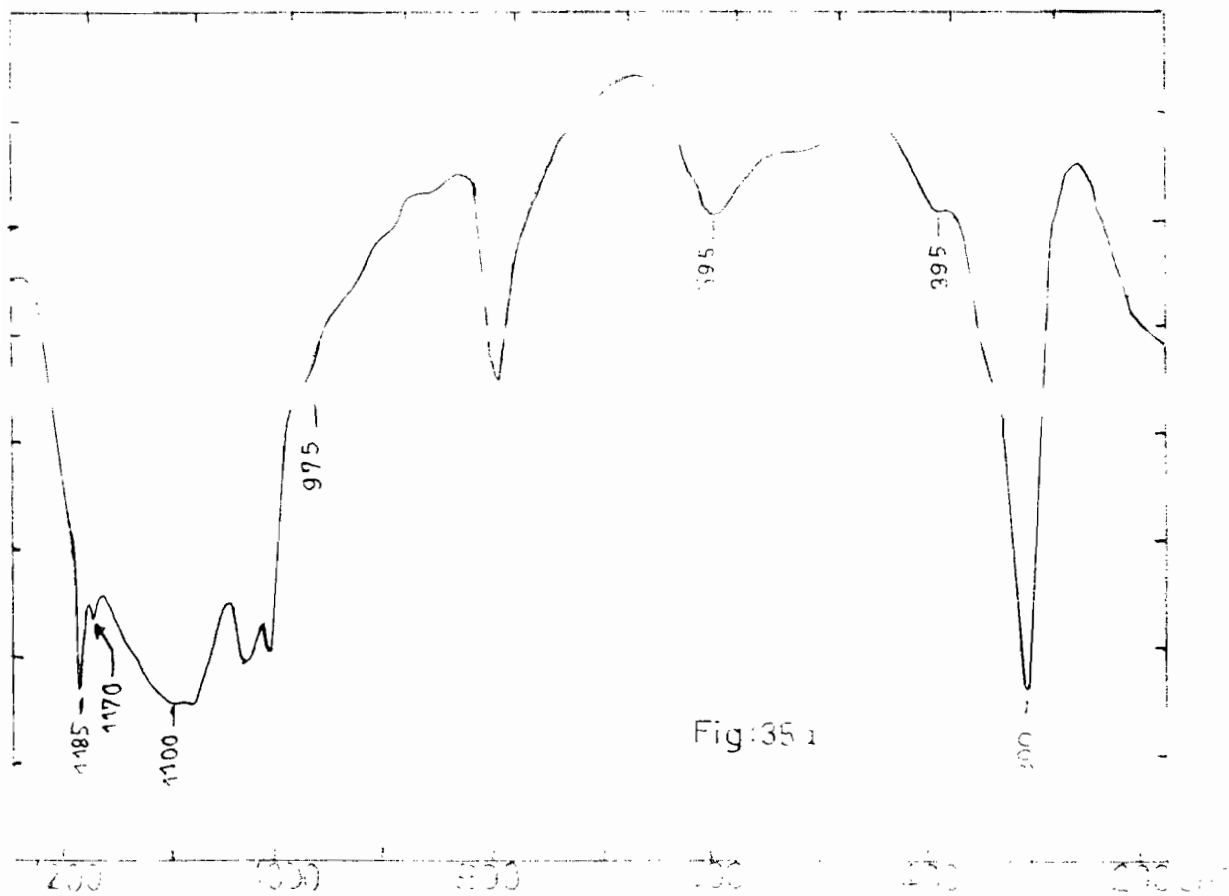


Fig:35.1

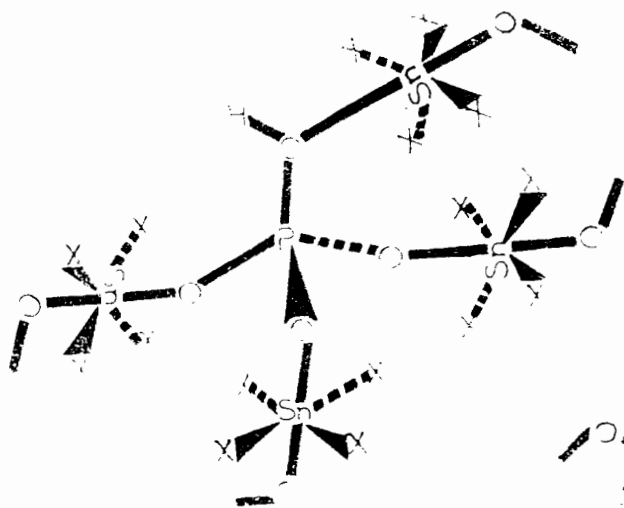
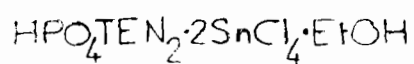


schéma N° 35b

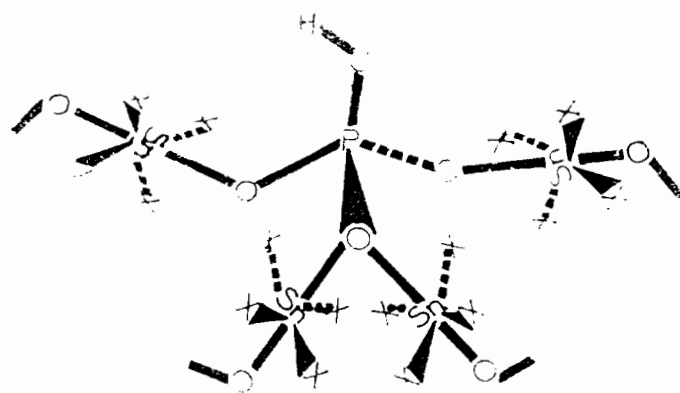


schéma N° 35a

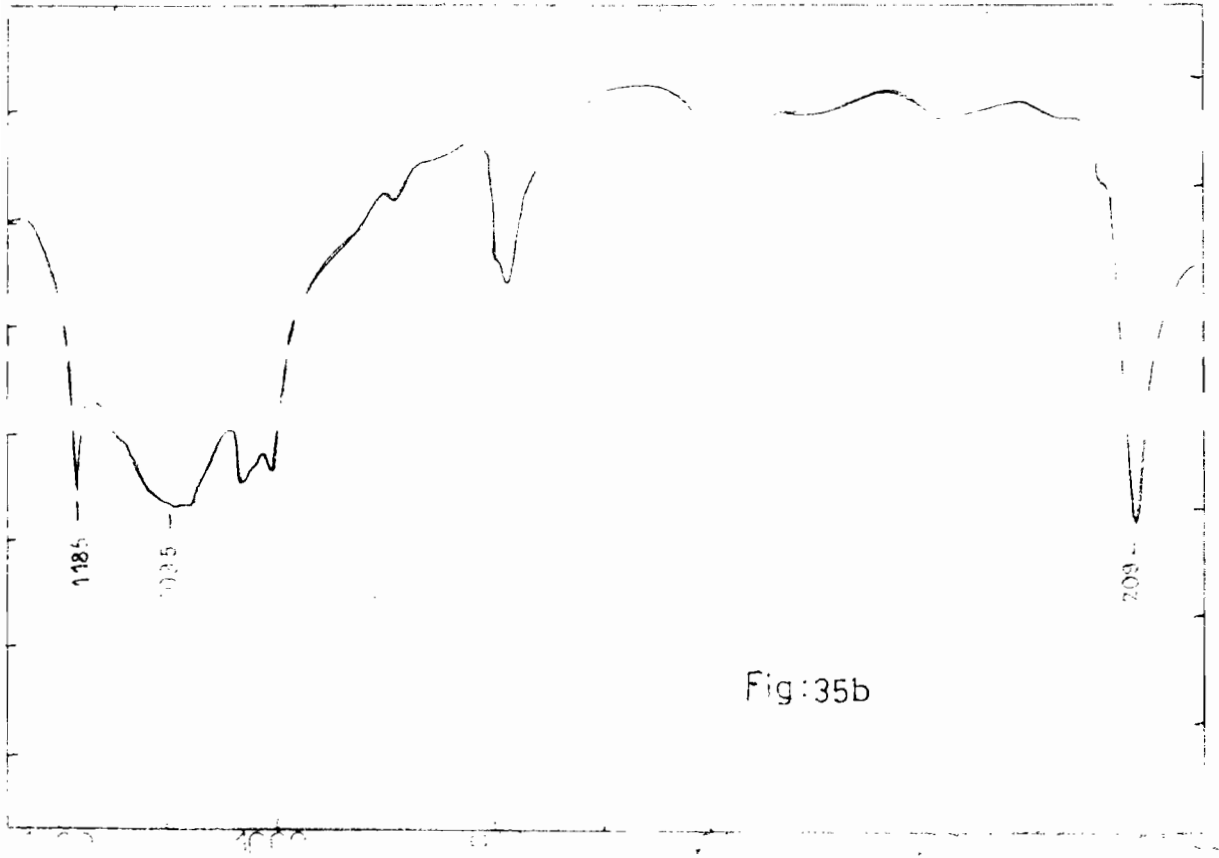
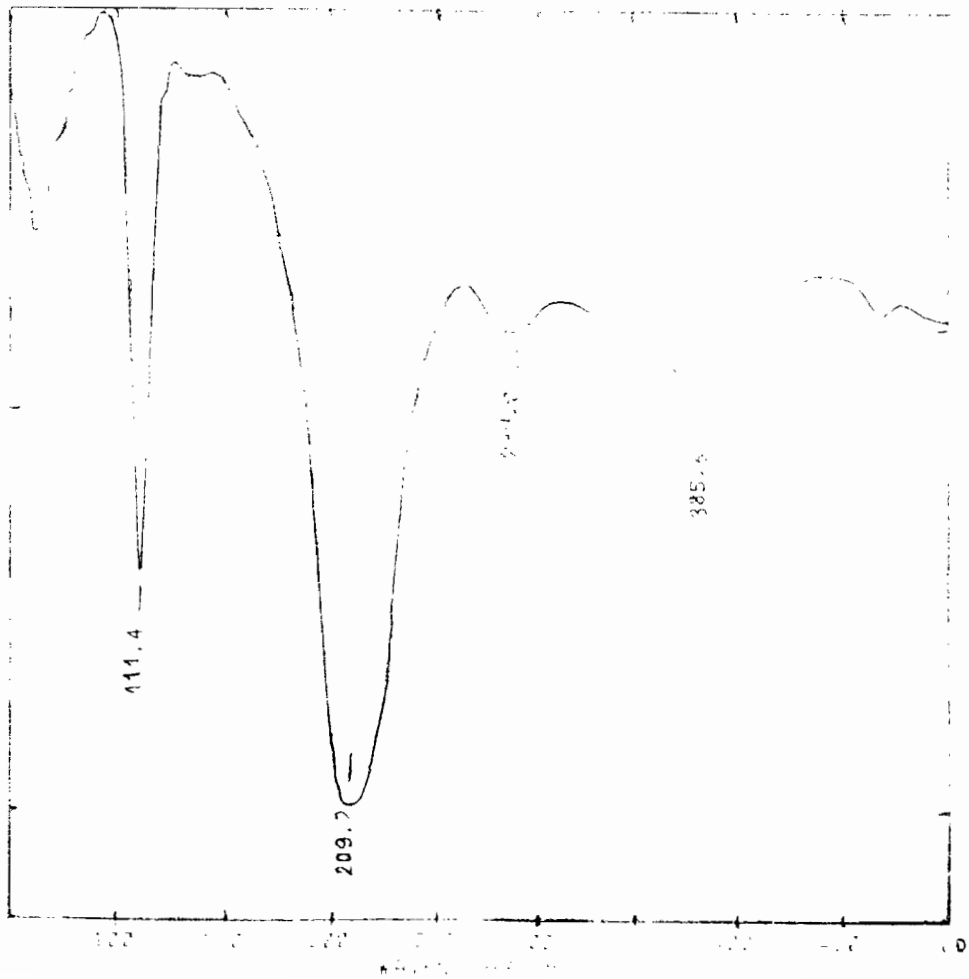


Fig:35b

$\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



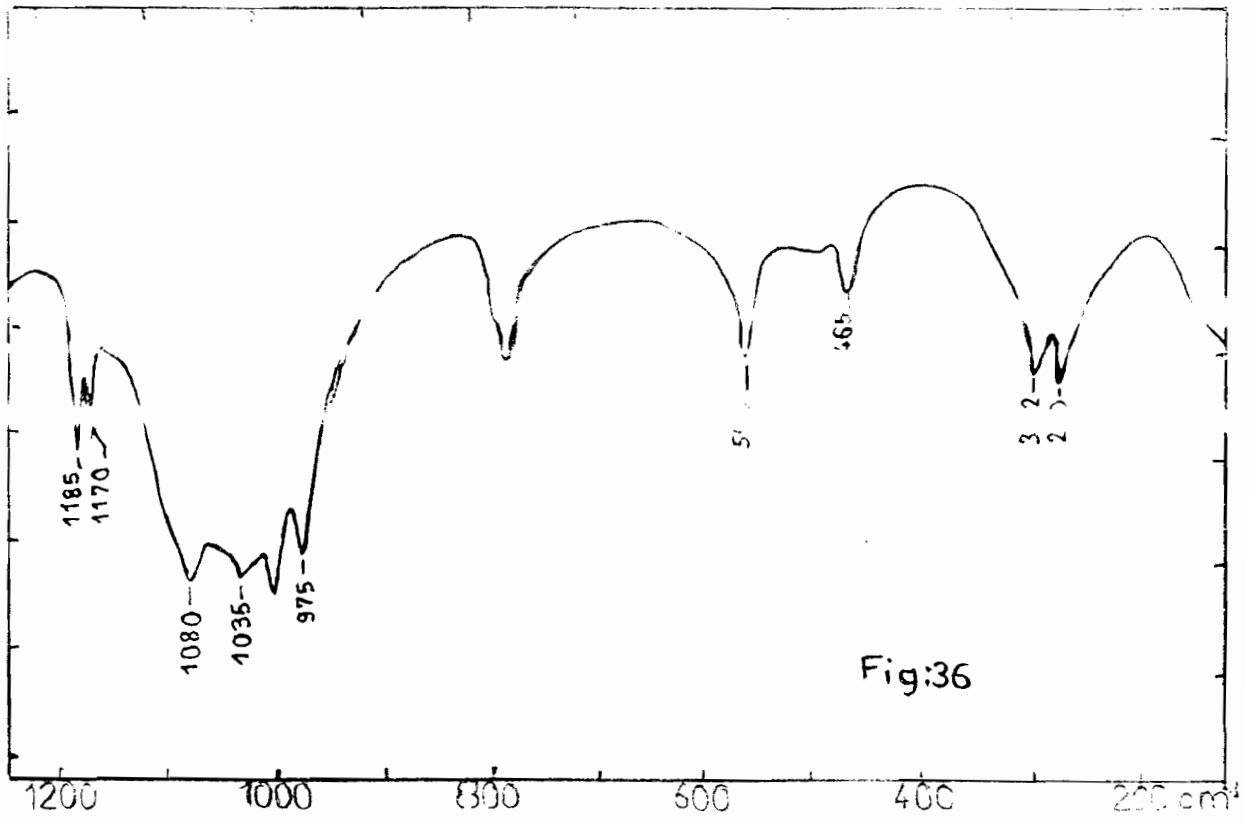
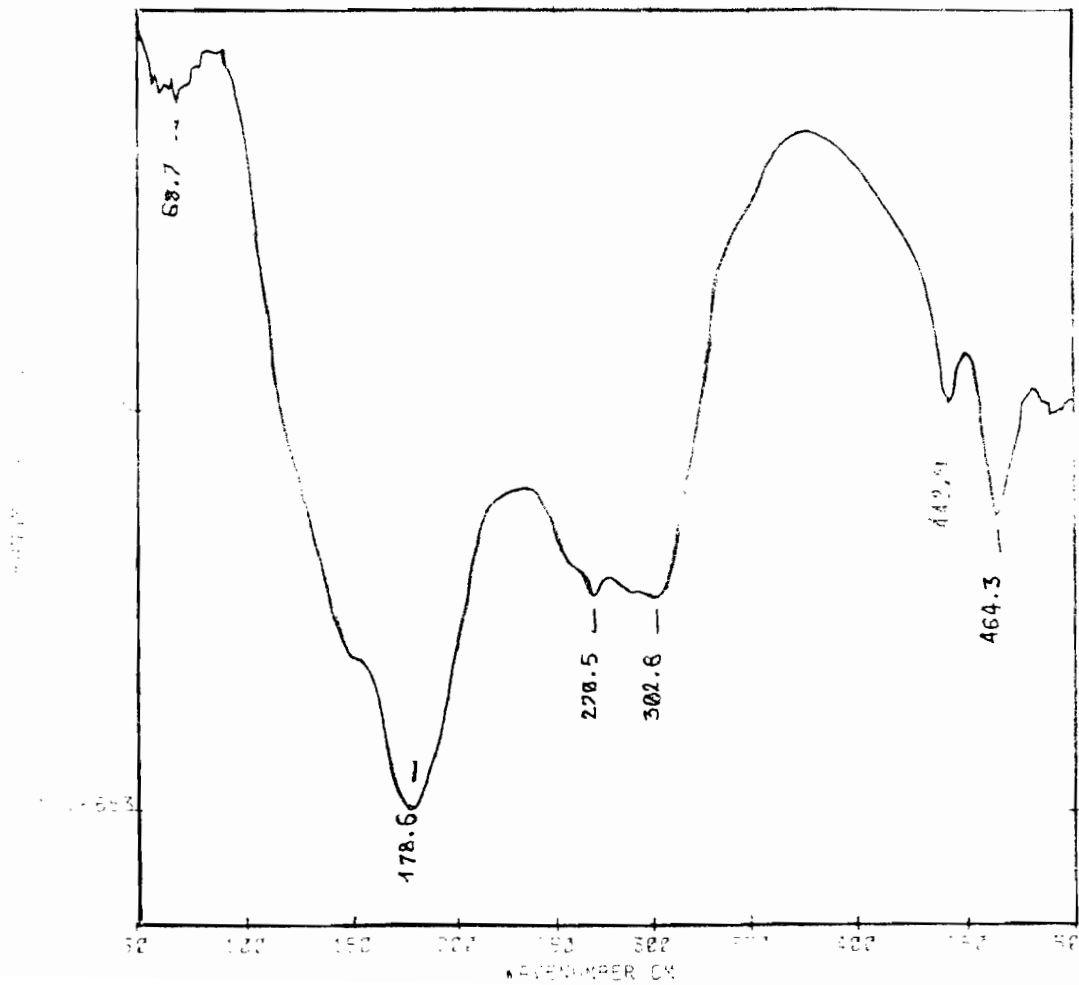
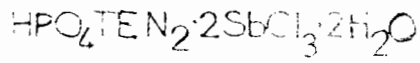


Fig:36



Dans son étude, DIASSE ( 54 ) avait isolé le complexe  $\text{HPO}_4\text{TEN}_2 \cdot 3\text{SbCl}_3$ . La bande intense à  $270 \text{ cm}^{-1}$  est due à  $\text{VasSbCl}_3$  et celle qui apparaît à  $302 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\text{VSbO}$ .

La structure proposée est discrète avec un anion bi-unidentate ( schéma 36 ). On ne peut cependant pas exclure une dimérisation de l'anion  $\text{HPO}_4^{2-}$  comme l'a déjà montré SARR ( 46 ) dans les complexes de type  $\text{HPO}_4\text{TMN}_2 \cdot 2\text{MX}_2$  (  $\text{M} = \text{Co} ; \text{Cd} \text{ X} = \text{Cl} ; \text{Br}$  ).

### CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'obtenir des complexes avec  $\text{Sn}(\text{IV})$  et de mettre en évidence le comportement polydentate de l'anion  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Notons cependant que l'oxydation sélective de  $\text{HPO}_3^{2-}$  en  $\text{HPO}_4^{2-}$  en présence des halogénures d'étain IV et d'antimoine III n'a pas été rencontrée dans le cas des complexes avec l'ion tétraméthylammonium.

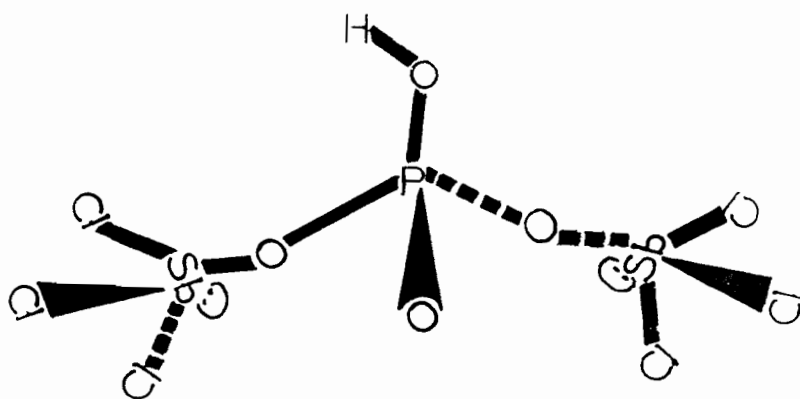


schéma N° 36

IX° COMPLEXES POLYHYDROGENOTELLURATO

Des études au rayon X ont été effectuées sur les oxydes de Tellure par plusieurs auteurs ( 70 ) ( 71 ) ( 72 ) ( 73 ). On note cependant qu'il y a peu d'études infrarouge des complexes tellurato. Les exemples qu'on peut citer sont ceux de FALCK et coll ( 74 ) sur  $\text{Cu}_3(\text{TeO}_6)$  et de SIEBERT ( 75 ) sur  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  et  $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ . WILLIAM et coll ( 76 ) ont fait l'étude au rayon X de  $\text{K}_6\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{HTeO}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

GUEYE ( 34 ) a initié dans notre laboratoire l'étude spectroscopique du sel acide  $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$  en utilisant comme cation antagoniste l'ion tétraméthylammonium. Il a pu ainsi isoler les complexes et dérivés comme:  $3\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot \text{TMN}_2$ ;  $\text{SnR}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ ;  $(\text{SnBU}_3)_2 \cdot \text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 2\text{EtOH}$ .

Nous avons repris ce travail en utilisant comme cation antagoniste l'ion tétraéthylammonium dans le but d'obtenir d'autres complexes. Les attributions des bandes de vibrations du sel acide sont basées sur celles de GUEYE ( 34 ) et celles reportées pour  $\text{Li}_6\text{TeO}_6$  ( 74 ) ; ( 23 ).

### IX-1°/ $\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot \text{TEN}_2 \cdot n\text{HgX}_2$ ( X = Br; Cl ; n = 3 ; 8 )

Sur la figure 37a et 37b nous avons reporté les spectres infrarouge de  $\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot \text{TEN}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$  et de  $\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot \text{TEN}_2 \cdot 8\text{HgBr}_2$  respectivement et les attributions sur le tableau IX. Sur le spectre du complexe 1-3, on note deux bandes dues à  $\nu\text{HgO}$  et  $\nu\text{HgBr}_2$  à 191 et 179  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

Sur le spectre du complexe 1-8  $\nu\text{HgBr}_2$  apparaît à 239  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu\text{HgO}$  à 272  $\text{cm}^{-1}$ . La structure proposée pour le complexe 1-3 est discrète avec un anion trichélatant ( schéma N°37a ).

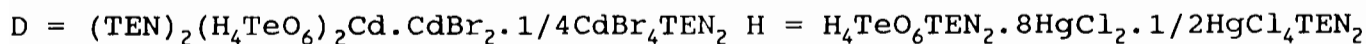
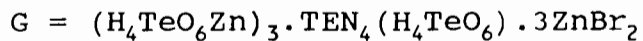
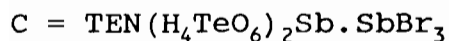
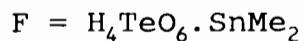
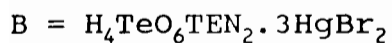
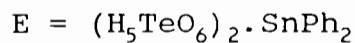
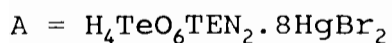
Dans le cas du complexe 1-8, la structure est discrète avec un anion octadentate, les deux oxygènes chargés étant liés chacun, à deux molécules de  $\text{HgBr}_2$  ( schéma N°37b ). L'environnement du métal est trigonal.

### IX-2°/ $(\text{TEN})_m(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2 \cdot \text{M} \cdot \text{MX}_n$ ( m = 1;2 n = 2;3 X = Br M = Sb;Cd )

Sur la figure 38 nous avons reporté le spectre du complexe  $\text{TEN}_2(\text{H}_4\text{TeO}_6)_2 \cdot \text{Cd} \cdot \text{CdBr}_2$  et les attributions sur le tableau IX. La bande intense à 181  $\text{cm}^{-1}$  est due à  $\nu\text{aSbBr}_3$ , la bande due à  $\nu\text{SbO}$  est sûrement noyée dans les vibrations de déformation de l'anion. Deux types de structures peuvent être proposées.

a°/ Une structure discrète et monomère avec un anion tridentate ( 38a )

**Tableau IX**



attributions	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$	$v_5$	$v_{asSnC_2}$	$v_{sSnC_2}$	VMX	VMO
A	685 F	520ep	-	468f	340ep	-	-	239F	272f
B	670 m	515ep	-	465f	331m	-	-	179F	191F
C	670 F	530ep	-	445m	324m	-	-	181F	-
D	700ep	575ep	-	425ep	335f	-	-	178tF	202f
E	680ep	550m	580m	485f	335ep	305f	280m	-	235f
F	735ep	-	605tF	455F	335m	-	520f	-	-
G	690F	520f	-	468f	375f	-	-	206F	-
H	690 F	520m	590ep	460ep	-	-	-	340F	250f

tF = très forte

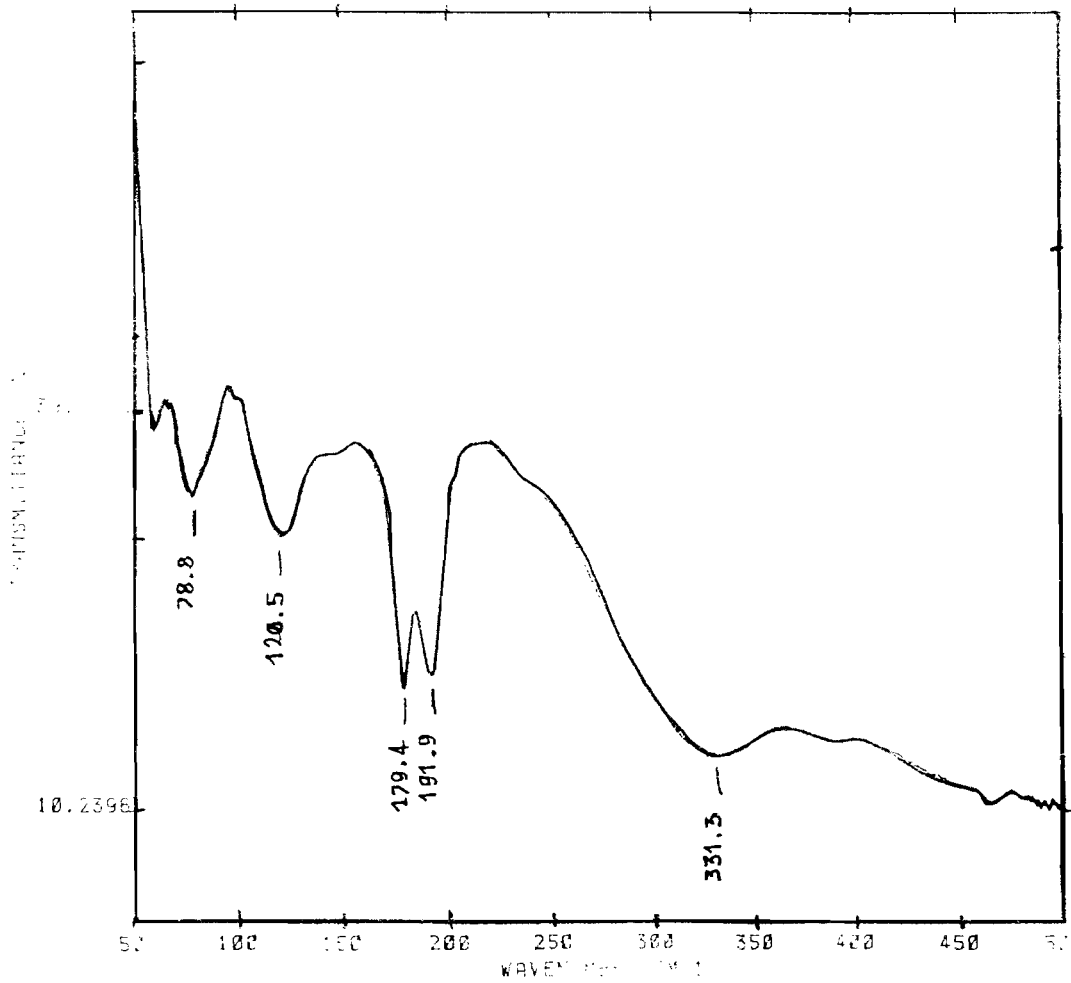
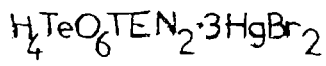
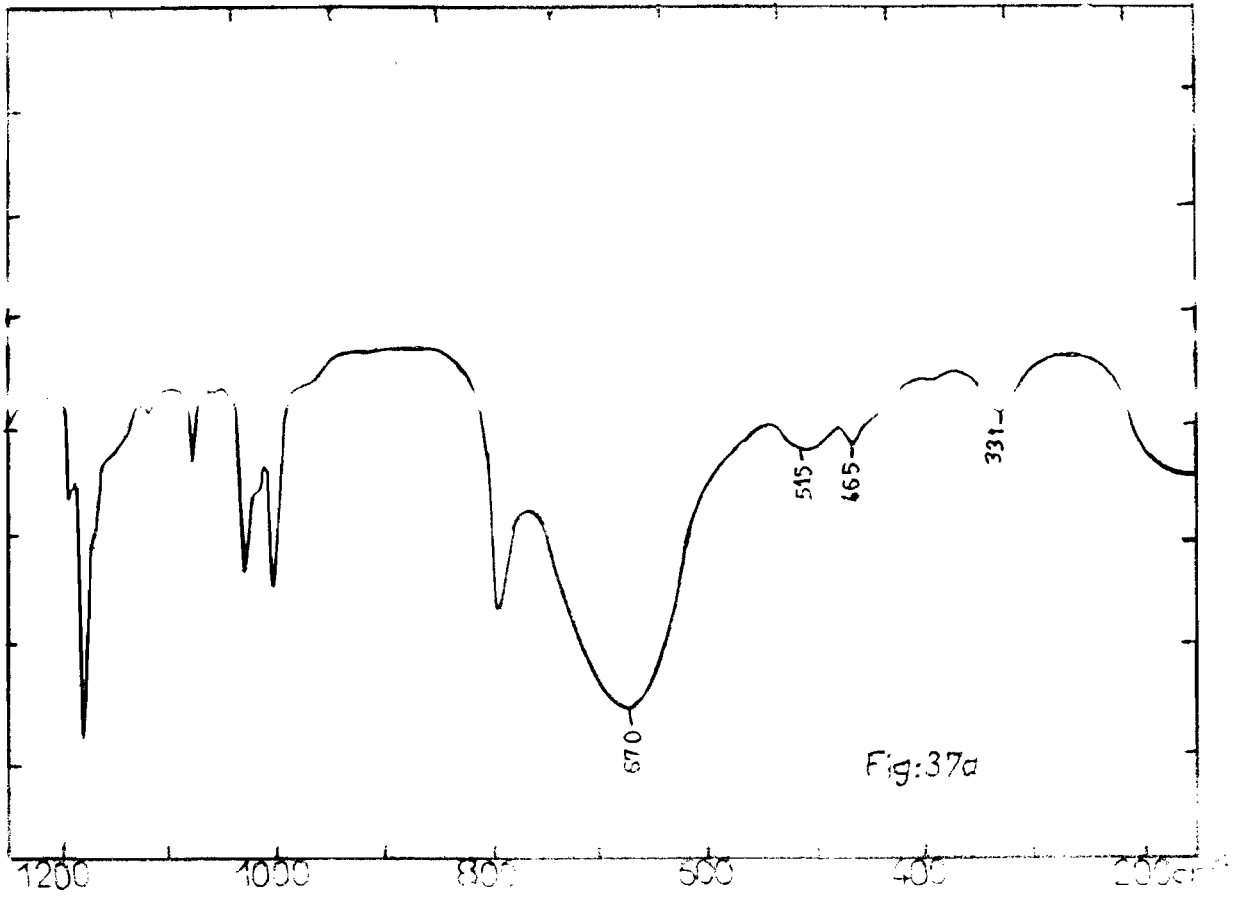
m = moyenne

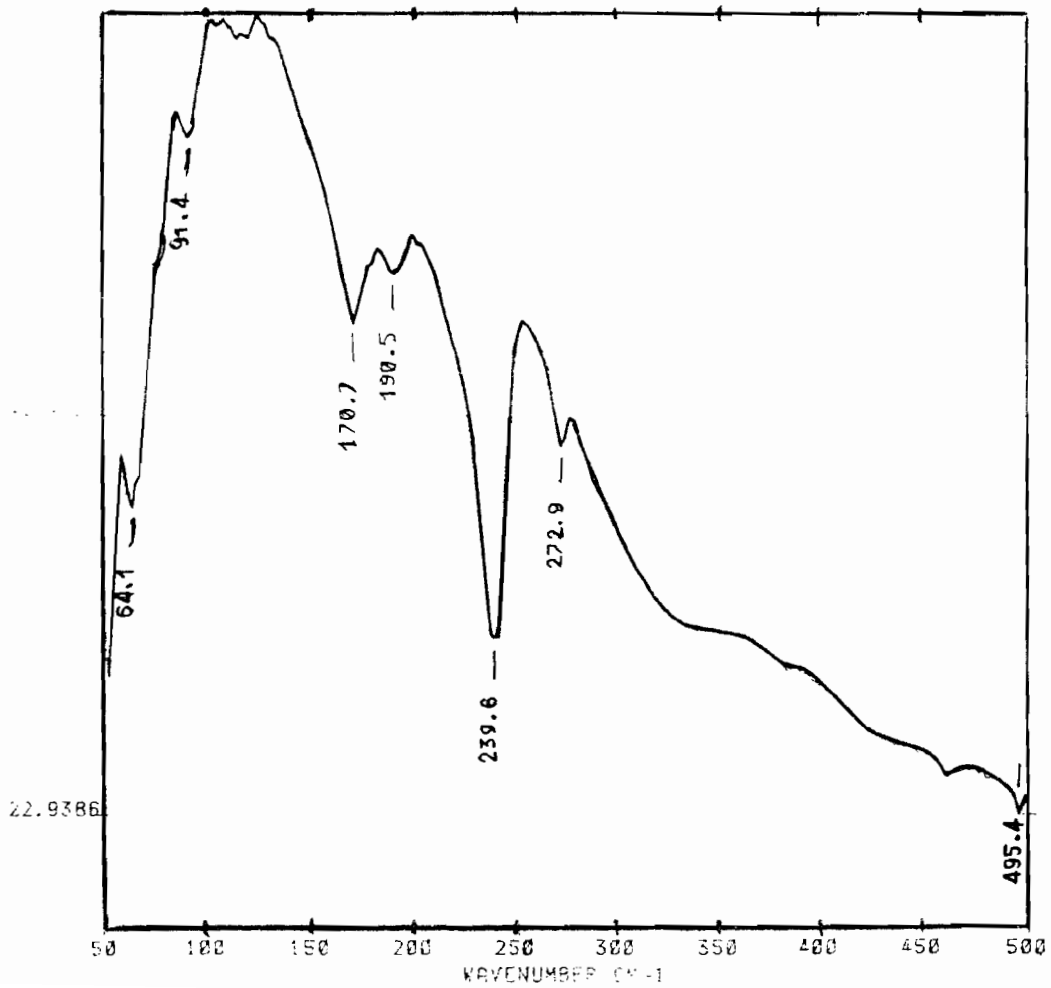
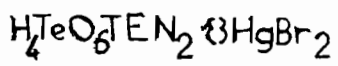
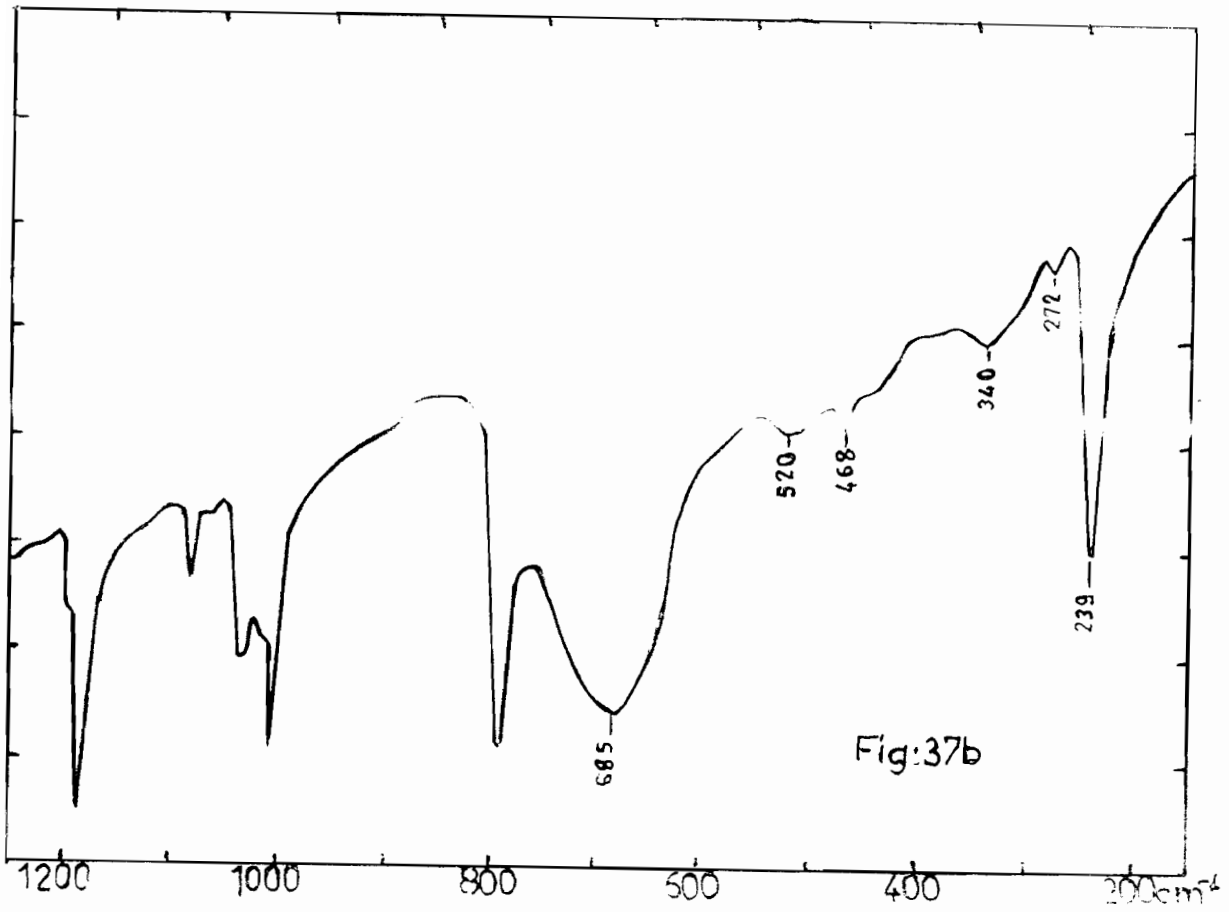
F = forte

ep = épaulement

f = faible







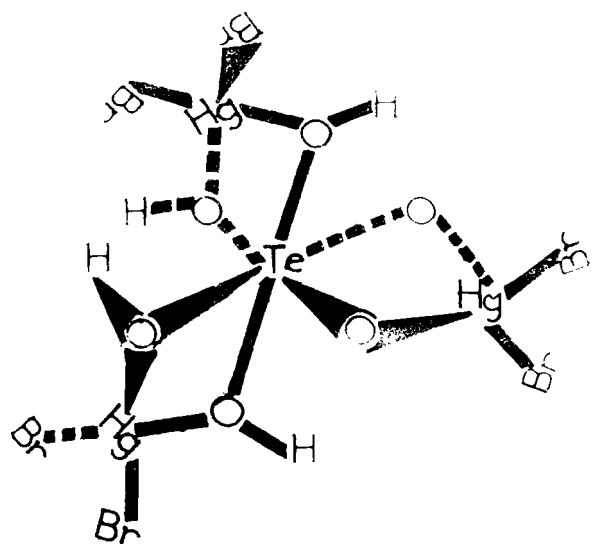


schéma N°37a

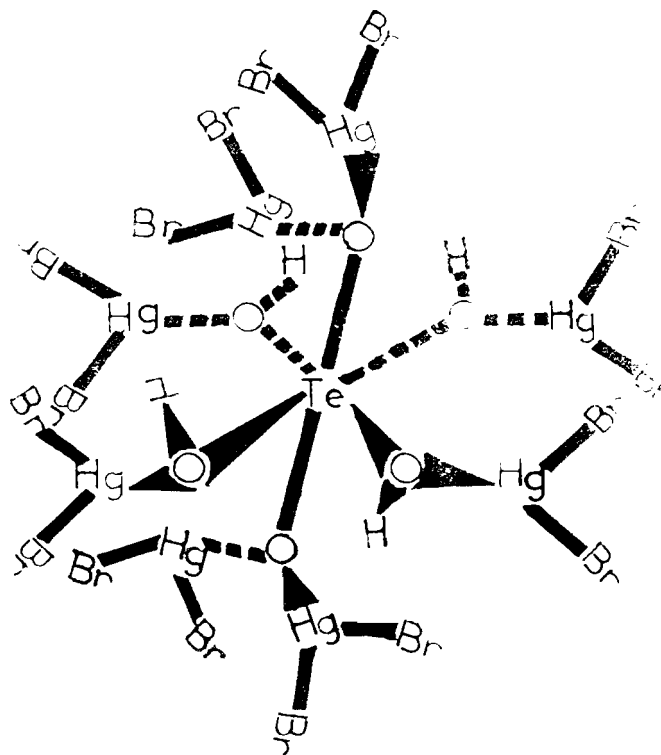


schéma N°37b

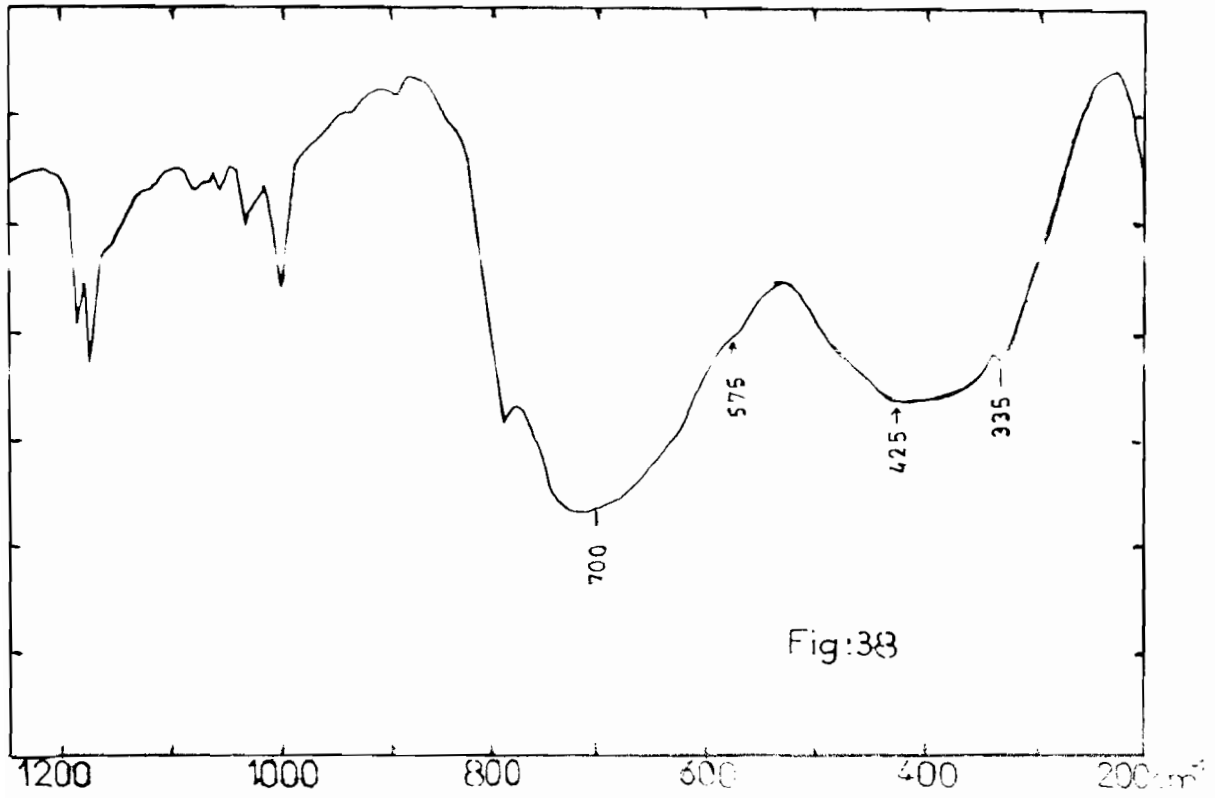


Fig:388

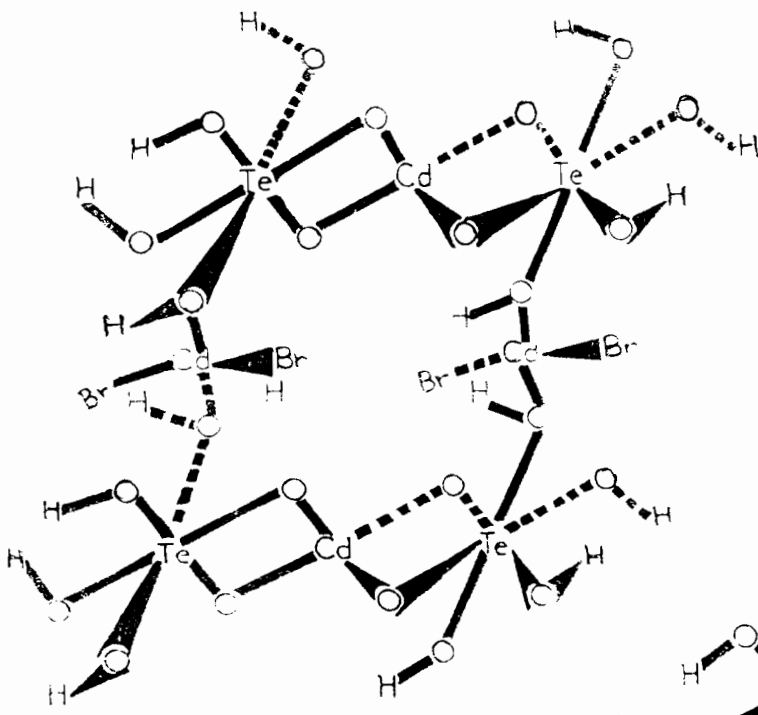
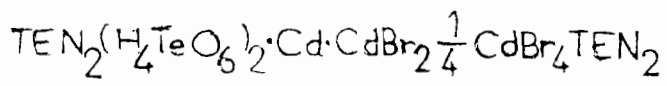


schéma N° 388a

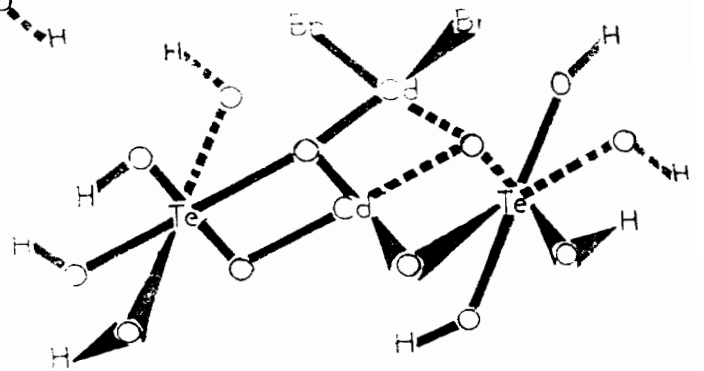


schéma N° 388b

b°/ Une structure dimère ( 38 b ) par raison de symétrie , l'oxoanion étant tridentate.

Dans le cas du complexe  $TEN(H_4TeO_6)_2.Sb.SbBr_3$  l'environnement de l'antimoine est octaédrique si on tient compte de sa paire libre et tétraédrique dans le cas du complexe du cadmium.

### IX-3°/ $(H_4TeO_6Zn)_3(TEN)_4(H_4TeO_6)_2.3ZnBr_2$

Sur la figure 39 est reporté le spectre de ce composé et les attributions sur le tableau IX. La bande intense à  $206\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\nu ZnBr_2$   $\nu ZnO$  apparaît sous forme d'épaule à  $250\text{ cm}^{-1}$ . Dans la structure proposée qui est discrète , nous allons considérer que trois entités  $ZnBr_2.H_4TeO_6.Zn$  sont reliées par deux ponts  $TeO_6H_4^{2-}$  ; un  $ZnBr_2$  aurait un environnement octaédrique ( schéma N°39 ).

### IX-4°/ $(H_5TeO_6)_2.SnPh_2.1/4TENCi.1/2EIOH$

Sur la figure 40 nous avons reporté le spectre de ce composé et les attributions sur le tableau IX. La présence des bandes à  $305$  et  $280\text{ cm}^{-1}$  dues à  $\nu AsSnC_2$  et  $\nu SsnC_2$  nous permettent de conclure à un groupement  $SnC_2$  coudé. La structure proposée est discrète avec un anion monodentate (schéma N°40 ) , l'environnement de l'étain étant tétraédrique.

### IX-5°/ $H_4TeO_6.SnMe_2$

Sur la figure 41 nous avons reporté le spectre de ce composé et les attributions sur le tableau IX. La bande à  $520\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à  $\nu SsnC_2$ , ce qui nous permet de conclure à un squelette  $SnC_2$  coudé. Deux structures sont possibles:

a°/-Une structure discrète avec un anion monochélatant (schéma 41a).

b°/-Une structure dimère avec un anion bi-unidentate (schéma 41b).

Dans les deux cas l'environnement de Sn est tétraédrique.

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'obtenir des complexes de substitution-addition non obtenus par GUEYE ( 34 ) et de confirmer la nature polydentate surtout dans le cas du complexe 1-8 . Dans aucun composé il ne nous a été possible d'obtenir l'anion non acide  $TeO_6^{6-}$ .

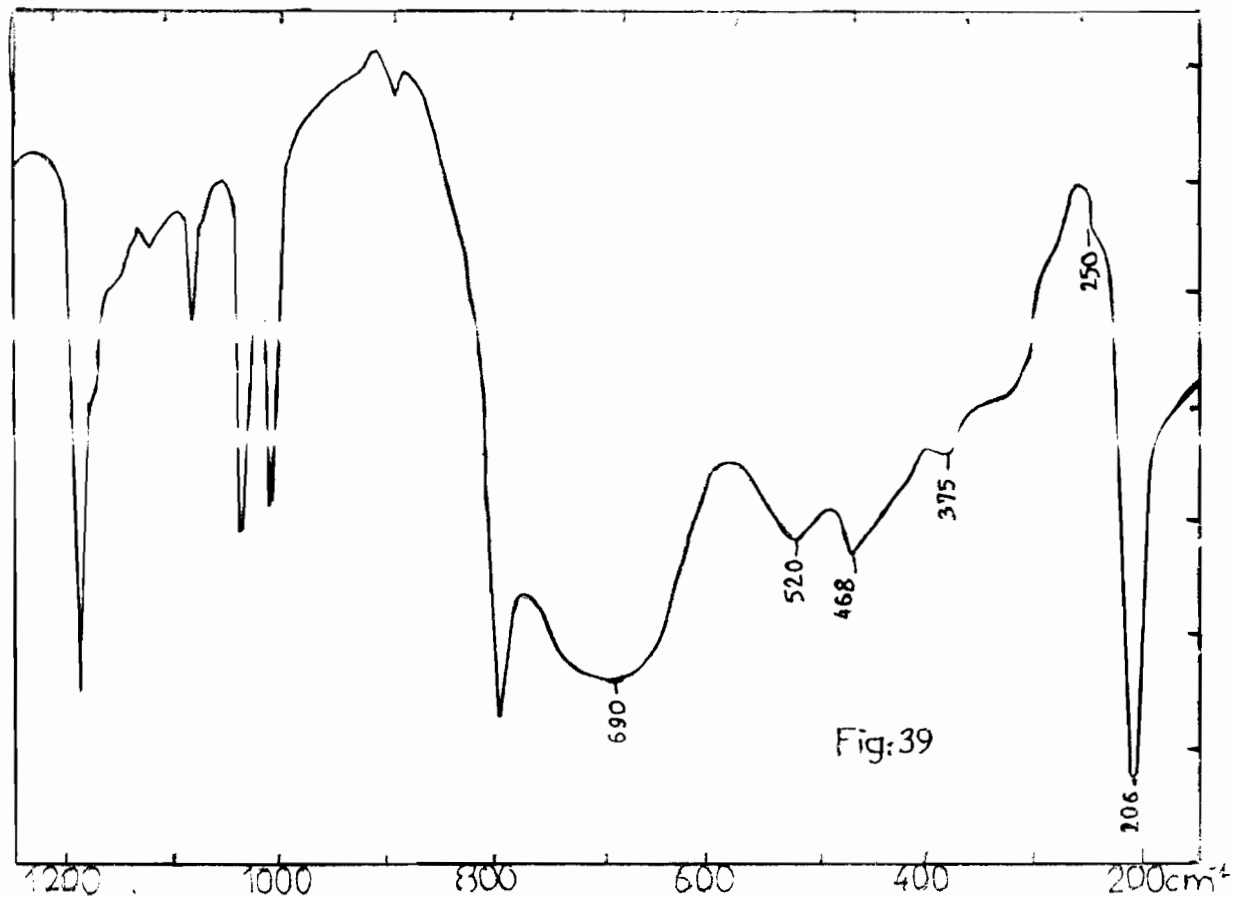
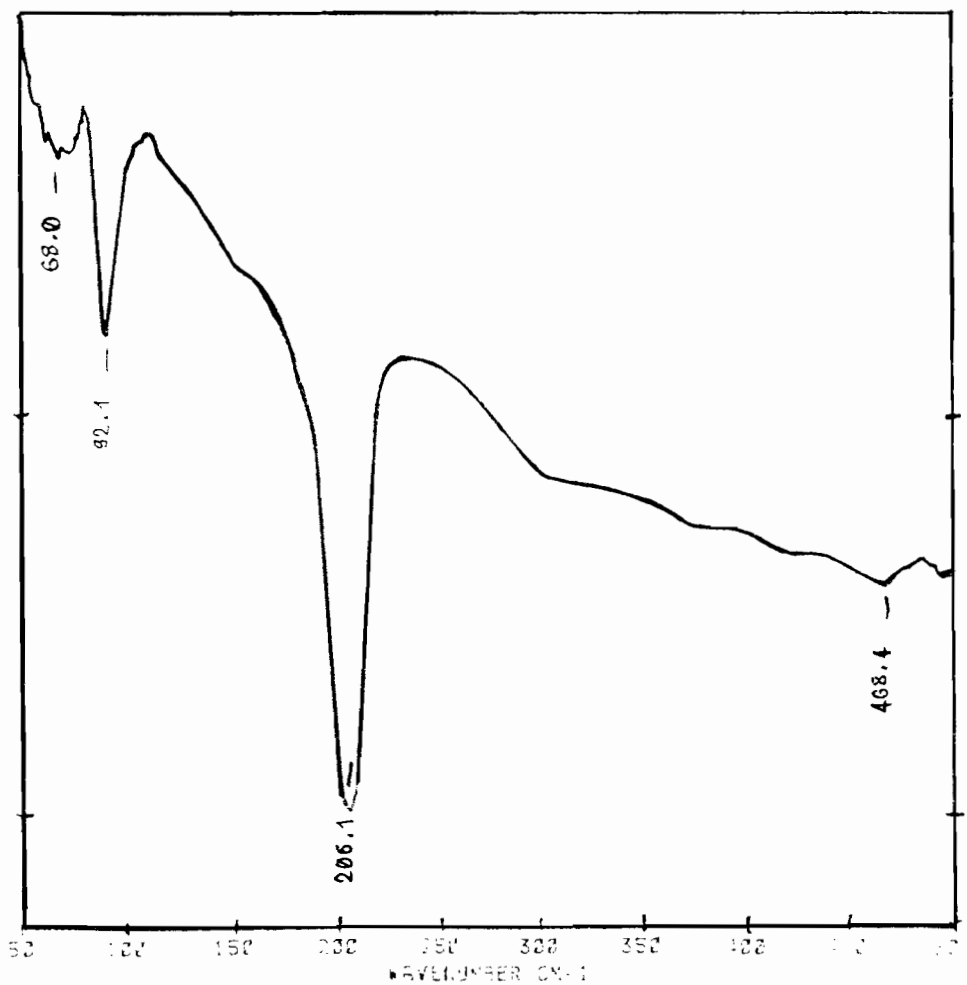
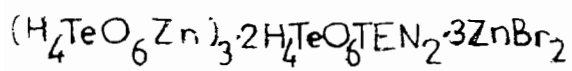


Fig:39



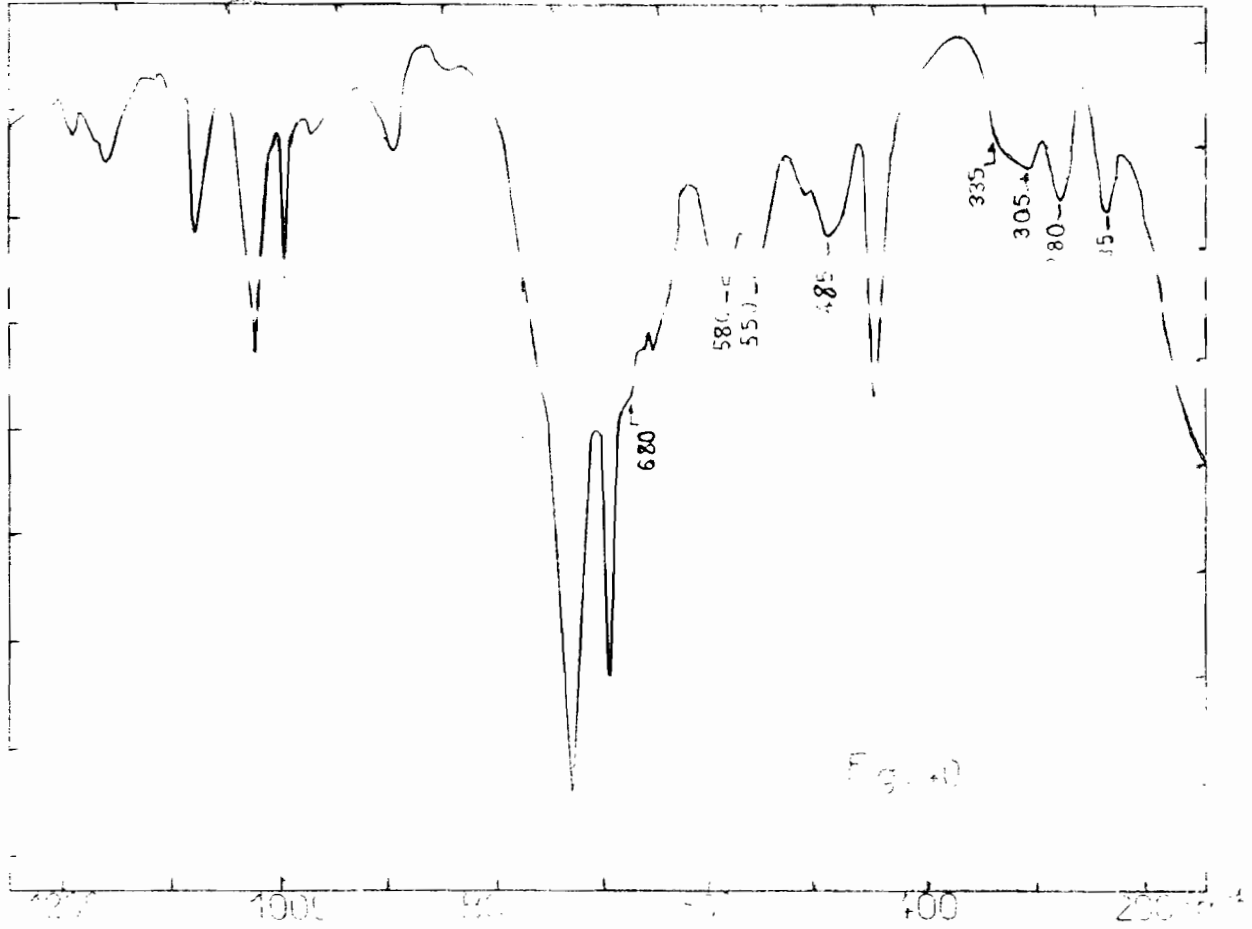


Fig. 40

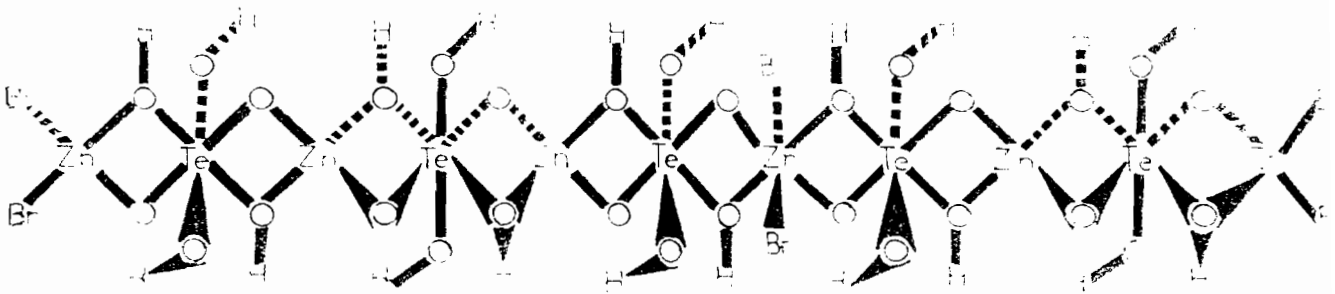
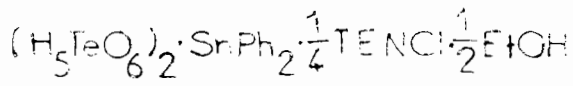


schéma N°39

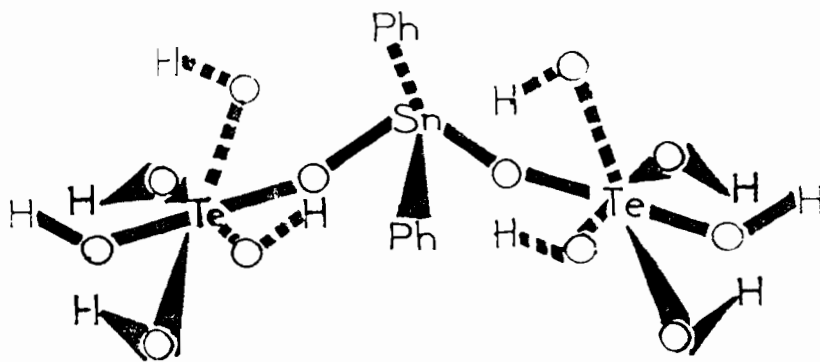


schéma N°40

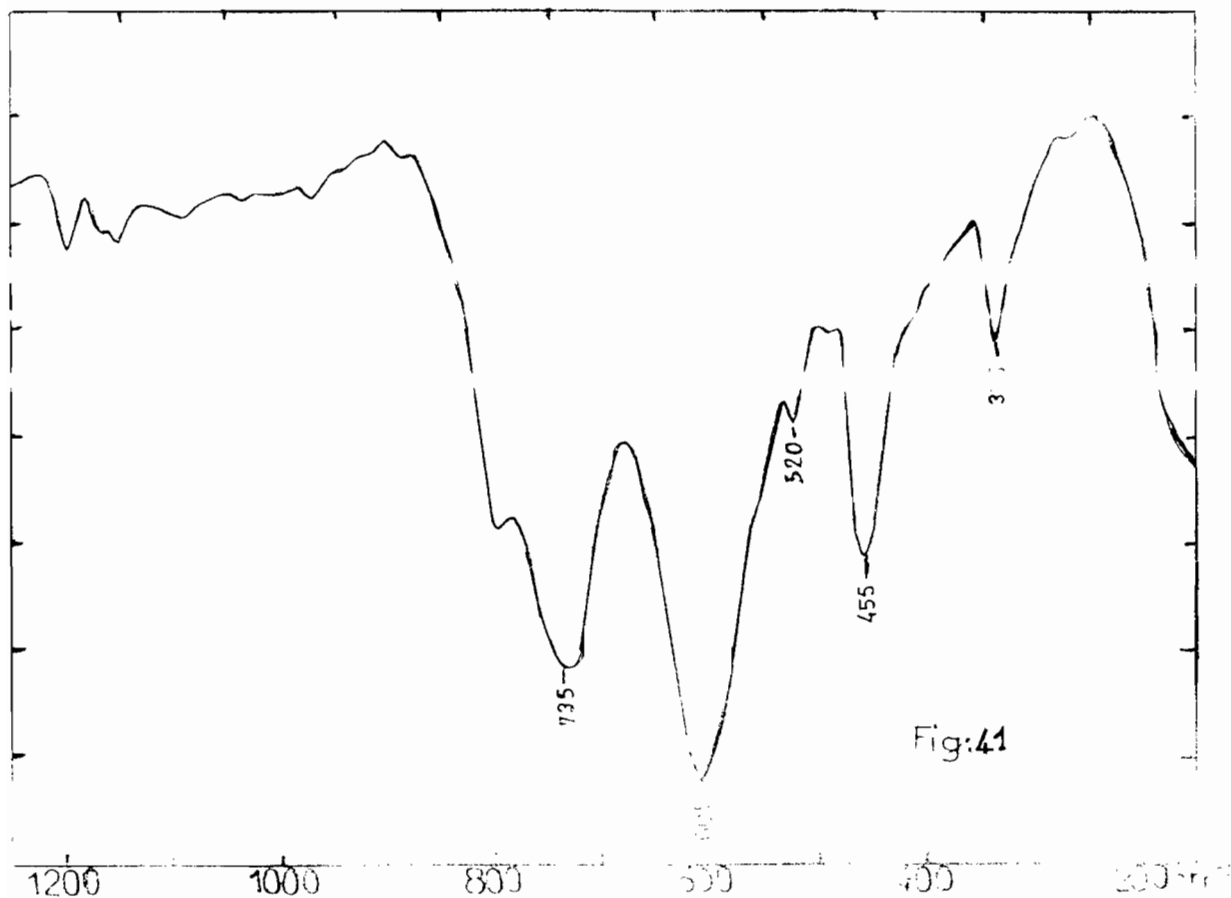


Fig:41

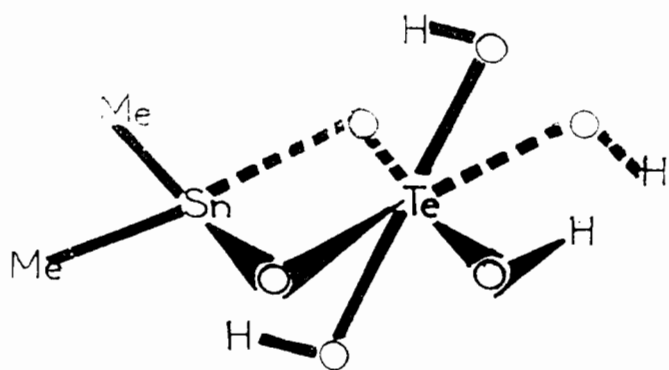
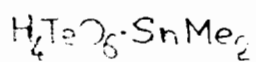


schéma N°41a

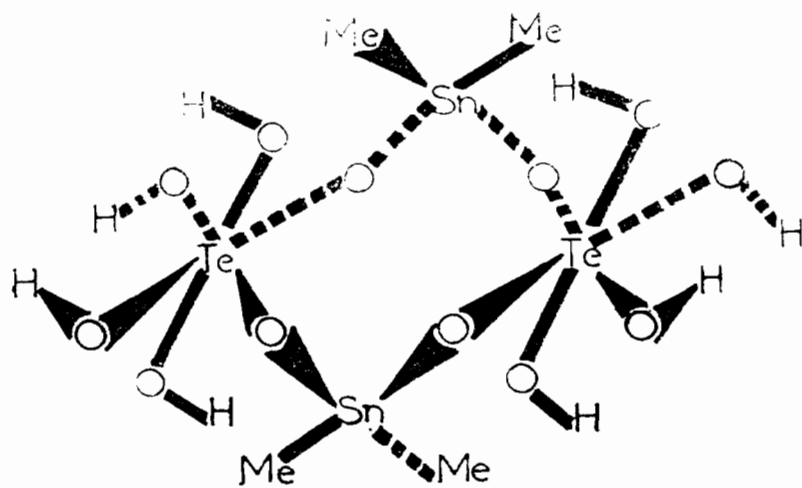


schéma N°41b



## CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis de synthétiser plus d'une soixantaine de composés nouveaux surtout polynucléaires.

La nature bichélatante de l'oxalate a permis de synthétiser plusieurs complexes polyhétéronucléaires oxalato à structure discrète. Soulignons cependant la mise en évidence dans ce travail du premier composé oxalato organométallique à structure type couche infinie.

Les oxoanions tétraédriques mono ou disubstitués telsque  $\text{PhnAsO}_3^-$  ;  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  ;  $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$  sont des polydentates et donnent des structures discrètes et de type mini.

L'oxydation de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  en  $\text{PhPO}_3^{2-}$  a permis de synthétiser des composés dérivant de l'acide  $\text{PhPO}_3\text{H}_2$  non encore synthétisé. La reconnaissance par spectroscopie infrarouge de l'anion oxydé a été établie dans ce travail.

L'ion iodate a une nature tri-O-chélatante dans la plus part des composés obtenus. Il est important de noter sa coordination particulière dans le complexe  $\text{TENIO}_3 \cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$  qui contient un étain à environnement heptagonal ( octaèdre monocappé ). Le comportement très particulier de  $\text{IO}_3^-$  ( base « soft » ) devrait pouvoir être confirmé par la synthèse de complexes mononucléaires d'acides « soft ». Il semble important d'étudier par la suite le rôle de la taille de l'halogène de l'acide dans le comportement global de l'iodate.

L'ion  $\text{HPO}_3^{2-}$  se comporte comme tri-O-chélatant ; tri ou quadri-unidentate et peut s'oxyder en  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Le tellurate acide se comporte comme polychélatant surtout et donne des structures particulières.

Le séléniate se comporte comme poly-unidentate et comme polychélatant. La nature tétrachélatante du séléniate a été établie pour la première fois dans ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1°/- B . J . HATHAWAY *Proc . Chem . Soc .* , 344 ( 1958 )
- 2°/- B . J . HATHAWAY *Struct . Bond . ( Berlin )* , 14 ; 19 ( 1973 )
- 3°/- B . J . HATHAWAY and A . E . UNDERHILL *J . Chem . Soc .* , 648 ( 1960 )
- 4°/- B . J . HATHAWAY *in Comprehensive Coordination Chemistry ; 2 ; ligands derg . press ; 1<sup>st</sup> ed* , 413 ( 1987 )
- 5°/- CHAABOUNI ; J . L . PASCAL ; A . C . PAVIA ; J . POTIER ; A . POTIER  
a°/ *C . R . A . Cad . Paris* , 287 ; 419 ( 1978 )  
b°/ *J . Chim . Phys* , 74 ; 1093 ( 1977 )
- 6°/- C . BELIN ; M . CHAABOUNI ; J . L . PASCAL ; J . POTIER and J . ROZIERE *J . Chim . Phys . Chem . Coord* 105 ( 1980 )
- 7°/- T . CHAUSSE ; J . L . PASCAL et J . POTIER ; (*Nouv . J . de Chim .* ) , 5 ; 261 ( 1960 )
- 8°/- Z . K . NIKITINA et U . YA ROSOLOVSKII *Russ . J . Inorg . Chem . ( Eng . Trans . )* , 25 ; 715 ( 1980 )
- 9°/- S . V . LOGINOV ; Z . K . NIKITINA et V . YA ROSOLOVSKII *Russ . J . Inorg . Chem . ( Eng . Trans . )* , 25 ; 508 ( 1980 )
- 10°/- C . C . ADDISON and B . GATHEHOUSE *J . Chem . Soc .* , 613 ( 1960 )
- 11°/- M . BOURGAULT ; B . DUCOURANT ; B . BONNET et R . FOURCADE *J . of Solid . Stat . Chem .* , 36 ; 183 ( 1981 )
- 12°/- D . MASCHERPA-CORRAL et B . DUCOURANT *J . Sol . St . Chem .* , 76 ; 276 ( 1988 )
- 13°/- D . MASCHERPA-CORRAL ; B . DUCOURANT ; R . FOURCADE et G . MASCHERPA *J . Sol . St . Chem .* , 63 ; 52 ( 1986 )
- 14°/- M . BOURGAULT ; B . DUCOURANT ; D . MASCHERPA -CORRAL et R . FOURCADE *J . Fluor . Chem .* , 17 ; 215 ; ( 1981 )
- 15°/- M . BOURGAULT ; B . DUCOURANT ; D . MASCHERPA-CORRAL et R . FOURCADE *J . of Fluor . Chem .* , 17 ; 305 ( 1981 )
- 16°/- P . ESCANDE ; D . TICHIT ; B . DUCOLIRANT ; R . FOURCADE et G . MASCHERPA *Ann . Chim . Fr .* , 3 ; 117 ( 1978 )
- 17°/- O . SARR and L . DIOP *Spectrochim . Acta* , 46A ; 8 ; 1239 ( 1990 )
- 18°/- O . SARR and L . DIOP *Bull . Chem . Soc . Ethiop .* , 4 ( 2 ) ; 137 ; ( 1990 )
- 19°/- LAHLOU et DIOP *Spectrochim . Acta sous presse*
- 20°/- CELSO ; U . DAVANZO and Y . GUSHIKEM *Inorg . Chim . Acta* , 60 ; 219 ( 1982 )
- 21°/- I . R . BEATTIE and G . P . Mc QUILLAN *J . Chem . Soc .* , 1523 ( 1963 )
- 22°/- I . R . BEATTIE and L . RULE *J . Chem . Soc .* , 3267 ( 1966 )
- 23°/- K . NAKAMOTO ; *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compound* J . WILEY and sons 4<sup>th</sup> ed ( 1978 )

- 24°/- R. C. POLLER and J. N. R. RUDDICK *J. Chem. Soc.*, 2273 (1969)
- 25°/- K. L. JAURA ; K. CHANDER and K. K. SHARMA *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 376 ; 303 (1970)
- 26°/- K. YASUDA ; R. OKAWARA *J. Organomet. Chem.*, 3 ; 76 (1965)
- 27°/- R. OKAWARA and K. YASUDA *J. Organomet. Chem.*, 1 ; 356 (1964)
- 28°/- SALL and L. DIOP *Spectrochim. Acta*, 46A ; 5 ; 793 (1990)
- 29°/- J. P. CLARK and C. J. WILKINS *J. Chem. Soc.*, (A) ; 871 (1966)
- 30°/- J. P. CLARK, J. G. DAVIES and R. J. FURBERNATT *J. Chem. Soc.*, (A) ; 1828 (1968)
- 31°/- M. E. CURTIS *J. Chem. Soc.* 1109 (1969)  
b°/ *J. Chem. Soc.*, 1584 (1968)
- 32°/- M. G. B. DREW ; G. W. A. FOWLES and D. F. LEWIS *Chem. Comm.* 15 ; 878 (1969)
- 33°/- A. WERNER *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 45 ; 3061 (1912)
- 34°/- O. GUEYE *Thèse de doctorat d'état ès sciences* (1988) Dakar
- 35°/- R. J. H. CLARK and C. WILLIAMS *Inorg. Chem.*, 4 ; 3 ; 350 (1965)
- 36°/- G. S. BROWNLEE ; A. WALKER ; S. C. NYBURG and J. T. SZYMANSKI *Chem. Comm.*, 1073 (1971)
- 37°/- B. J. VAN DER VEKEN ; F. K. VANSANT and M. A. HERMAN  
a°/ *J. Mol. Struct.*, 36 ; 225 (1977)  
b°/ *J. Mol. Struct.*, 15 ; 425 (1973)  
c°/ *J. Mol. Struct.*, 15 ; 439 (1973)  
d°/ *Spectrochim. Acta A*, 30 ; 69 (1974)  
e°/ *J. Mol. Struct.*, 22 ; 273 (1974)  
f°/ *J. Mol. Struct.*, 35 ; 191 (1976)
- 38°/- M. LAHLOU *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle* (1989) Dakar
- 39°/- A. S. SALL *Thèse de doctorat d'état ès sciences* (1989)
- 40°/- A. ALLOUCH *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle* (1989) Dakar
- 41°/- J. R. MASAGUER ; E. FREIJANES ; J. SARDO ; J. S. CASAS and BERMEJO *Inorg. Chim. Acta*, 25 ; 203 (1977)
- 42°/- D. POTT ; H. D. SHAMA ; A. J. CARTY and A. WALKER *Inorg. Chem.* 13 ; 5 ; 1210 (1974)
- 43°/- V. B. GANSWEIN und H. BEHM *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 ; 248 (1977)
- 44°/- A. SIMON and H. KRIEGSMANN *Chem. Ber.*, 89 ; 1718 (1956)
- 45°/- A. SIMON and H. KRIEGSMANN *Z. Phys. Chem.*, 209 ; 369 (1955)
- 46°/- O. SARR *Thèse de doctorat d'état ès sciences* (1988) DAKAR
- 47°/- A. GUEYE *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle* (1989) DAKAR

- 48°/- G. W. WATT ; B. B. HUTCHINSON D. S. KLETT *J. Am. Chem. Soc.* 89 ; 2007 ( 1967 )
- 49°/- Y. Y. KHARITONOV ; I. K. DYMINA and T. LEONOVA *Izv. Akad. Nauk. S.S. S. R. Ser. Khim.* , 2057 ( 1966 )
- 50°/- J. CHATT ; L. A. DUNCANSON and L. M. VENANZI  
a°/ *J. Chem. Soc.* , 4456 ( 1955 )  
b°/ *J. Chem. Soc.* , 2712 ( 1956 )  
c°/ *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 8 ; 67 ; (1958 )
- 51°/- H. R. OSWALD *Helv. Chim. Acta*, 48 ; 590 ( 1965 )
- 52°/- C. BENELLI , M. DIVAIRA , G. NOCCIOLI and L. SACCONI *Inorg. Chem.* , 16 ; 1 ; 182 (1977 )
- 53°/- B. F. E. FORD ; J. R. SAMS ; R. G. GOEL and D. R. RIDLEY  
*J. Inorg. Nucl. Chem.* , 33 ; 23 ( 1971 )
- 54°/- A. DIASSE *D. E. A. DAKAR* ( 1991 )
- 55°/- J. R. DURIG , O. D. BONNER and W. H. BREAZEALE *J. Phys. Chem.* 69 ( 11 ) 3886 ( 1965 )
- 56°/- W. E. DASENT and T. C. WADDINGTON *J. Am. Chem.* , 2429 (1960 )
- 57°/- D. J. GARDINER ; R. B. GIRLING and R. E. HESTER *J. Mol. Struct.* , 13 ; 105 ( 1972 )
- 58°/- W. STERZELAND and W. D. SCHNEE *Z. Anorg. Allg. Chem.* , 383 : 231 ( 1971 )
- 59°/- A. S. SALL et coll. *Spectrochim. Acta sous presse*
- 60°/- D. E. C. CORBRIDGE ; E. J. LOWE *J. App. Chem.* , 6 ; 456 ( 1956 )
- 61°/- L. J. BELLAMY ; L. BEECHER *J. Chem. Soc.* 475 ( 1952 ) et 1701 ( 1952 )
- 62°/- L. J. BELLAMY ; L. BEECHER *J. Chem. Soc.* , 728 ( 1953 )
- 63°/- M. TSUBOI *J. Am. Soc.* , 79 ; 1351 ( 1957 )
- 64°/- SIEBERT ; H. VON *Z. Anorg. Allg. Chem.* , 296 ; 280 ; ( 1958 )
- 65°/- D. W. JONES and J. A. S. SMITH *J. Chem. Soc.* , 1414 (1962)
- 66°/- D. W. JONES and C. HAUKE *Z. Krist.* , 106 ; 101 ( 1961 )
- 67°/- PETROV ; B. SOPTRAJANOV ; N. FUSON ; and J. R. LAWSON  
*Spectrochim. Acta*, 23 A ; 2637 ( 1967 )
- 68°/- A. F. BERNDT and R. LAMBERG *Acta Cryst.* , B 27 ; 1092 ( 1971 )
- 69°/- S. F. LINCOLN and D. R. STRANKS *Aust. J. Chem.* , 21 ; 37 ( 1968 )
- 70°/- L. M. KIRKPATRICK and L. PAULING *Z. Krist.* , 63 ; 502 ( 1926 )
- 71°/- O. N. BREUSOV ; O. I. VOROBEVA ; N. A. DRUZ ; T. V. REYSINA and B. P. SOBOLEV *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Inorg. Mater. ( Engl. Transl. )* , 2 ; 264 ( 1966 )

72°/- J. LAMB *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 6 ; 425 ( 1966 )

73°/- J. HAUCK and A. FADINI *Z. Natur. Forsch.*, 25 B ; 422 ( 1970 )

74°/- L. FALCK ; O. LINDAVIST and J. MORET *Acta Cris.*, B 34 ; 896 ( 1978 )

75°/- H. SIEBERT ; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275 ; 225 ( 1965 )

76°/- W. LEVASON ; M. D. SPICER and M. WEBSTER *Inorg. Chem.*, 30 ; 967 ( 1991 )