

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



***THESE DE DOCTORAT D'ETAT***  
***MENTION CHIMIE DE COORDINATION***  
***SUR LE SUJET :***

**SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE,  
RAMAN, MÖSSBAUER ET RMN DE NOUVEAUX DERIVES  
ORGANOSTANNIQUES ET COMPLEXES DE D'HALOGENURES  
METALLIQUES DE L'IONS IODATE ET D'ANIONS  
TETRAEDRIQUES**

**Présentée par**  
**Mamadou SIDIBE**  
***Maître-Assistant en Chimie***

**Soutenu le 07 Février 1998 devant le jury composé de :**

**Président :**

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

**Membres :**

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

**Rose EHOLIE      Professeur      U. ABIDJAN-COCODY**

**Guy V. OUEDRAOGO      Professeur      U. OUAGADOUGOU**

**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 s'est battu toute sa vie pour ma réussite; que la terre de MBambara lui soit légère.

A

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

A

Mon épouse 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

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

A

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

A

IBRAHIMA AW THIAM, BARAME THIAM, DOUDOU THIAM, HABIB THIAM ainsi qu' à leurs enfants pour leur aide.

A

THIOMOKHO SIDIBE et sa famille pour leur soutien moral

A

Tous mes frères et soeurs pour leur solidarité.

A

Tous mes cousins et cousines et plus particulièrement FODE SIDIBE trop tôt arraché à notre affection.

A

ADAMA DIAKHATE pour son aide constante de toujours.

A

HAMADY DIOP et sa famille

A

Tous mes neveux pour leur soutien moral

A

Tous mes parents

A

Tous mes amis plus particulièrement à MALICK BA, IBOU SANE, CHEIKH NDONG, COLY DIOUF, JULES NDIAYE, OMAR SY et PAUL SYLVA.

A

BADARA CAMARA et sa famille.

A

Tous les habitants du quartier Darou salam I plus particulièrement MAMADOU SARR et MOULAYE GAYE pour leurs conseils.

A

Tous les membres de l'A. S. C. GAALGUI

A

Tous les membres du Conseil Municipal de la Commune d'Arrondissement de Grand Yoff, plus particulièrement à Monsieur le Maire KHALIFA ABABACAR SALL et ses Adjoints.

A

Tous les membres du conseil d'Administration du foyer des jeunes de Grand Yoff

A

Tous mes camades militants du parti socialiste plus particulièrement ceux de la 10<sup>ème</sup> coordination de Grand Yoff.

A

Tous les membres du Comité Directeur de la Zone 7B de l' ODCAV I de Dakar

A

Tous mes collègues du département de chimie plus particulièrement OUMAR SARR, MAKHTAR GUENE, DINORA DE BARROS et AMINATA DIASSE- SARR.

A

Tous mes camarades de laboratoire plus particulièrement CHEIKH ABDOUL KHADIR DIOP, IBRAHIMA CISSE, HAYAT QAMAR et KOCHIKPA OKIO.

A

Tous les membres du personnel de l'école Privée Mixte Africaine.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale et analytique (LACHIMIA) 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 mon grand**

Nous remercions le Professeur Abdoulaye SAMB de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Nos remerciements vont aussi à:

- Monsieur GUY VENANCE OUEDRAOGO Professeur à l'Université de Ouagadougou d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse et aussi d'être membre du jury.

- Madame ROSE EHOLIE Professeur à l'Université d'Abidjan- Cocody d'avoir accepté de juger ce travail.

- Monsieur OMAR GUEYE Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse et aussi d'être membre du jury.

- Monsieur ABDOU SALAM SALL Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir accepté de juger ce travail.

- Messieurs M. VIDALI et C. PECILE Professeurs à l'Université de PADOVA (ITALIE) pour m'avoir permis d'utiliser leur spectrophotomètre infrarouge.

- Messieurs BERNARD MAHIEU et UMBERTO RUSSO respectivement Professeurs à l'Université de Louvain La Neuve et à l'Université de PADOVA (ITALIE) pour m'avoir enregistré les spectres Mössbauer des composés de l'étain (IV).

- Madame le Professeur A. SANCHEZ et Monsieur le Professeur J. J. AARON respectivement des Universités de Santiago de Compostela

(ESPAGNE) et de Paris 7 (ITODYS) (FRANCE) pour m'avoir enregistré les spectres Raman.

- Monsieur SERIGNE AMADOU NDIAYE Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir mis à ma disposition son ordinateur pour le traitement de mon manuscrit.

- L'Académie des Sciences du Tiers Monde (TWAS) (Trieste- ITALIE) (Grant number 93318 RG/ AF/ AC) pour son soutien financier.

- Monsieur OUSMANE TANOR DIENG Ministre d'Etat chargé des Services et Affaires Présidentielles et Premier Secrétaire du parti socialiste d'avoir pris entièrement en charge tous les frais de confection de la thèse.

- Monsieur KHALIFA ABABACAR SALL Ministre chargé des Relations avec les Assemblées pour son soutien moral, matériel et financier.

- Toutes les secrétaires de l'administration centrale plus particulièrement Medames AWA BEYE et MATEL KANE WANE.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale et analytique (LACHIMIA) 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 mon grand**

Nous remercions le Professeur Abdoulaye SAMB de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Nos remerciements vont aussi à:

- Monsieur GUY VENANCE OUEDRAOGO Professeur à l'Université de Ouagadougou d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse et aussi d'être membre du jury.

- Madame ROSE EHOLIE Professeur à l'Université d'Abidjan- Cocody d'avoir accepté de juger ce travail.

- Monsieur BERNARD MAHIEU Professeur à l'Université de Louvain La Neuve (BELGIQUE) pour m'avoir enregistré une partie des spectres Mössbauer des composés de l'étain (IV) et aussi d'être membre du jury.

- Monsieur OMAR GUEYE Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse et aussi d'être membre du jury.

- Monsieur ABDOU SALAM SALL Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir accepté de juger ce travail.

- Messieurs M. VIDALI et C. PECILE Professeurs à l'Université de PADOVA (ITALIE) pour m'avoir permis d'utiliser leur spectrophotomètre infrarouge.

- Monsieur UMBERTO RUSSO Professeur à l'Université de PADOVA (ITALIE) pour m'avoir enregistré une partie des spectres Mössbauer des composés de l'étain (IV).



- Madame le Professeur A. SANCHEZ et Monsieur le Professeur J. J. AARON respectivement des Universités de Santiago de Compostela (ESPAGNE) et de Paris 7 (ITODYS) (FRANCE) pour m'avoir enregistré les spectres Raman.

- Monsieur SERIGNE AMADOU NDIAYE Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar d'avoir mis à ma disposition son ordinateur pour le traitement de mon manuscrit.

- L'Académie des Sciences du Tiers Monde (TWAS) (Trieste- ITALIE) (Grant number 93318 RG/AF/AC) pour son soutien financier.

- Monsieur OUSMANE TANOR DIENG Ministre d'Etat chargé des Services et Affaires Présidentielles et Premier Secrétaire du parti socialiste d'avoir pris entièrement en charge tous les frais de confection de la thèse.

- Monsieur KHALIFA ABABACAR SALL Ministre chargé des Relations avec les Assemblées pour son soutien moral, matériel et financier.

- Toutes les secrétaires de l'administration centrale plus particulièrement Medames AWA BEYE et MATEL KANE WANE.



# GLOSSAIRE

Me = Méthyl

Bu = Butyl

Ph = Phényl

TMN = ion Tétraméthylammonium

TEN = ion Tétraéthylammonium

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

i. r. = infrarouge

# **SOMMAIRE**

|  | Page |
|--|------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>   | 4    |
| <br>   |      |
| <b><u>PARTIE EXPERIMENTALE</u></b>   |      |
| -SYNTHESE DES LIGANDES ET DES COMPLEXES  | 7    |
| -INSTRUMENTATION   | 42   |
| <br>   |      |
| <b><u>METHODE D'ATTRIBUTION</u></b>  | 43   |
| -Spectroscopie infrarouge et Raman   | 44   |
| -Spectroscopie Mössbauer   | 46   |
| -Spectroscopie Mössbauer à température variable  | 47   |
| -Spectroscopie RMN   | 48   |
| <br>   |      |
| <b><u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE</u></b>  | 49   |
| <br>   |      |
| <b>I°/ COMPLEXES D'ADDITION</b>  | 51   |
| I-1°/ $H_2PO_2TMN.MX_2$ (M = Zn, Cd; X = Cl, Br)   | 52   |
| I-2°/ $2R'_2A'O_2TMN.3MX_2$ (R' = H, Me; A' = P, As; M = Zn, Cd; X = Cl, Br)                                     | 54   |
| I-3°/ $Me_2AsO_2NR_4.nMX_2$ (R = Me, Et; M = Hg, Cd, Sn; X = Cl, Br; n = 2, 3)                                   | 57   |
| I-4°/ $R'A'O_3NR_4.nMX_2$ (R' = H, Ph; A' = P, As; R = Et, Me; n = 3, 4;<br>M = Hg, Cd; X = Cl, Br)              | 60   |
| I-5°/ $NH_2C_6H_4AsO_3(TM N)_2.nMX_2$ (M = Zn, Cd; X = Cl, Br; n = 2, 3, 4)                                      | 60   |
| I-6°/ $IO_3(TEN)_2.nHgCl_2$ (n = 1, 2)   | 65   |
| <br>   |      |
| <b>II°/ COMPLEXES DE SUBSTITUTION - ADDITION</b>   | 68   |
| IIa-1°/ $NR_4(R'_2A'O_2)_3M.nMX_2$ (R = Me, Et; R' = Me, Ph; A' = P, As;<br>n = 1, 2, 3; M = Zn, Mn; X = Cl, Br) | 69   |
| IIa-2°/ $(TMN)_2(R'_2A'O_2)_4M.nMX_2$ (R' = H, Me; A' = P, As;<br>n = 2, 4, 6; M = Zn, Cd; X = Cl, Br)           | 72   |
| IIa-3°/ $(TMN)_2(R'A'O_3)_2M.nMX_2$ (R' = H, Ph; A' = P, As;<br>M = Zn, Hg, Cd; n = 2, 6; X = Cl, Br)            | 76   |
| IIa-4°/ $(TMN)_2R'AsO_3(R'AsO_3M).2MX_2$ (R' = Ph, $NH_2C_6H_4$ ;<br>M = Hg, Cd; X = Cl, Br)                     | 80   |

|  |     |
|--|-----|
| Ila-5°/ $(R_4N)_2(NH_2C_6H_4AsO_3)_2M.nMX_2$ (R = Me, Et; M = Zn, Hg, Cd;<br>X = Cl, Br; n = 1, 2, 3, 4) | 80  |
| <b>IIb°/ COMPLEXES DE SUBSTITUTION TOTALE</b>  | 84  |
| IIb-1 $(Ph_2PO_2)_2Hg$   | 85  |
| IIb-2 $RAsO_3Hg$ (R = Ph, $NH_2C_6H_4$ , M = Hg, Cd, Zn)   | 85  |
| <b>III°/ DERIVES ORGANOSTANNIQUES</b>  | 90  |
| III-1°/ $R'_2A'O_2SnR_2$ (R' = Ph, H, Me; A' = P, As; R = Me, Bu, Ph)                                    | 91  |
| III-2°/ $Me_2AsO_2SnR_2Cl$   | 93  |
| III-3°/ $R'A'O_3SnR_2$ (R' = H, Ph, $NH_2C_6H_4$ ; A' = P, H; R = Me, Bu)                                | 97  |
| III-4°/ $Ph_2PO_2SnR_3$ (R = Me, Bu)   | 101 |
| III-5°/ $IO_3SnPh_3$   | 107 |
| III-6°/ $HPO_4(TMN)_2.3SnPh_3Cl$   | 109 |
| III-7°/ $H_2PO_2 TMN .2SnPh_3Cl$   | 109 |
| III-8°/ $(TMN)_2(R'_2A'O_2)_4SnR_2(SnR_2Cl_2)_2$ (R' = H, Me; A' = P, As;<br>R = Me, Ph)                 | 113 |
| III-9°/ $(Me_2AsO_2)_2SnPh_2(SnPh_2Cl_2)_2$  | 115 |
| III-10°/ $H_2PO_2TMNSnPh_2Cl_2.H_2PO_2SnPh_2Cl$  | 118 |
| III-11°/ $(Me_2AsO_2)_2SnBu_2.Me_2AsO_2SnBu_2Cl$   | 120 |
| <b>IV°/ COMPLEXES AVEC <math>SnX_4</math> (X = Cl, Br)</b>   | 124 |
| IV-1°/ $R'_2A'O_2NR_4SnX_4$ (R' = H, Ph, Me; A' = P, As; R = Me, Et; X = Cl, Br)                         | 125 |
| IV-2°/ $(IO_3TEN)_2SnCl_4.H_2O$  | 132 |
| IV-3°/ $(TMN)_2PhAsO_3(SnCl_4)_{1,5}$  | 135 |
| IV-4°/ $(TEN)_2NH_2C_6H_4AsO_3(SnCl_4)_2$  | 138 |
| IV-5°/ $HPO_4(TEN)_2(SnX_4)_{1,5}$ (X = Cl, Br)  | 141 |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b>   | 145 |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>   | 148 |

# **INTRODUCTION    GENERALE**

Une mise au point sur le comportement des oxoanions agissant comme ligandes a été publiée par HATHAWAY (1-4). ROSOLOVSKII, POTIER et leurs collaborateurs (5-9) ont étudié le comportement de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  dans les dérivés perchlorato de type  $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$ :  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ .

Des dérivés chromato ( $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ) (10), molybdato et perrhenato  $[\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)]$  (11), hydrogénophosphato  $[\text{Cs}_2(\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O}))]$  (12), phosphato et pyrophosphato  $[\text{Na}(\text{Th}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_2)]$  (13), sulfato  $(\text{NH}_4)_3[\text{In}(\text{SO}_4)_3]$  (14) ont été étudiés.

**Tous ces composés de la littérature ne sont que des substitutions totales d'halogénures métalliques par les différents oxoanions.**

La structure de complexes d'oxoanions tétraédriques substitués tel que  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  avec les dérivés organostanniques a été décrite par CHIVERS et coll. (15a). Les structures aux rayons X de complexes oxalato tels que  $(\text{TEN})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SnX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ont été décrites par SKAPSKI et coll. (15b).

Dans notre laboratoire nous avons initié depuis quelques années l'étude du pouvoir coordinant d'oxoanions tétraédriques non substitués ou pyramidaux tels que  $\text{SO}_4^{2-}$  (16, 17),  $\text{SeO}_4^{2-}$  (18),  $\text{MoO}_4^{2-}$  (19),  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  (20),  $\text{IO}_3^-$  (21, 22), d'oxoanions tétraédriques substitués tels que  $\text{PhSO}_3^-$  (18, 23),  $\text{PhAsO}_3^-$  (22, 24),  $\text{HPO}_3^{2-}$  (22, 25),  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  (16),  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  (21, 22) ainsi que l'ion oxalate (20, 23); les cations antagonistes utilisés sont le tétraméthyl et le tétraéthylammonium.

**Ces études nous ont permis de synthétiser des familles de composés jusqu'ici inconnues dérivant de l'action de ces sels avec les halogénures métalliques et dérivés organostanniques.**

SARR et DIOP (26) ont ainsi montré la nature bichélatante du séléniat et la nature mono et bi-unidentate de l'anion  $\text{PhSO}_3^-$ . La nature polychélatante et bi-unidentate de l'ion sulfate a été mise en évidence par DIASSE- SARR et DIOP (27). GUEYE et coll. (28) ont montré la nature bichélatante et bi-unidentate de l'oxalate. DIOP et coll. (29) ont fait l'étude des dérivés triphénylstannates d'oxoanions tétraédriques substitués et non substitués tels que  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et établi leur nature polydentate.

Dans ce travail nous étudions le comportement en tant que ligandes d'oxoanions tétraédriques substitués ou pyramidaux tels que  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PhAsO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$  et  $\text{IO}_3^-$  en synthétisant de nouveaux complexes de ces anions avec des halogénures de métaux et des dérivés organostanniques. Les cations antagonistes utilisés sont le tétraméthyl et le tétraéthylammonium.

Les composés isolés sont étudiés par spectroscopie infrarouge et Raman dans le cas des complexes de tétrahalogénure d'étain, Mössbauer pour tous les



composés d'étain et par RMN pour les dérivés solubles dans les solvants appropriés.

La symétrie de l'anion et celle de l'acide de LEWIS dans le cas où il est possible de la déterminer par spectroscopie permettra de proposer une structure pour le complexe ou le dérivé synthétisé.

**Le but de ce travail, outre son intérêt structural indéniable, est de synthétiser de nouveaux complexes organostanniques susceptibles d'applications.**

# **SYNTHESE DES LIGANDES ET DES COMPLEXES**

Les différents sels utilisés  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN.H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TMN.H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN.2H}_2\text{O}$ ;  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN.H}_2\text{O}$ ;  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN.2H}_2\text{O}$ ;  $\text{PhAsO}_3\text{HTMN.5/4H}_2\text{O}$ ;  $\text{PhAsO}_3\text{HTEN.2H}_2\text{O}$ ;  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2.\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HPO}_3\text{TEN}_2.3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{HTMN.H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{HTEN.2H}_2\text{O}$ ;  $\text{IO}_3\text{TEN.5/2H}_2\text{O}$  sont obtenus par neutralisation des acides  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{H}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ ,  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$ ,  $\text{PhAsO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{HPO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$  et  $\text{IO}_3\text{H}$  respectivement par les bases  $\text{TMNOH}$  et  $\text{TENOH}$  en solution aqueuse 20% ou 30% (tous sont des produits Merck).

Les solutions obtenues à la neutralisation sont évaporées sous vide (cela peut durer plusieurs jours). Les poudres obtenues sont lavées à l'éther puis séchées sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans un dessiccateur.

**Les analyses élémentaires donnent les résultats suivants:**

**$\text{L}_1 = \text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN.H}_2\text{O}$**

%calculé: C = 30,57    H = 10,19    N = 08,91

%trouvé: C = 30,94    H = 09,83    N = 08,78

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

%calculé: C = 62,13    H = 07,77    N = 04,53

%trouvé: C = 62,46    H = 08,03    N = 04,76

**$\text{L}_3 = \text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TEN.2H}_2\text{O}$**

%calculé: C = 62,66    H = 08,88    N = 03,65

%trouvé: C = 62,48    H = 08,74    N = 03,56

**$\text{L}_4 = \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN.H}_2\text{O}$**

%calculé: C = 31,45    H = 08,74    N = 06,11

%trouvé: C = 31,12    H = 08,43    N = 06,49

**$\text{L}_5 = \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TEN.2H}_2\text{O}$**

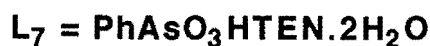
%calculé: C = 39,61    H = 09,91    N = 04,62

%trouvé: C = 39,14    H = 09,12    N = 04,88

**$\text{L}_6 = \text{PhAsO}_3\text{HTMN.5/4H}_2\text{O}$**

%calculé: C = 40,34    H = 06,89    N = 04,70

%trouvé: C = 40,87    H = 06,34    N = 04,56

**%calculé:** C = 45,79    H = 08,19    N = 03,82**%trouvé:** C = 45,36    H = 08,79    N = 03,98**%calculé:** C = 39,02    H = 10,97    N = 11,38**%trouvé:** C = 39,16    H = 10,42    N = 11,59**%calculé:** C = 48,73    H = 11,92    N = 07,10**%trouvé:** C = 48,39    H = 11,45    N = 07,34**%calculé:** C = 38,97    H = 06,82    N = 09,09**%trouvé:** C = 38,16    H = 06,24    N = 08,94**%calculé:** C = 43,99    H = 08,12    N = 07,33**%trouvé:** C = 43,16    H = 08,39    N = 07,46**%calculé:** C = 27,43    H = 7,14    N = 3,99    I = 36,27**%trouvé:** C = 27,91    H = 7,14    N = 3,96    I = 36,38

Les complexes et dérivés ont été obtenus par mélange du sel initialement dissous dans l'éthanol absolu avec une solution éthanolique d'halogénures métalliques ou de SnR<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> (R = Me, Bu, Ph; x = 2, 3;). On obtient ainsi soit un précipité soit une solution limpide qui est agitée pendant plusieurs heures. Le précipité est filtré et tiré sous vide, la poudre obtenue est lavée dans un solvant approprié puis séchée sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La solution limpide est laissée en évaporation lente pendant quelques jours et les cristaux obtenus sont lavés à l'éther et recristallisés dans un solvant approprié. Dans le cas des complexes de SnX<sub>4</sub> (X = Cl, Br), les tétrahalogénures d'étain sont dissous dans le benzène. Les analyses élémentaires de ces composés donnent les résultats suivants:

**H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TMN.ZnCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>    | 1,917              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 17,43(17,85)<br>%H: 05,08(04,96)<br>%N: 05,08(04,96)<br>%Cl: 25,78(25,35) |
| ZnCl <sub>2</sub> | 1,917              | éthanol           |                          |         |   |

**H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TMN.ZnBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>    | 1,125              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 13,17(13,30)<br>%H: 03,84(03,75)<br>%N: 03,84(03,88)<br>%Br: 43,91(43,62) |
| ZnBr <sub>2</sub> | 1,125              | éthanol           |                          |         |   |

**H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TMN.CdBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>    | 0,969              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 11,66(11,69)<br>%H: 03,40(03,05)<br>%N: 03,40(03,90)<br>%Br: 38,89(38,61) |
| CdBr <sub>2</sub> | 0,969              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| $\text{L}_4$    | 2,675              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 17,33(17,60)<br>%H: 04,33(03,99)<br>%N: 03,37(02,82)<br>%Br: 25,64(25,10) |
| $\text{ZnCl}_2$ | 2,675              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| $\text{L}_4$    | 1,216              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 13,13(12,82)<br>%H: 03,28(03,13)<br>%N: 02,55(02,29)<br>%Br: 43,76(43,76) |
| $\text{ZnBr}_2$ | 4,864              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| $\text{L}_4$    | 2,180              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 11,62(11,25)<br>%H: 02,90(02,80)<br>%N: 02,25(02,26)<br>%Br: 38,73(38,66) |
| $\text{CdBr}_2$ | 2,180              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>    | 1,292              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 08,76(08,89)<br>%H: 02,55(02,91)<br>%N: 02,55(02,95)<br>%Br: 43,82(43,39) |
| CdBr <sub>2</sub> | 5,168              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>4</sub>    | 1,653              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 07,71(08,21)<br>%H: 01,92(01,90)<br>%N: 01,50(01,56)<br>%Hg: 43,07(43,21) |
| HgBr <sub>2</sub> | 1,653              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>4</sub>    | 1,388              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 09,55(09,89)<br>%H: 02,38(02,28)<br>%N: 01,85(01,95)<br>%Cl: 18,83(18,64) |
| HgCl <sub>2</sub> | 5,552              | éthanol           |                          |         |   |

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

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>5</sub>    | 1,120              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 14,78(14,89)<br>%H: 03,20(03,28)<br>%N: 01,72(01,95)<br>%Br: 39,42(39,64) |
| CdBr <sub>2</sub> | 2,240              | éthanol           |                          |         |   |

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

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>5</sub>    | 1,100              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 18,56(18,43)<br>%H: 04,02(04,28)<br>%N: 02,17(02,35)<br>%Cl: 21,97(21,76) |
| SnCl <sub>2</sub> | 2,200              | éthanol           |                          |         |   |

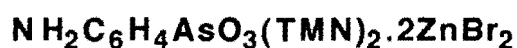
**PhAsO<sub>3</sub>TMN<sub>2</sub>.2ZnBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>6</sub>    | 1,600              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 21,05(21,24)<br>%H: 03,63(03,48)<br>%N: 03,50(03,63)<br>%Br: 40,10(39,98) |
| ZnBr <sub>2</sub> | 3,200              | éthanol           |                          |         |   |

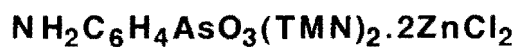




| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| $\text{L}_9$    | 1,326              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 21,74(21,54)<br>%H: 04,64(04,38)<br>%N: 03,17(03,45)<br>%Cl: 16,08(16,21) |
| $\text{HgCl}_2$ | 2,652              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_{10}$ | 0,780              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 20,66(20,33)<br>%H: 03,69(03,47)<br>%N: 05,16(05,04)<br>%Br: 39,36(39,02)<br>%Zn: 15,99(16,29) |
| $\text{ZnBr}_2$ | 2,340              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_{10}$ | 1,230              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 26,43(26,72)<br>%H: 04,72(04,66)<br>%N: 06,60(06,73)<br>%Cl: 22,34(22,36)<br>%Zn: 20,45(20,97) |
| $\text{ZnCl}_2$ | 6,150              | éthanol           |                          |         |  |

**Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TMN.3CdCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>4</sub>    | 1,233              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 09,45(09,56)<br>%H: 02,36(02,74)<br>%N: 01,83(02,02)<br>%Cl: 27,98(27,28) |
| CdCl <sub>2</sub> | 4,932              | éthanol à chaud   |                          |         |   |

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

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>5</sub>    | 1,200              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 11,10(11,24)<br>%H: 02,40(02,28)<br>%N: 01,29(01,45)<br>%Cl: 19,70(19,64) |
| HgCl <sub>2</sub> | 4,800              | éthanol           |                          |         |   |

**PhAsO<sub>3</sub>(TMN)<sub>2</sub>.3CdCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>6</sub>    | 1,455              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 18,70(19,05)<br>%H: 03,22(03,42)<br>%N: 03,11(02,80)<br>%Cl: 23,71(23,28)<br>%Cd: 37,54(37,47) |
| CdCl <sub>2</sub> | 1,455              | éthanol à chaud   |                          |         |  |

**PhAsO<sub>3</sub>(TEN)<sub>2</sub>.3CdCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>7</sub>    | 1,160              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 26,13(26,05)<br>%H: 04,45(04,41)<br>%N: 02,77(02,89)<br>%Cl: 21,08(21,38)<br>%Cd: 33,38(33,57) |
| CdCl <sub>2</sub> | 2,320              | éthanol à chaud   |                          |         |  |

**HPO<sub>3</sub>(TMN)<sub>2</sub>.3CdBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>9</sub>    | 2,200              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 09,18(09,35)<br>%H: 02,39(02,42)<br>%N: 02,68(02,60)<br>%Br: 45,92(45,78)<br>%Cd: 32,26(32,47) |
| CdBr <sub>2</sub> | 6,600              | éthanol           |                          |         |  |

**NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>(TMN)<sub>2</sub>.3CdBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>10</sub>   | 0,738              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 14,23(114,38)<br>%H: 02,54(02,24)<br>%N: 03,55(03,16)<br>%Br: 40,67(40,73)<br>%Cd: 28,57(28,53) |
| CdBr <sub>2</sub> | 3,690              | éthanol           |                          |         |   |

**PhAsO<sub>3</sub>(TMN)<sub>2</sub>.4HgBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>6</sub>    | 1,263              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 09,38(09,52)<br>%H: 01,62(01,85)<br>%N: 01,56(01,80)<br>%Hg: 44,81(44,21) |
| HgBr <sub>2</sub> | 5,052              | éthanol           |                          |         |   |

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

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>5</sub>    | 0,750              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 11,99(11,75)<br>%H: 02,60(02,43)<br>%N: 01,40(01,50)<br>%Cl: 28,38(28,28)<br>%Cd: 44,94(44,47) |
| CdCl <sub>2</sub> | 3,000              | éthanol           |                          |         |  |

**PhAsO<sub>3</sub>(TEN)<sub>2</sub>.4HgBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>7</sub>    | 0,768              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 13,88(13,47)<br>%H: 02,36(02,50)<br>%N: 01,47(01,52)<br>%Hg: 42,17(42,00) |
| HgBr <sub>2</sub> | 3,072              | éthanol           |                          |         |   |

**PhAsO<sub>3</sub>(TMN)<sub>2</sub>.4CdCl<sub>2</sub>**

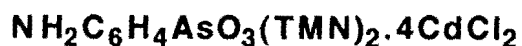
| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>6</sub>    | 1,150              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 15,53(15,17)<br>%H: 02,68(03,16)<br>%N: 02,59(02,99)<br>%Cl: 26,26(26,85)<br>%Cd: 41,57(41,74) |
| CdCl <sub>2</sub> | 4,600              | éthanol à chaud   |                          |         |  |

**HPO<sub>3</sub>(TEN)<sub>2</sub>.4CdCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>9</sub>    | 2,400              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 17,88(17,47)<br>%H: 03,82(03,36)<br>%N: 02,61(02,79)<br>%Cl: 26,45(26,65)<br>%Cd: 41,88(41,94) |
| CdCl <sub>2</sub> | 7,200              | éthanol à chaud   |                          |         |  |

**HPO<sub>3</sub>(TMN)<sub>2</sub>.4CdBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>8</sub>    | 2,450              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 07,28(07,37)<br>%H: 01,89(01,76)<br>%N: 02,12(02,29)<br>%Br: 48,57(48,75)<br>%Cd: 34,12(34,36) |
| CdBr <sub>2</sub> | 9,800              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>10</sub>   | 0,743              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 15,29(15,68)<br>%H: 02,91(02,87)<br>%N: 03,82(03,76)<br>%Cl: 25,85(25,69)<br>%Cd: 40,92(40,56) |
| CdCl <sub>2</sub> | 3,175              | éthanol à chaud   |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>12</sub>   | 3,200              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 11,32(10,99)<br>%H: 02,35(02,13)<br>%N: 01,65(01,45)<br>%Cl: 16,74(16,36)<br>%Hg: 47,28(47,44) |
| HgCl <sub>2</sub> | 9,600              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>12</sub>   | 5,200              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 16,62(16,69)<br>%H: 03,46(03,16)<br>%N: 02,42(02,16)<br>%Cl: 12,31(12,02)<br>%Hg: 34,79(35,17) |
| HgCl <sub>2</sub> | 2,600              | éthanol           |                          |         |  |

**TEN(Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Zn.ZnCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>3</sub>    | 1,420              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 53,75(53,81)<br>%H: 05,02(05,12)<br>%N: 01,42(01,46)<br>%Cl: 07,22(07,43)<br>%Zn: 13,23(13,39) |
| ZnCl <sub>2</sub> | 2,840              | éthanol           |                          |         |  |

**TEN(Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Zn.ZnBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>3</sub>    | 1,324              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 49,30(49,27)<br>%H: 04,66(04,69)<br>%N: 01,30(01,36)<br>%Br: 14,94(15,31)<br>%Zn: 12,10(12,10) |
| ZnBr <sub>2</sub> | 2,648              | éthanol           |                          |         |  |

**TMN(Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mn.3MnCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>4</sub>    | 2,293              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 13,07(13,22)<br>%H: 03,26(03,39)<br>%N: 01,52(01,07)<br>%Cl: 23,21(22,98) |
| MnCl <sub>2</sub> | 2,293              | éthanol           |                          |         |   |

**TMN(Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mn.2MnBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>4</sub>    | 1,880              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 12,37(12,72)<br>%H: 03,10(03,19)<br>%N: 01,44(01,86)<br>%Br: 33,01(33,14) |
| MnBr <sub>2</sub> | 1,880              | éthanol           |                          |         |   |

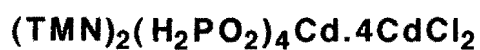
**TMN(Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mn.3MnBr<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>4</sub>    | 1,243              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 10,13(09,69)<br>%H: 02,53(03,13)<br>%N: 01,18(01,63)<br>%Br: 40,52(40,52) |
| MnBr <sub>2</sub> | 4,972              | éthanol           |                          |         |   |

**(TMN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cd.2CdCl<sub>2</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>    | 0,917              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 10,82(10,51)<br>%H: 03,60(03,93)<br>%N: 03,15(02,83)<br>%Cl: 16,00(15,85) |
| CdCl <sub>2</sub> | 3,668              | éthanol à chaud   |                          |         |   |





| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.) |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| $\text{L}_1$    | 1,583              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 07,65(07,94)                    |
| $\text{CdCl}_2$ | 1,583              | éthanol à chaud   |                          |         | %H: 02,55(02,83)                    |
|                 |                    |                   |                          |         | %N: 02,23(02,53)                    |
|                 |                    |                   |                          |         | %Cl: 22,64(22,31)                   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.) |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| $\text{L}_4$    | 2,489              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 12,45(12,89)                    |
| $\text{CdCl}_2$ | 2,489              | éthanol à chaud   |                          |         | %H: 03,11(03,09)                    |
|                 |                    |                   |                          |         | %N: 01,81(01,44)                    |
|                 |                    |                   |                          |         | %Cl: 18,42(18,41)                   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.) |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| $\text{L}_4$    | 2,820              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 11,56(11,54)                    |
| $\text{ZnBr}_2$ | 2,820              | éthanol           |                          |         | %H: 02,88(02,81)                    |
|                 |                    |                   |                          |         | %N: 01,68(01,71)                    |
|                 |                    |                   |                          |         | %Br: 38,53(38,58)                   |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_6$    | 1,343              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 19,91(19,81)<br>%H: 02,82(02,92)<br>%N: 02,32(02,12)<br>%Br: 26,55(26,65)<br>%Cd: 27,98(27,88) |
| $\text{CdBr}_2$ | 1,343              | éthanol           |                          |         |  |



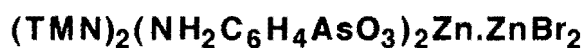
| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_6$    | 0,717              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 13,64(13,78)<br>%H: 01,93(01,89)<br>%N: 01,59(01,39)<br>%Cl: 24,19(23,99)<br>%Cd: 44,68(44,95) |
| $\text{CdBr}_2$ | 2,868              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_6$    | 1,150              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 18,44(18,22)<br>%H: 02,30(02,55)<br>%N: 01,65(01,97)<br>%Cl: 08,39(08,77)<br>%Hg: 47,42(47,90) |
| $\text{HgCl}_2$ | 4,600              | éthanol           |                          |         |  |



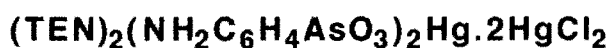
| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.) |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| L <sub>11</sub>   | 1,132              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 24,36(24,69)                    |
| CdBr <sub>2</sub> | 1,132              | éthanol           |                          |         | %H: 03,46(03,94)                    |
|                   |                    |                   |                          |         | %N: 04,18(04,07)                    |
|                   |                    |                   |                          |         | %Br: 19,11(18,98)                   |
|                   |                    |                   |                          |         | %Cd: 26,85(26,48)                   |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.) |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| L <sub>10</sub>   | 1,320              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 27,65(27,42)                    |
| ZnBr <sub>2</sub> | 1,320              | éthanol           |                          |         | %H: 04,14(04,39)                    |
|                   |                    |                   |                          |         | %N: 06,45(06,22)                    |
|                   |                    |                   |                          |         | %Br: 18,43(18,54)                   |
|                   |                    |                   |                          |         | %Zn: 14,97(14,76)                   |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.) |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| L <sub>10</sub>   | 0,692              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 26,28(26,08)                    |
| ZnCl <sub>2</sub> | 2,080              | éthanol           |                          |         | %H: 03,93(03,57)                    |
|                   |                    |                   |                          |         | %N: 06,11(06,23)                    |
|                   |                    |                   |                          |         | %Cl: 15,51(15,44)                   |
|                   |                    |                   |                          |         | %Zn: 21,30(21,79)                   |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>   | 1,044              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 23,44(23,02)<br>%H: 03,62(03,88)<br>%N: 03,90(03,60)<br>%Cl: 09,90(09,93)<br>%Hg: 41,98(42,00) |
| HgCl <sub>2</sub> | 1,044              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>   | 1,077              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 19,70(19,54)<br>%H: 03,04(02,96)<br>%N: 03,28(03,18)<br>%Cl: 12,49(12,57)<br>%Hg: 47,06(46,91) |
| HgCl <sub>2</sub> | 3,230              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>   | 0,654              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 20,74(20,68)<br>%H: 03,21(03,48)<br>%N: 03,45(03,42)<br>%Br: 29,63(29,54)<br>%Cd: 27,76(27,59) |
| CdBr <sub>2</sub> | 1,960              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>   | 0,934              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 21,87(21,45)<br>%H: 03,38(03,65)<br>%N: 03,64(03,90)<br>%Cl: 18,49(18,25)<br>%Cd: 36,59(36,38) |
| CdCl <sub>2</sub> | 2,800              | éthanol à chaud   |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>   | 0,670              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 17,00(16,69)<br>%H: 02,63(02,74)<br>%N: 02,83(02,54)<br>%Cl: 14,36(14,18)<br>%Cd: 50,74(51,07) |
| HgCl <sub>2</sub> | 3,350              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>3</sub>    | 1,200              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 68,96(69,17)<br>%H: 04,79(04,92)<br>%N: -(-)<br>%Br: -(-)<br>%Hg: 48,03(12,10) |
| HgCl <sub>2</sub> | 2,400              | éthanol           |                          |         |  |

**PhAsO<sub>3</sub>Hg**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>17</sub>   | 1,320              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 17,97(17,42)<br>%H: 01,24(01,39)<br>%N: -(-)<br>%Br: -(-)<br>%Hg: 50,08(49,94) |
| HgBr <sub>2</sub> | 1,320              | éthanol           |                          |         |  |

**NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>Zn**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>11</sub>   | 1,460              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 25,72(25,42)<br>%H: 02,14(02,39)<br>%N: 4,98(04,52)<br>%Br: -(-)<br>%Zn: 23,22(14,76) |
| ZnBr <sub>2</sub> | 4,380              | éthanol           |                          |         |   |

**NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>Cd**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>   | 1,520              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 21,99(21,42)<br>%H: 01,83(02,04)<br>%N: 04,27(04,52)<br>%Br: -(-)<br>%Cd: 34,33(34,76) |
| CdBr <sub>2</sub> | 4,560              | éthanol à chaud   |                          |         |  |

$(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{SnMe}_2$ 

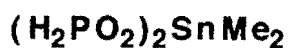
| Réactifs                   | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| $\text{L}_3$               | 6,106              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 53,54(53,96)<br>%H: 04,46(04,51)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn:20,37(20,58) |
| $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$ | 3,053              | éthanol           |                          |         |   |

 $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{SnBu}_2$ 

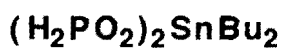
| Réactifs                   | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| $\text{L}_3$               | 2,460              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 57,59(57,73)<br>%H: 05,59(05,99)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn:17,80(17,59) |
| $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$ | 1,230              | éthanol           |                          |         |   |

 $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{SnPh}_2$ 

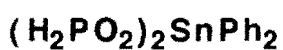
| Réactifs                   | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_3$               | 2,720              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 61,13(60,90)<br>%H: 04,24(04,24)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 16,79(16,54) |
| $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ | 1,360              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>                    | 3,458              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 08,61(08,59)<br>%H: 03,58(03,60)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn:42,58(42,58) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,729              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>1</sub>                    | 4,464              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 26,46(26,66)<br>%H: 06,06(06,03)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn:32,72(32,27) |
| SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,232              | éthanol           |                          |         |   |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>1</sub>                    | 2,168              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 35,75(35,98)<br>%H: 03,47(03,72)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 29,47(29,16) |
| SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,084              | éthanol           |                          |         |  |



**(Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>                    | 3,600              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 17,04(17,33)<br>%H: 04,26(04,58)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 28,09(28,31) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,800              | éthanol           |                          |         |  |

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

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>                    | 3,007              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 14,94(14,63)<br>%H: 03,73(03,84)<br>%N: -(-)<br>%Cl: 11,05(10,98)<br>%Sn: 36,96(36,47) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 3,007              | éthanol           |                          |         |  |

**Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>                    | 1,926              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 29,62(29,96)<br>%H: 05,92(06,01)<br>%N: -(-)<br>%Cl: 08,76(08,99)<br>%Sn: 29,29(29,10) |
| SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,926              | éthanol           |                          |         |  |

**HPO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>8</sub>                    | 2,317              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 10,49(10,71)<br>%H:03,06(03,42)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn:51,90(52,06) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,317              | éthanol           |                          |         |  |

**HPO<sub>3</sub>SnBu<sub>2</sub>**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>8</sub>                    | 1,580              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 30,70(30,65)<br>%H: 06,06(06,28)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 37,95(37,27) |
| SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,580              | éthanol           |                          |         |  |

**NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>                   | 1,150              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 26,40(26,50)<br>%H: 03,30(03,26)<br>%N: 03,85(03,84)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 32,64(32,46) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,150              | éthanol           |                          |         |  |

**NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>SnBu<sub>2</sub>**

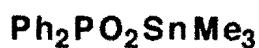
| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>11</sub>                   | 1,330              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 37,53(37,79)<br>%H: 05,80(05,61)<br>%N: 3,12(3,20)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 26,31(26,54) |
| SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,330              | éthanol           |                          |         |  |

**PhAsO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>**

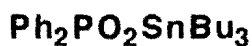
| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>6</sub>                    | 1,930              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 27,53(27,41)<br>%H: 03,15(03,42)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 34,04(34,42) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,930              | éthanol           |                          |         |  |

**PhAsO<sub>3</sub>SnBu<sub>2</sub>**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>6</sub>                    | 2,140              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 38,83(39,05)<br>%H: 05,32(05,62)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 27,43(27,52) |
| SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,140              | éthanol           |                          |         |  |



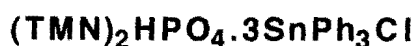
| Réactifs                 | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|--------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_3$             | 2,520              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 47,28(47,39)<br>%H: 04,99(04,89)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 31,18(31,29) |
| $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ | 2,520              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs                 | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|--------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_3$             | 3,800              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 56,83(56,74)<br>%H: 07,30(07,24)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 23,42(23,36) |
| $\text{SnBu}_3\text{Cl}$ | 3,800              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs                 | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|--------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_{12}$          | 2,400              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 41,16(41,24)<br>%H: 02,85(02,85)<br>%N: -(-)<br>%Cl: -(-)<br>%Sn: 22,62(22,46) |
| $\text{SnPh}_3\text{Cl}$ | 4,800              | éthanol à chaud   |                          |         |  |



| Réactifs             | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)   |
|----------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|---|
| L <sub>8</sub>       | 1,800              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 53,74(53,43)<br>%H: 5,05(04,85)<br>%N: 2,02(2,15)<br>%Cl: 07,69(08,03)<br>%Sn: 25,72(25,91) |
| SnPh <sub>3</sub> Cl | 5,400              | éthanol à chaud   |                          |         |   |



| Réactifs             | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|----------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>1</sub>       | 2,500              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 52,78(52,40)<br>%H: 04,83(04,71)<br>%N: 01,54(01,33)<br>%Cl: 07,80(06,20)<br>%Sn: 26,09(26,33) |
| SnPh <sub>3</sub> Cl | 5,000              | éthanol à chaud   |                          |         |  |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>1</sub>                    | 2,930              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 16,86(16,79)<br>%H: 05,02(04,95)<br>%N: 02,81(03,00)<br>%Cl: 14,25(13,81)<br>%Sn: 35,74(35,65) |
| SnMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,930              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>                    | 2,424              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 37,68(37,48)<br>%H: 04,71(04,55)<br>%N: 01,69(01,65)<br>%Cl: 08,57(08,71)<br>%Sn: 21,50(21,36) |
| SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,212              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>                    | 3,007              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 38,90(38,66)<br>%H: 03,40(03,84)<br>%N: -(-)<br>%Cl: 11,50(11,58)<br>%Sn: 28,85(28,54) |
| SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 3,007              | éthanol           |                          |         |  |



| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>1</sub>                    | 2,167              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 39,25(39,51)<br>%H: 04,20(04,36)<br>%N: 01,63(01,92)<br>%Cl: 12,44(12,18)<br>%Sn: 27,73(27,73) |
| SnPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,167              | éthanol           |                          |         |  |

**(Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnBu<sub>2</sub>.Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>SnBu<sub>2</sub>Cl**

| Réactifs                          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>                    | 2,646              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 28,96(28,63)<br>%H: 05,92(06,03)<br>%N: -(-)<br>%Cl: 03,89(04,08)<br>%Sn: 26,04(26,13) |
| SnBu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,323              | éthanol           |                          |         |  |

**H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TMN.SnCl<sub>4</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>1</sub>    | 3,527              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 12,01(12,55)<br>%H: 03,50(03,71)<br>%N: 03,50(03,44)<br>%Cl: 35,52(35,84)<br>%Sn: 29,69(29,46) |
| SnCl <sub>4</sub> | 3,527              | benzène           |                          |         |  |

**H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>TMN.SnBr<sub>4</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>1</sub>    | 2,244              | éthanol           | poudre                   | jaune   | %C: 08,31(08,52)<br>%H: 02,42(02,43)<br>%N: 02,42(02,32)<br>%Br: 55,42(54,92)<br>%Sn: 20,56(20,71) |
| SnBr <sub>4</sub> | 2,244              | benzène           |                          |         |  |

**Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TMN.SnCl<sub>4</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>    | 4,142              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 15,27(15,48)<br>%H: 03,82(03,28)<br>%N: 02,97(03,11)<br>%Cl: 30,11(30,32)<br>%Sn: 25,17(25,76) |
| SnCl <sub>4</sub> | 4,142              | benzène           |                          |         |  |

**Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>TMN.SnBr<sub>4</sub>**

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>4</sub>    | 1,528              | éthanol           | poudre                   | jaune   | %C: 11,09(11,35)<br>%H: 02,77(02,97)<br>%N: 02,16(02,49)<br>%Br: 49,29(48,92)<br>%Sn: 18,28(18,28) |
| SnBr <sub>4</sub> | 1,528              | benzène           |                          |         |  |

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

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>5</sub>    | 4,610              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 22,74(22,87)<br>%H: 04,92(04,67)<br>%N: 02,65(02,06)<br>%Cl: 26,91(26,87)<br>%Sn: 22,49(22,63) |
| SnCl <sub>4</sub> | 4,610              | benzène           |                          |         |  |



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

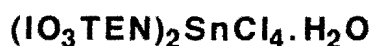
| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>5</sub>    | 1,500              | éthanol           | poudre                   | jaune   | %C: 17,02(16,89)<br>%H: 03,69(03,34)<br>%N: 01,98(01,70)<br>%Br: 45,37(45,57)<br>%Sn: 16,82(16,41) |
| SnBr <sub>4</sub> | 1,500              | benzène           |                          |         |  |

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

| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>3</sub>    | 1,522              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 39,50(39,30)<br>%H: 04,93(05,27)<br>%N: 02,30(02,26)<br>%Cl: 23,36(23,45)<br>%Sn: 19,53(19,76) |
| SnCl <sub>4</sub> | 1,522              | benzène           |                          |         |  |

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

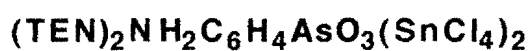
| Réactifs          | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| L <sub>3</sub>    | 1,245              | éthanol           | poudre                   | jaune   | %C: 30,57(30,58)<br>%H: 03,84(04,02)<br>%N: 01,78(01,69)<br>%Br: 40,67(40,22)<br>%Sn: 15,11(15,37) |
| SnBr <sub>4</sub> | 1,245              | benzène           |                          |         |  |



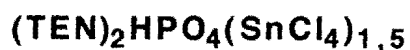
| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_{12}$ | 5,104              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 21,60(21,38)<br>%H: 04,72(04,60)<br>%N: 03,15(03,10)<br>%Cl: 15,98(15,80)<br>%Sn: 13,35(13,28) |
| $\text{SnCl}_4$ | 2,552              | benzène           |                          |         |  |



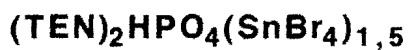
| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_6$    | 1,650              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 22,73(22,51)<br>%H: 03,92(03,70)<br>%N: 03,79(03,51)<br>%Cl: 28,82(28,94)<br>%Sn: 24,09(24,31) |
| $\text{SnCl}_4$ | 3,300              | benzène           |                          |         |  |



| Réactifs        | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $\text{L}_{11}$ | 1,650              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 26,49(26,30)<br>%H: 04,61(05,23)<br>%N: 04,21(04,18)<br>%Cl: 28,50(28,04)<br>%Sn: 23,82(23,44) |
| $\text{SnCl}_4$ | 3,300              | benzène           |                          |         |  |



| Réactifs | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|----------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $L_9$    | 1,300              | éthanol           | poudre                   | blanche | %C: 25,70(25,25)<br>%H: 05,49(05,58)<br>%N: 03,74(03,64)<br>%Cl: 28,51(28,35)<br>%Sn: 23,83(23,74) |
| $SnCl_4$ | 2,600              | benzène           |                          |         |  |



| Réactifs | Quantités (mmoles) | Solvants utilisés | Nature du composé obtenu | Couleur | Analyses Élémentaires calc.(trouv.)  |
|----------|--------------------|-------------------|--------------------------|---------|--|
| $L_9$    | 1,225              | éthanol           | poudre                   | jaune   | %C: 18,94(18,87)<br>%H: 04,04(03,81)<br>%N: 02,76(02,58)<br>%Br: 47,36(47,71)<br>%Sn: 17,56(17,63) |
| $SnBr_4$ | 2,450              | benzène           |                          |         |  |

## INSTRUMENTATION

Les spectres infrarouge ont été enregistrés dans le Nujol à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 580 (4000 - 200  $\text{cm}^{-1}$ ) et d'un spectrophotomètre FTIR NICOLET basse fréquence (600 - 50  $\text{cm}^{-1}$ ); les faces utilisées sont en Iodure de Césium ou en polyéthylène.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'Université de Santiago de Compostela (ESPAGNE) et à l'Université de Paris VII à l'aide d'un spectrophotomètre Dilor Omars 89.

Les spectres Mossbauer ont été enregistrés à l'Université Catholique de Louvain (BELGIQUE) et à l'Université de Padova (ITALIE) en utilisant une source de  $\text{Ca}^{19}\text{SnO}_3$  (Amersham- Royaume Uni) en accélération constante; la source est à température ambiante tandis que l'échantillon est maintenu entre 80 et 100K. Le spectre expérimental est calculé en utilisant un programme adéquat qui permet de déterminer les paramètres  $\delta$  (déplacement isomérique),  $\Delta E$  (éclatement quadripolaire) et  $\Gamma$  (largeur de raie à mi hauteur).

Les spectres RMN en solution ont été enregistrés au centre National des Mesures Physiques de l'Ouest de Rennes (FRANCE) à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker 300.

Le spectre RMN  $^{113}\text{Cd}$  à l'état solide a été enregistré par Dr S. STEUERNAGEL de Bruker Analytische Messtechnik (ALLEMAGNE) avec un spectromètre MSL 100, la référence étant  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyses (C. N. R. S.) de Vernaison (FRANCE).

# **METHODES D'ATTRIBUTION**

## Spectroscopie infrarouge et Raman

### 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 :  $\Gamma_{vib} = 2T_2 + A_1 + E$  pour l'ion libre.

Les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  d'espèce  $T_2$  sont actives en infrarouge et en Raman alors que  $\nu_1$  et  $\nu_2$  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,  $\nu_1$  et  $\nu_2$  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 de  $C_1$  sous forme de deux bandes.

La présence des deux bandes dues à  $\nu_2$  permet de différencier un anion de symétrie  $C_{2v}$  d'un anion de symétrie  $C_s$  ou  $C_1$ . Il n'est pas possible par

spectroscopie infrarouge de différencier un anion de symétrie  $C_s$  d'un anion de symétrie  $C_1$ .

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

| Symétrie de l'anion | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| Td                  | 0       | 0       | 1       | 1       |
| $C_{3v}$            | 1       | 1       | 2       | 2       |
| $C_{2v}$            | 1       | 1       | 3       | 3       |
| $C_s$ ou $C_1$      | 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  $C_{3v}$  ,  $C_s$  ou  $C_1$ .

#### \* Symétrie $C_{3v}$

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

#### \* Symétrie $C_s$ ou $C_1$

L'anion est monodentate ou bi-unidentate; 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 apparaissent 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  $C_s$  ou  $C_1$  suivant leur nature monodentate, bi-unidentate ou tri-unidentate avec les oxygènes perturbés de la même façon ; ils peuvent aussi rester  $C_{3v}$  quand ils sont tri-unidentates ou tri-O-chélatant.

**Il n'est pas possible de faire pour ces oxoanions substitués une corrélation entre la symétrie et l'activité infrarouge comme on peut le faire avec les oxoanions non substitués de type  $YO_3^{n-}$  par exemple.**

On ne peut en effet pas conclure que le groupement  $XO_3^{n-}$  de l'anion  $ZXO_3^{n-}$  est  $C_{3v}$ ,  $C_s$  ou  $C_1$  uniquement à partir du nombre de bandes de  $\nu_3$  (33).

- L'oxoanion de type  $Z_2XO_2^-$  est de symétrie  $C_{2v}$ ; suivant qu'il est monodentate ou bidentate il est  $C_s$  ou  $C_{2v}$ :

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

-Les molécules  $SnX_4$  ( $X = Cl ; Br$ ) sont tétraédriques; les vibrations antisymétriques d'espèce  $T_2$  sont actives en infrarouge. Si  $SnX_4$  est coordiné, l'environnement du métal est en général octaédrique.

\**Cis* coordiné,  $SnX_4$  est de symétrie  $C_{2v}$  et  $T_2$  éclate en trois composantes  $A_1 + B_1 + B_2$  qui sont toutes actives en infrarouge.  $\nu_{as}SnX_4$  apparaît sous forme de trois bandes alors que  $\nu_s SnX_4$  d'espèce  $A_1$  apparaît sous forme d'une raie intense en Raman.

\**Trans* coordiné,  $SnX_4$  est de symétrie  $D_{4h}$ ; parmi les vibrations de valence seule la vibration d'espèce  $E_u$  est active en infrarouge (30- 33). On obtient ainsi une seule bande due à  $\nu_{as}SnX_4$  alors que les vibrations symétriques d'espèce  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  apparaissent sous forme de deux raies intenses en Raman.

- Dans le cas des composés de type  $SnR_2Cl_2$  et  $SnR_3Cl$  ( $X=Cl ; R = Et ; Me$ ); les géométries linéaires des groupements  $SnR_2$  ou plane de symétrie  $D_{3h}$  des groupements  $SnR_3$  sont respectivement liées à la non apparition de  $\nu_s SnR_2$  ou  $\nu_s SnR_3$ . Quand ces bandes apparaissent les squelettes sont coudés ou de symétrie  $C_{3v}$  (34- 40).

### **Spectroscopie Mössbauer**

La spectroscopie Mössbauer (41) est une spectroscopie de résonance qui implique les niveaux fondamentaux et excités du noyau atomique avec émission ou absorption de photon gamma monochromatiques. Les éléments plus favorables à l'expérimentation étant le fer  $^{57}Fe$ , l'étain  $^{119}Sn$  et récemment l'antimoine  $^{121}Sb$ . Son application à la chimie repose sur le fait que l'environnement électronique des noyaux peut influencer suffisamment l'écartement entre les niveaux d'énergie pour rendre la résonance impossible. Le grand intérêt de la spectroscopie Mössbauer est qu'il est possible de compenser facilement ou de mesurer les perturbations causées par les interactions hyperfines. Les interactions hyperfines sont les faibles perturbations induites dans les niveaux nucléaires par les couches électroniques externes responsables des propriétés chimiques des éléments. Il existe trois types d'interactions hyperfines:



- une interaction monopolaire électrique, causée par la pénétration du nuage électronique dans le noyau atomique; elle est responsable du **déplacement isomérique**.

- Une interaction quadripolaire électrique, causée par un gradient de champ électrique externe agissant sur le moment quadripolaire du noyau atomique; elle est responsable de **l'éclatement quadripolaire**.

- une interaction dipolaire magnétique, causée par l'action d'un champ magnétique sur le moment magnétique du noyau; elle est responsable de **l'éclatement magnétique**.

Dans notre étude nous nous intéresserons aux deux paramètres que sont le déplacement isomérique  $\delta$  et l'éclatement quadripolaire  $\Delta E$ .

Le déplacement isomérique peut nous informer sur l'état d'oxydation du métal et les valeurs de l'éclatement quadripolaire nous informent sur l'environnement du métal. Dans le cas de l'étain des études (42, 43) nous ont permis de classer ces valeurs de l'éclatement quadripolaire sur des intervalles en fonction de l'environnement du métal.

Cependant on rencontre des difficultés dans les zones limites de ces intervalles. Pour contourner ces difficultés HERBER (44) a introduit le paramètre  $\rho$  qui se définit comme étant le rapport de l'éclatement quadripolaire sur le déplacement isomérique ( $\Delta E/\delta$ ):

- si  $0 < \rho < 1,8$  alors l'environnement autour de l'étain est tétraédrique

- si  $\rho > 2,1$  l'environnement de l'étain est octaédrique. Cette théorie contestée plus tard par NASIELSKY et coll. (45) est assez satisfaisante dans le cas des composés organostanniques trialkylés(46-49).

Dans le cas des complexes de  $\text{SnCl}_4$ , TUDELA (109) considère que  $\Delta E < 0,53\text{mms}^{-1}$  correspond à un isomère *cis* alors que  $\Delta E > 0,57\text{mms}^{-1}$  correspond à un isomère *trans*.

### **Spectroscopie Mössbauer à température variable**

La spectroscopie Mössbauer à température variable est une technique qui permet d'avoir des renseignements très importants sur la rigidité et la nature des structures des composés. En effet le facteur de LAMB varie avec la température et avec la rigidité des liaisons et est proportionnel à l'aire du spectre Mössbauer notée  $A(T)$ . Ainsi l'étude de la variation du facteur de LAMB en fonction de la température revient à étudier celle de l'aire du spectre. Cette technique consiste à tracer la courbe  $\ln[A(T)]$  en fonction de la température; on obtient une droite de pente  $a = -\frac{d[\ln(A(T))]}{dT}$  qui peut être corrélée à la structure des composés

$dT$

organostanniques:

-si  $0,9 \cdot 10^{-2} < a < 1,5 \cdot 10^{-2} K^{-1}$ , les composés sont linéaires et polymériques (50)

-si  $a > 1,2 \cdot 10^{-2} K^{-1}$  alors les composés sont monomériques (50)

### Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.)

#### *a°/ En solution*

La constante de couplage notée J est un paramètre important surtout pour la détermination de l'environnement autour de l'étain pour les composés organostanniques.

**Exemple:** Dans le cas des dérivés triméthylés l'étain est pentacoordiné avec un environnement bipyramidal trigonal quand  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) > 400\text{Hz}$  et  $^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}-^1\text{H}) \approx 70\text{ Hz}$  (51).

Sur le spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  le nombre de pics nous permet de connaître les différents types d'étain contenu dans la molécule.

La référence pour les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  est le TMS, celle des spectres  $^{119}\text{Sn}$ ,  $\text{SnMe}_4$  et celle des spectres  $^{31}\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

#### *b°/ A l'état solide*

Cette technique est la seule aujourd'hui en spectroscopie qui nous permet de différencier des centres métalliques chimiquement différents quand les composés sont insolubles dans les solvants de RMN. Nous étudieront un spectre de  $^{113}\text{Cd}$ . La référence est  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

# ETUDE SPECTROSCOPIQUE

**COMPLEXES D'ADDITION,  
DE SUBSTITUTION- ADDITION ET DE  
SUBSTITUTION TOTALE AVEC LES  
HALOGENURES METALLIQUES DE TYPE  $\text{MX}_2$   
(M = Zn, Cd, Hg, Mn; X = Cl, Br)**

# **1°/ COMPLEXES D'ADDITION**

ABENOZA et coll. (52) ont fait l'étude i.r. et Raman de  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{HDPO}_2^-$  et  $\text{D}_2\text{PO}_2^-$ . CORBRIDGE et LOW (53) ont étudié les spectres i.r. 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  $\text{PbHPO}_3$ . Ils ont montré que  $\nu_{\text{PH}}$  apparaît sous forme d'une bande faible ou intense entre 2430 et 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Des études détaillées sur  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  et  $\text{HPO}_3^{2-}$  par spectroscopie i. r. et Raman ont été réalisées par TSUBOI (54) et récemment par BICKLEY et coll (55).

RIDENOUR et coll. (56) ont fait les études par spectroscopie i.r., RMN et Mössbauer des dérivés de type  $\text{R}'_2\text{PO}_2\text{SnR}_3$  ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_{13}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Ph}$ ).

Dans notre laboratoire l'étude par spectroscopie i. r. du comportement en tant que ligande des oxoanions tels que  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{PhAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  et  $\text{IO}_3^-$  a été respectivement initiée par GUEYE (25), LAHLOU (24), SALL (16) et ALLOUCH (21). C'est ainsi que les complexes  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN} \cdot \text{SnCl}_4$  (21);  $\text{PhAsO}_3\text{TMN}_2 \cdot 3\text{CuCl}_2$  (24);  $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{SnR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) (16);  $\text{SnPh}_3\text{IO}_3 \cdot 0,4\text{EtOH}$  (21);  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HPO}_3\text{TMN}_2 \cdot n\text{MX}_2$  ( $n = 2, 3$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (25) ont été isolés et étudiés par spectroscopie infrarouge.

Dans ce travail nous avons initié l'étude du comportement de l'anion amino-4 benzène arséniate ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^{2-}$ ) en tant que ligande et avons repris celles de  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{PhAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$  et  $\text{IO}_3^-$  dans le but d'obtenir de nouveaux complexes en utilisant comme cations antagonistes les ions tétraméthyl et tétraéthylammonium.

Nous avons ainsi obtenu des complexes d'addition, de substitution- addition et de substitution totale avec les halogénures métalliques de type  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Mn}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ); sur la base des données spectroscopiques des structures sont proposées. Les attributions des bandes sur les spectres i.r. des complexes sont basées sur les travaux antérieurs relatifs aux oxoanions libres.

### **I-1°/ $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot \text{MX}_2$ ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ( $\text{A}_1 - \text{C}_1$ )**

Sur le tableau I nous avons reporté les données i.r. de ces complexes et sur la figure 1 le spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot \text{ZnCl}_2$ .

Nous essayerons autant que faire se peut de favoriser l'environnement tétraédrique des centres métalliques: ceci est basé sur l'environnement nécessairement tétraédrique des centres métalliques dans  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CdX}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (puisque l'anion est de symétrie  $\text{Td}$ ) (27b).

La présence de  $\nu_{\text{MO}}$  sur les spectres de ces complexes permet de conclure à une coordination oxygène-métal. Entre les dérivés chloré et bromé du zinc nous notons le glissement de la bande due à  $\nu_{\text{ZnX}_2}$  dû à l'effet de masse.

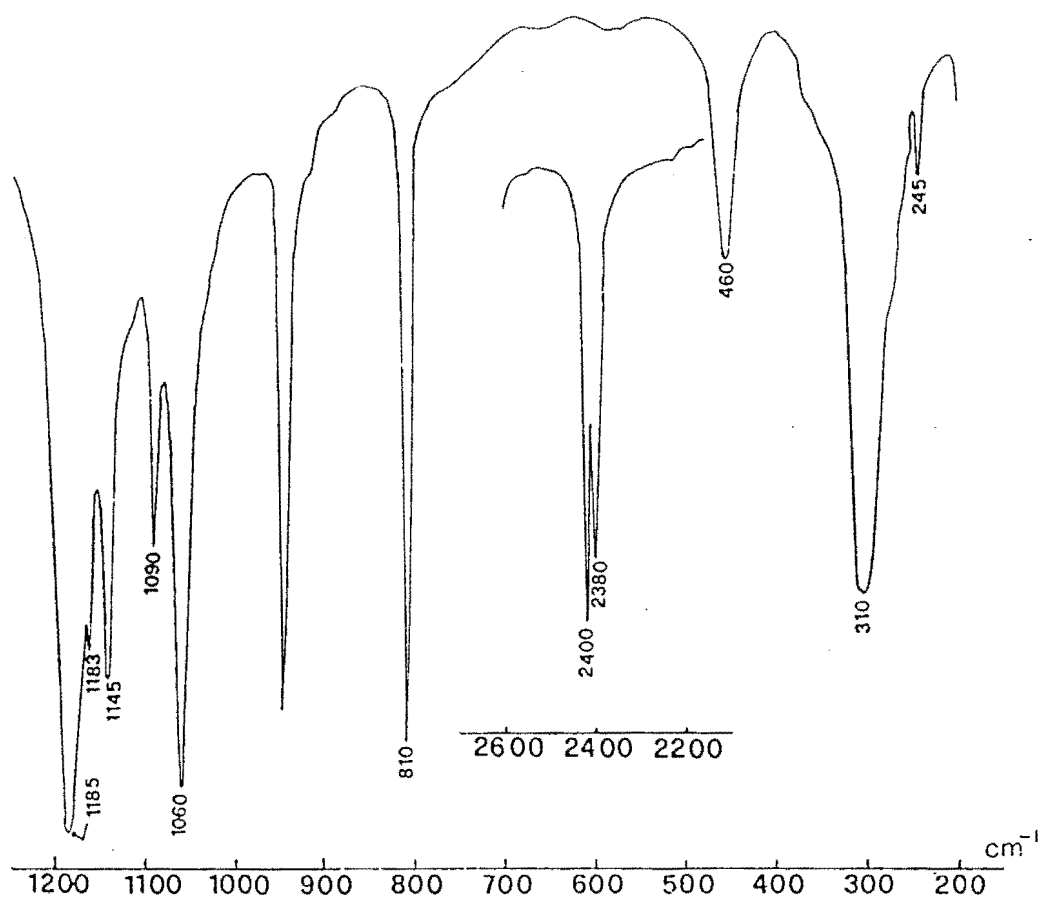


figure 1: Spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot \text{ZnCl}_2$

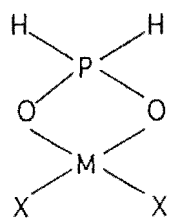


schéma 1a

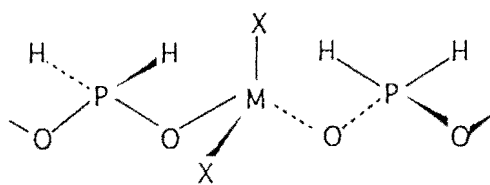
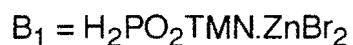
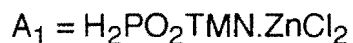


schéma 1b

M = Zn, Cd  
X = Cl, Br

Deux structures sont possibles dans l'hypothèse d'un métal à environnement tétraédrique: une structure discrète avec un anion monochélatant (schéma 1a) et une chaîne infinie avec un anion bi-unidentate (schéma 1b).

D'après MOLLOY et coll. (57) les anions de type  $R_2PO_2^-$  ont une tendance à la polymérisation.



**Tableau I: Données infrarouge des complexes  $A_1$ -  $C_1$**

| attributions | $\nu PH_2$      | $\nu PO_2$                | $\delta PH_2$ | $\omega PO_2$ | $\rho PH_2$ | $\delta PO_2$ | $\rho PO_2$ | $\nu MX_2$ | $\nu MO$ |
|--------------|-----------------|---------------------------|---------------|---------------|-------------|---------------|-------------|------------|----------|
| $A_1$        | 2400tF<br>2380F | 1185tF<br>1183f<br>1060tF | 1145F         | 1090m         | 810tF       | 460m          | -           | 310tF      | 245f     |
| $B_1$        | 2395m<br>2385m  | 1183tF<br>1058F           | 1143m         | 1090m         | 810tF       | 455m          | 285m        | 207tF      | 234F     |
| $C_1$        | 2380F<br>2410m  | 1175F<br>1062F            | 1140F         | 1110F         | 810F        | 455F          | 322m        | 178tF      | 241m     |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible; X = Cl, Br

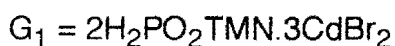
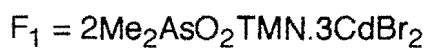
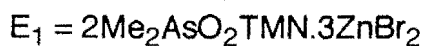
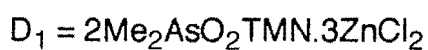
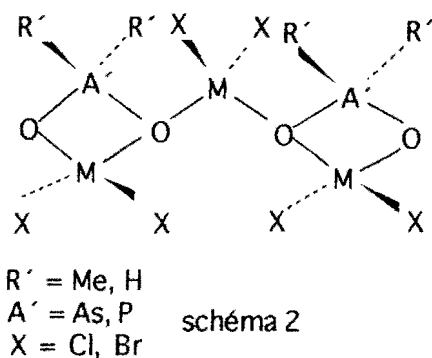
**I - 2% / 2R'<sub>2</sub>A'O<sub>2</sub>TMN.3MX<sub>2</sub> (R' = H, Me; A' = P, As; M = Zn, Cd; X = Cl, Br) ( $D_1$ - $G_1$ )**

Les données i.r. de ces complexes sont regroupées sur le tableau II et le spectre de  $2Me_2AsO_2TMN.3ZnBr_2$  est reporté sur la figure 2.

Ces complexes peuvent être considérés comme formés de deux complexes 1-1 de type  $R'_2A'O_2TMN.MX_2$  se partageant une molécule de  $MX_2$ , ce qui revient à considérer une molécule de  $(TMN)_2MX_4$  (27a) dans laquelle deux ions complexes  $[R'_2A'O_2MX_2]^-$  se sont substitués à deux halogénures.

On obtient ainsi une structure discrète dans laquelle tous les centres métalliques sont tétraédriques (schéma 2).





**Tableau II: Données infrarouge des complexes  $D_1$ -  $G_1$**

| Attributions | $\nu A'R'_2$   | $\nu A'O_2$                           | $\delta A'O_2$ | $\rho A'O_2$ | $\nu MX_2$ | $\nu MO$ |
|--------------|----------------|---------------------------------------|----------------|--------------|------------|----------|
| $D_1$        | 650F<br>610m   | 920m<br>886F<br>850f<br>832m<br>782tF | 525tF<br>441F  | 325m         | 280tF      | 231m     |
| $E_1$        | 652m<br>610f   | 920m<br>880F<br>850f<br>837m<br>785tF | 517tF<br>441F  | 289F         | 206tF      | 241m     |
| $F_1$        | 650m<br>605f   | 910f<br>837tF<br>785tF                | 400F<br>357m   | 322m         | 178tF      | 288m     |
| $G_1$        | 2438m<br>2417m | 1065tF<br>1030tF                      | 455m           | 321m         | 178tF      | 281m     |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible;  $A' = \text{As, P}$ ;  $R' = \text{Me, H}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$   
 $\delta PH_2$ ,  $\omega PH_2$  et  $\rho PH_2$  sont respectivement localisées à 1140(m), 1105(tF) et 825  $\text{cm}^{-1}$ (F).

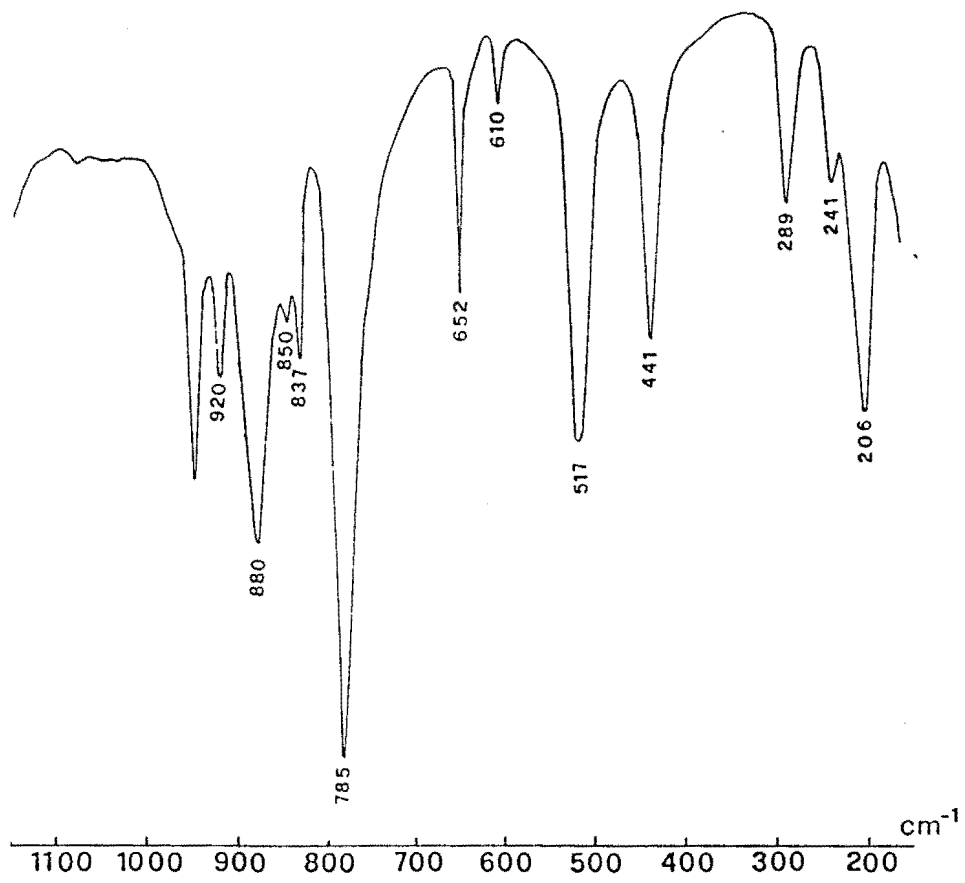
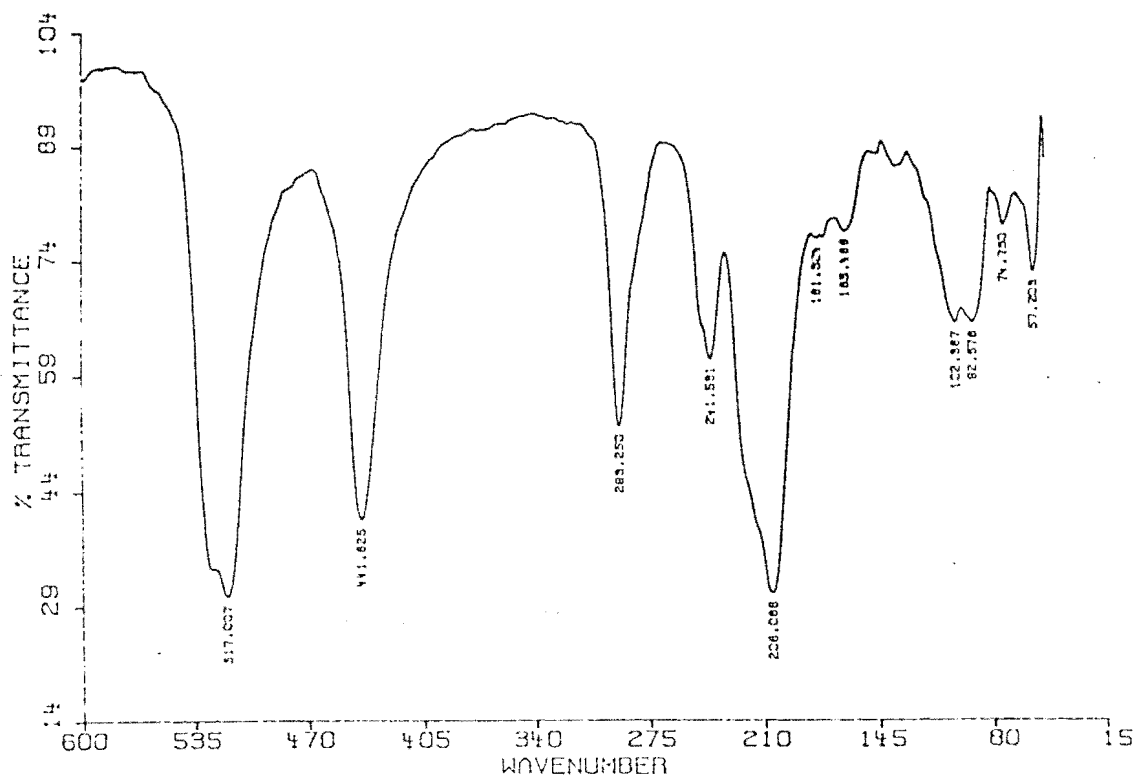


figure 2: Spectre infrarouge de  $2\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN} \cdot 3\text{ZnBr}_2$



**I-3°/  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{NR}_4 \cdot n\text{MX}_2$  ( R = Me, Et; M = Hg, Cd, Sn; X = Cl, Br;  
n = 2, 3) ( $\text{H}_1\text{-M}_1$ )**

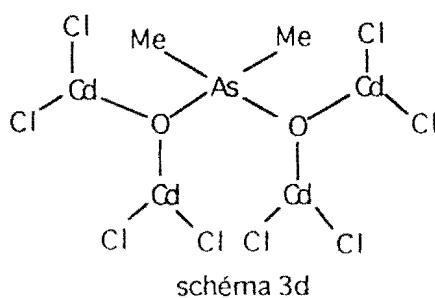
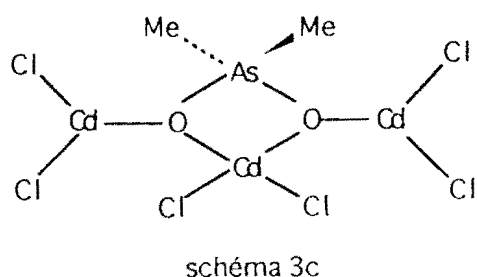
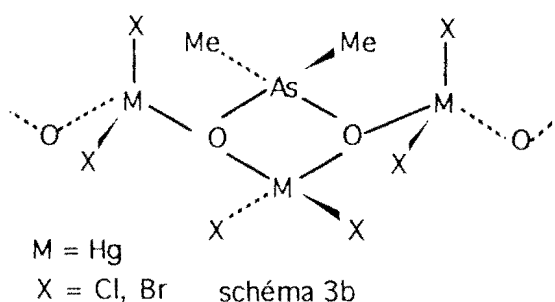
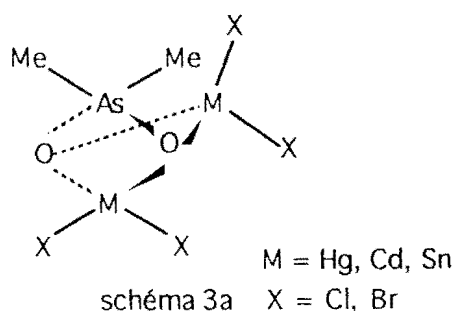
Les données i.r. sont regroupées sur le tableau III et le spectre de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN} \cdot 2\text{HgBr}_2$  ( $\text{H}_1$ ) reporté sur la figure 3.

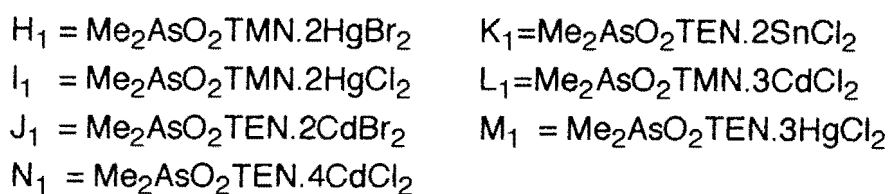
Nous notons une similitude spectrale dans le cas des complexes du mercure.

Dans l'hypothèse d'un métal à environnement tétraédrique deux structures sont possibles pour les composés 1-2 ( $\text{H}_1$ ,  $\text{I}_1$ ,  $\text{J}_1$  et  $\text{K}_1$ ): une structure discrète avec un anion bichélatant (schéma 3a) et une structure de type chaîne infinie avec un anion monochélatant et bi-unidentate (schéma 3b).

Pour les composés 1-3 ( $\text{L}_1$ ,  $\text{M}_1$ ) nous proposons une structure discrète contenant un anion bi-unidentate et monochélatant avec deux molécules de  $\text{CdCl}_2$  dont le cadmium a un environnement triangulaire et une molécule de  $\text{CdCl}_2$  dont le cadmium a un environnement tétraédrique (schéma 3c). (On aurait pu faire participer les chlorures de la molécule de  $\text{CdCl}_2$  du milieu afin d'avoir un environnement tétraédrique).

Pour le complexe 1-4 ( $\text{N}_1$ ) nous proposons une structure discrète avec un anion tétradentate (schéma 3d) avec un environnement triangulaire autour du cadmium.





**Tableau III: Données infrarouge des complexes H<sub>1</sub>- M<sub>1</sub>**

| Attributions   | vAsO <sub>2</sub>              | vAsC <sub>2</sub> | δAsO <sub>2</sub>    | δAsC <sub>2</sub><br>ρAsO <sub>2</sub> | vMX <sub>2</sub> | vMO  |
|----------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|--|------------------|------|
| H <sub>1</sub> | 920f<br>885m<br>815m<br>790F   | 640m<br>605f      | 405tF                | 316tF                                  | 235F             | 213m |
| I <sub>1</sub> | 920m<br>890m<br>832m<br>790F   | 645m<br>605f      | 462m<br>401tF        | 316F                                   | 356F             | 258m |
| J <sub>1</sub> | 908m<br>867f<br>842F           | 645f<br>606f      | 420F<br>400F         | 317m                                   | 180F             | 235m |
| K <sub>1</sub> | 915m<br>832F<br>820F           | 650m<br>602f      | 487F<br>437F         | 350f                                   | 315F             | 250f |
| L <sub>1</sub> | 920f<br>900f<br>840tf<br>788tf | 650m<br>605f      | 419F<br>406F<br>365m | 331f                                   | 201tF            | 291f |
| M <sub>1</sub> | 920f<br>890m<br>830m           | 645m<br>609f      | 470f<br>428f         | 285f                                   | 345F             | 258f |
| N <sub>1</sub> | 910f<br>870m<br>842F           | 650m<br>605f      | 450f<br>420F         | 370f                                   | 220F             | 232f |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible; X = Cl, Br

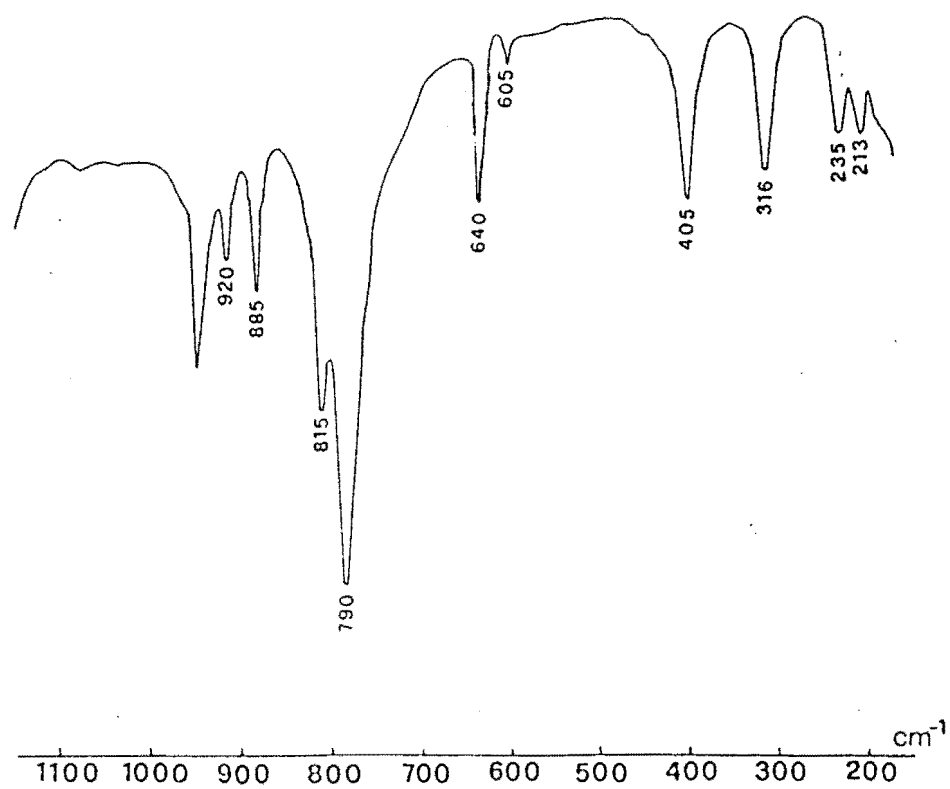
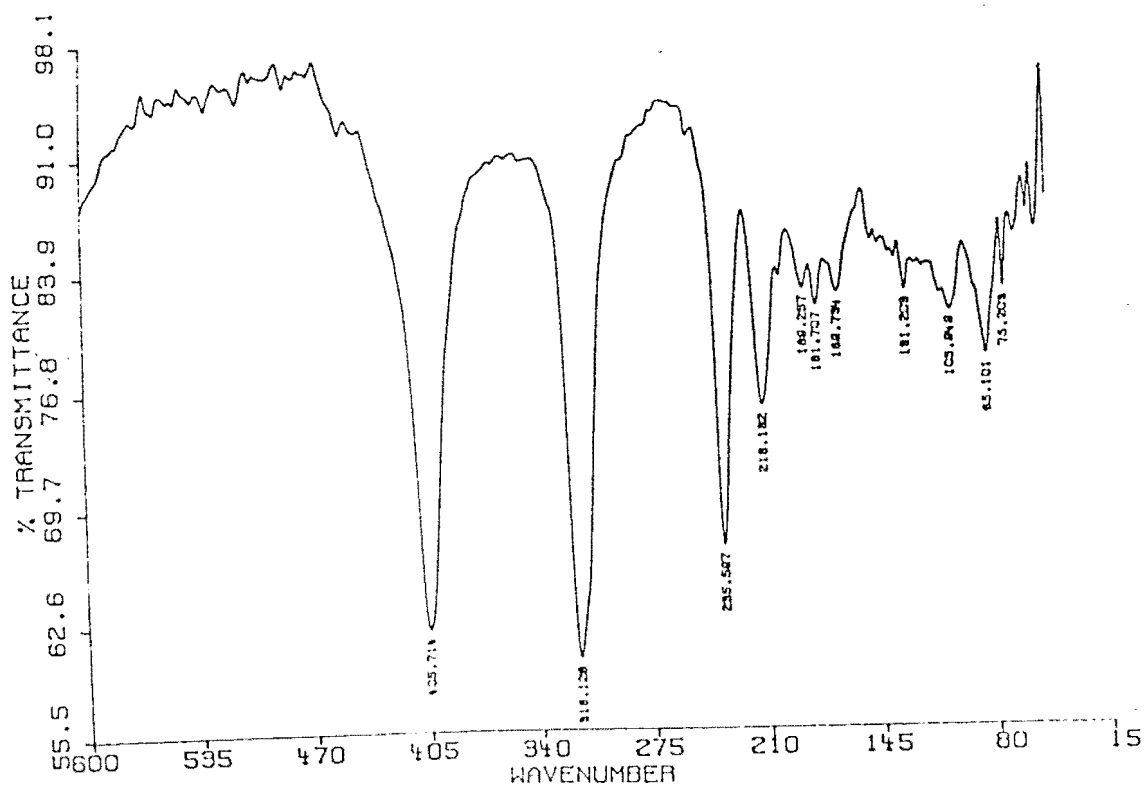


figure 3: Spectre infrarouge de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN} \cdot 2\text{HgBr}_2$



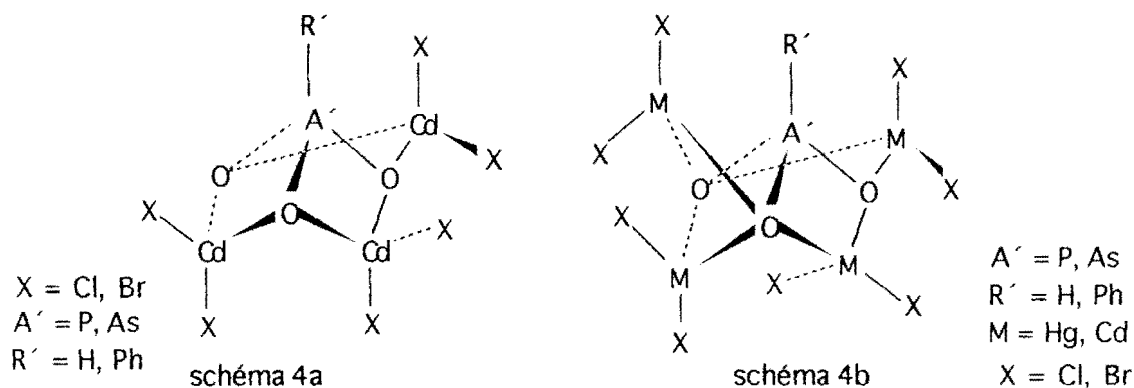
**I-4°/  $R'A'O_3NR_4 \cdot nMX_2$  ( $R' = H, Ph; A' = P, As; R = Et, Me; n = 3, 4;$   
 $M = Hg, Cd; X = Cl, Br$ ) ( $O_1$ - $V_1$ )**

Sur le tableau IV nous avons regroupé les données i.r. de ces complexes; le spectre de  $PhAsO_3(TMN)_2 \cdot 3CdCl_2$  ( $O_1$ ) est reporté sur la figure 4a et le spectre RMN  $^{113}Cd$  à l'état solide de  $Q_1$  sur la figure 4b.

La présence d'une raie à -79 ppm sur le spectre RMN $^{113}Cd$  à l'état solide permet de conclure à un seul type de cadmium.

Pour les complexes 1-3 ( $O_1, P_1, Q_1$ ) nous proposons dans l'hypothèse d'un métal à environnement tétraédrique une structure discrète avec un anion trichélatant (schéma 4a).

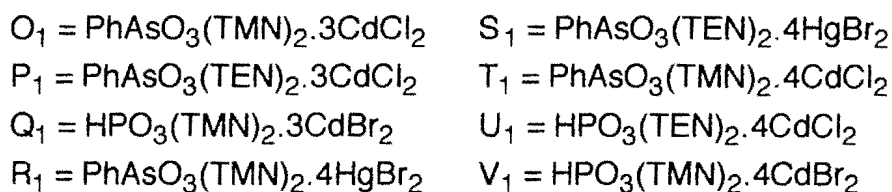
Dans le cas des complexes 1-4 ( $R_1$ - $V_1$ ) l'anion est tétrachélatant avec un métal à environnement tétraédrique (schéma 4b).



**I-5°/  $NH_2C_6H_4AsO_3(TMN)_2 \cdot nMX_2$  ( $M = Zn, Cd; X = Cl, Br; n = 2, 3, 4$ )  
 $(O_1 - R_1)$**

Sur le tableau V nous avons regroupé les données i.r. de ces complexes; le spectre de  $NH_2C_6H_4AsO_3(TMN)_2 \cdot 2ZnCl_2$  ( $W_1$ ) est reporté sur la figure 5.

Pour les complexes 1-2 ( $W_1, X_1$ ) nous proposons une structure discrète avec un anion bichélatant et un métal à environnement tétraédrique (schéma 5a). L'anion est trichélatant dans le cas du complexe 1-3 ( $Y_1$ ) (schéma 5b) et tétrachélatant dans le cas du complexe 1-4 ( $Z_1$ ) (schéma 5c). On ne peut cependant pas exclure la participation du groupement  $NH_2$  comme centre donneur.



**Tableau IV: Données infrarouge des complexes O<sub>1</sub>- V<sub>1</sub>**

| Attributions   | $\nu A'O_3$             | $\nu A'R'$ | $\delta A'O_3$               | $\nu MX_2$ | $\nu MO$ |
|----------------|-------------------------|------------|------------------------------|------------|----------|
| O <sub>1</sub> | 865tF<br>805ep<br>790F  | 690F       | 416m<br>393m<br>350f         | 202tF      | 248f     |
| P <sub>1</sub> | 870m<br>838m<br>781F    | 690F       | 429F<br>393m<br>356m         | 251tF      | 297f     |
| Q <sub>1</sub> | 1070F<br>1050f<br>1030m | 2415f      | 587F<br>512m<br>455f         | 152F       | 268m     |
| R <sub>1</sub> | 839F<br>825F<br>785tF   | 690F       | 411f<br>362f<br>346m<br>320m | 187F       | 227f     |
| S <sub>1</sub> | 870f<br>830m<br>790F    | 695m       | 421m<br>374F<br>339f<br>310m | 191tF      | 220f     |
| T <sub>1</sub> | 865F<br>810m<br>790m    | 690m       | 416m<br>393m<br>350m         | 202F       | 278f     |
| U <sub>1</sub> | 1068tF<br>1040m         | 2400f      | 610F<br>520m                 | 220tF      | 258m     |
| V <sub>1</sub> | 1075F<br>1055F<br>1030m | 2415f      | 590m<br>510f<br>458f         | 187m       | 272F     |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement; X = Cl, Br  
A' = P, As; R' = H, Ph. Pour les complexes de HPO<sup>3-</sup> =  $\nu PH$  et  $\delta PH$  apparaissent respectivement aux environs de 2400 cm<sup>-1</sup> et 1010 cm<sup>-1</sup>

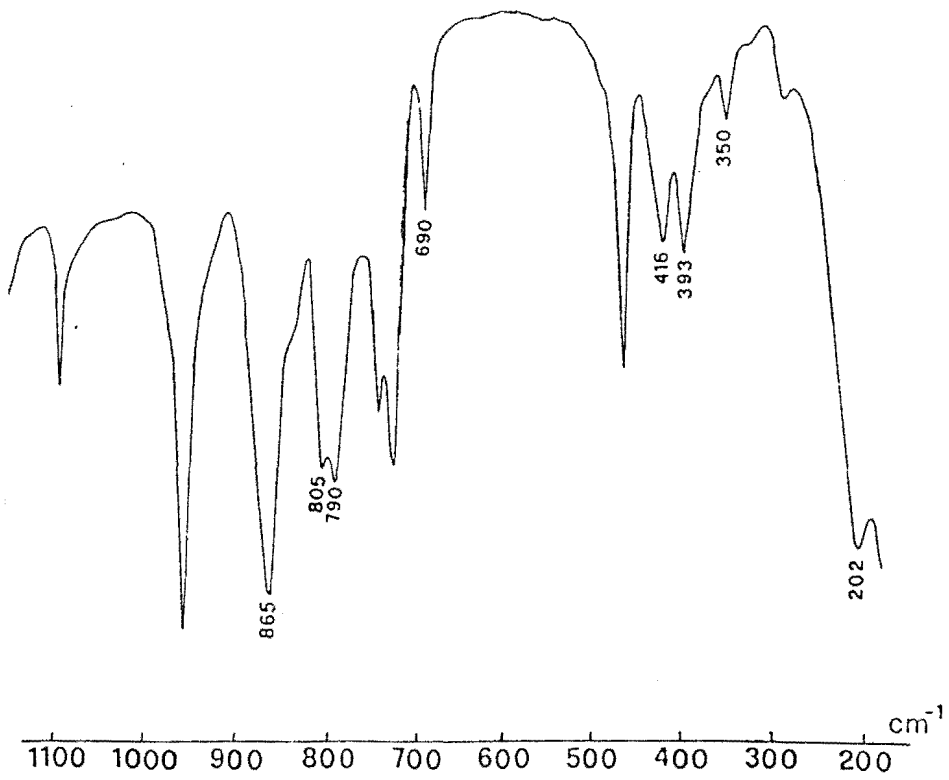
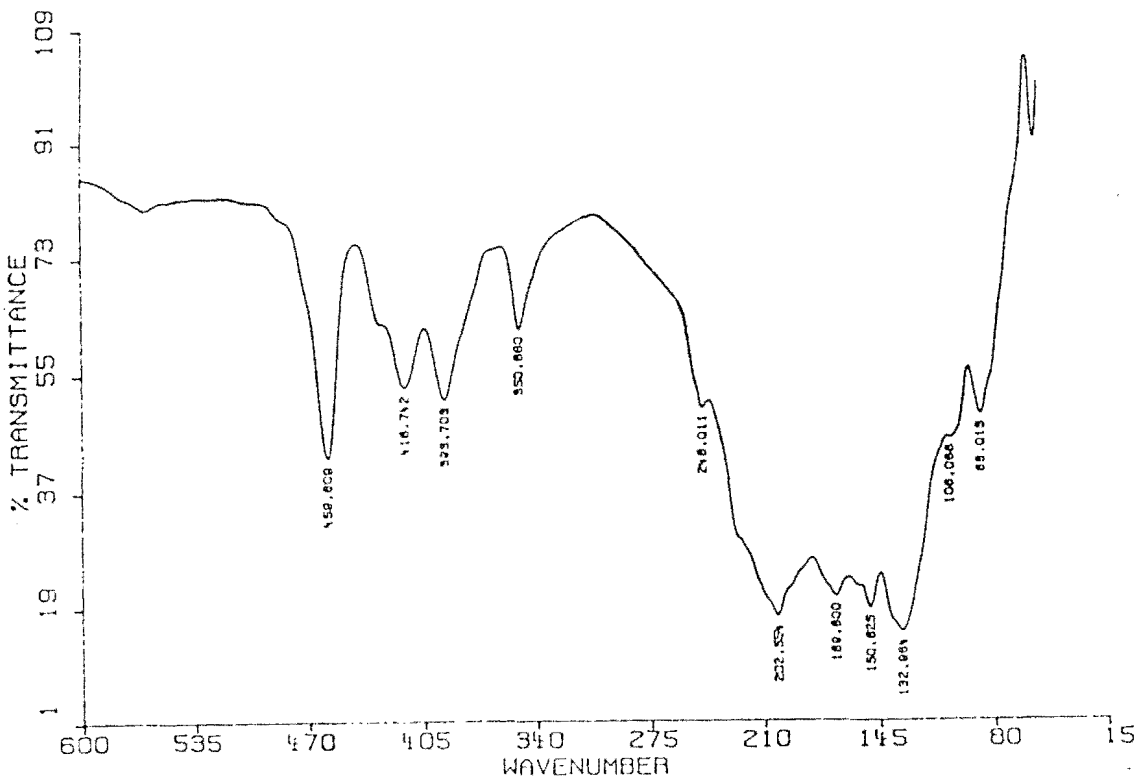


Figure 4a: Spectre infrarouge de  $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{CdCl}_2$





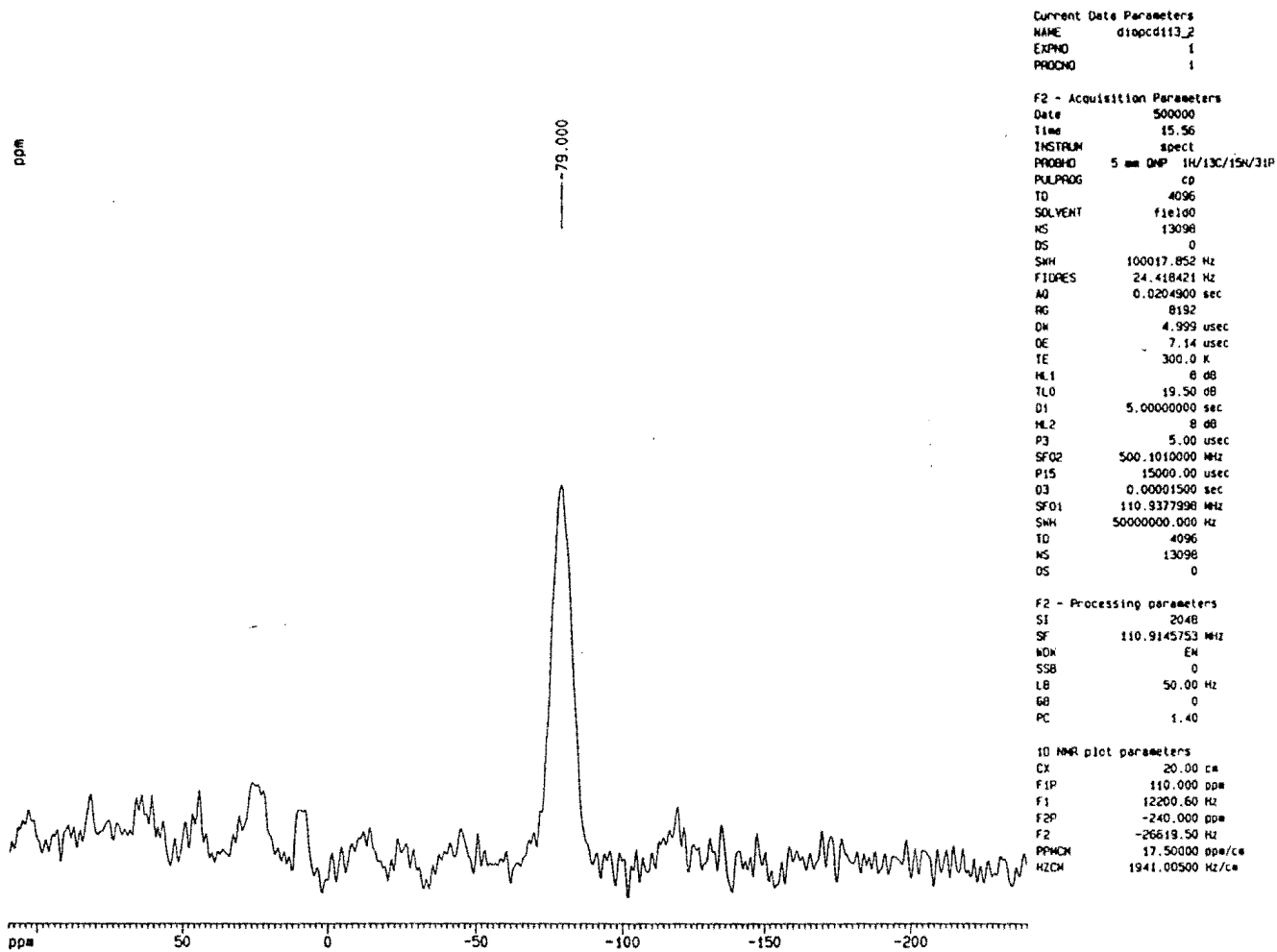


figure 4b: Spectre RMN  $^{113}\text{Cd}$  à l'état solide de  $(\text{TMN})_2\text{HPO}_3 \cdot 3\text{CdBr}_2$

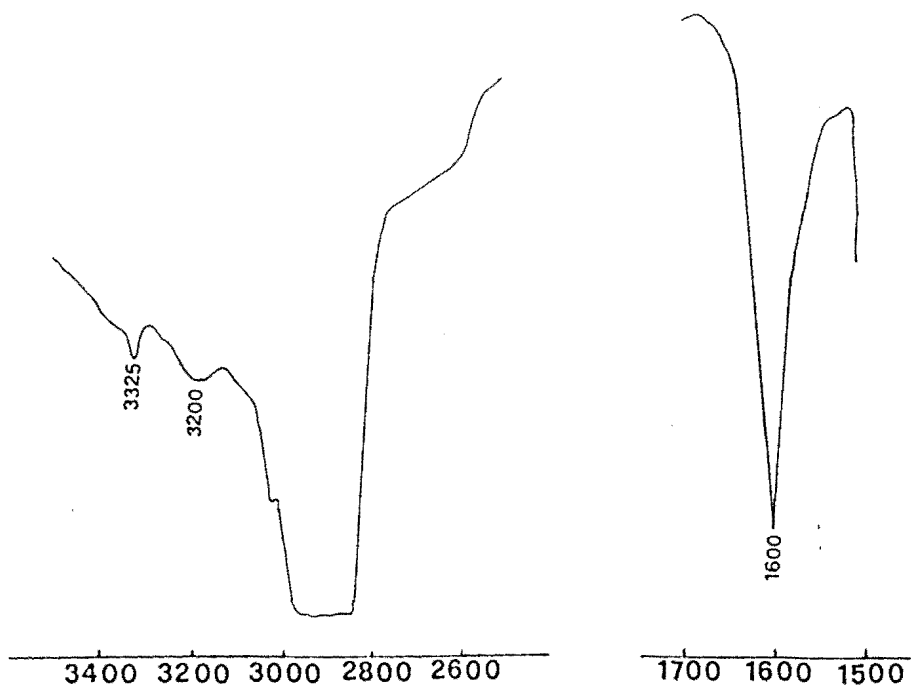
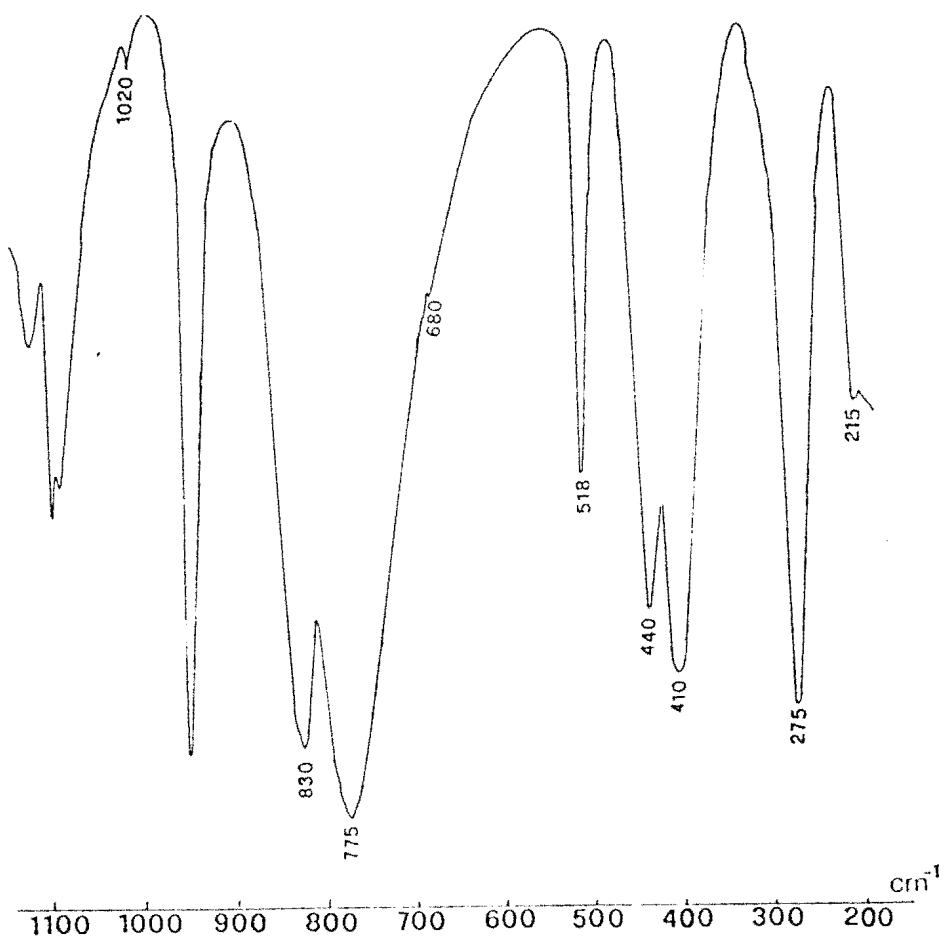
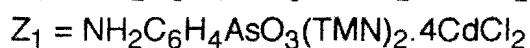


figure 5: Spectre infrarouge de  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{TMN})_2 \cdot 2\text{ZnCl}_2$

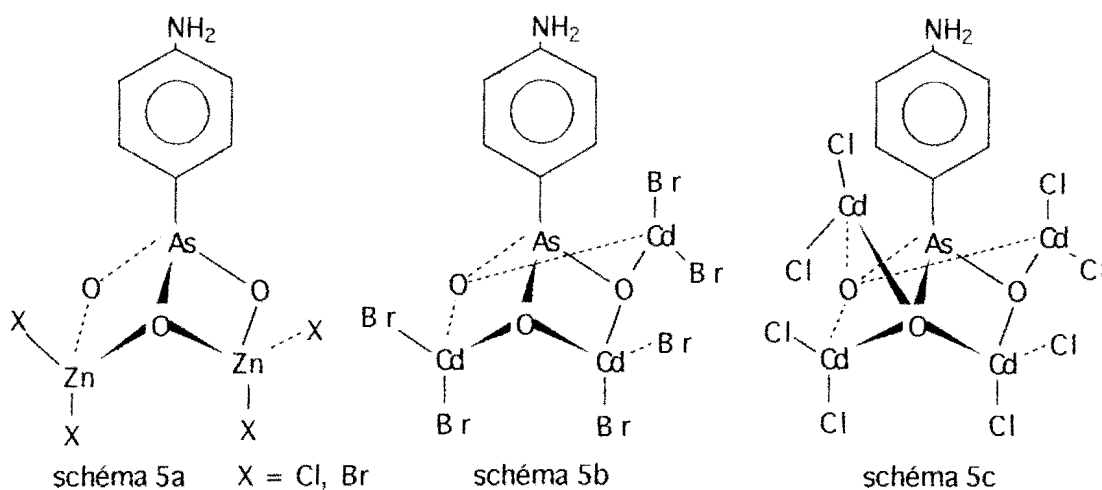




**Tableau V: Données Infrarouge des complexes  $W_1$ -  $Z_1$**

| Attributions | $\nu\text{NH}_2$ | $\delta\text{NH}_2$ | $\omega\text{NH}_2$ | $\rho\text{NH}_2$ | $\nu\text{AsO}_3$      | $\nu\text{AsC}$ | $\delta\text{AsO}_3$ | $\nu\text{MX}_2$ | $\nu\text{MO}$ |
|--------------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------------|-----------------|----------------------|------------------|----------------|
| $W_1$        | 3325f<br>3200f   | 1600F               | 1020f               | 518F              | 830tF<br>775tF         | 680ep           | 440F<br>410tF        | 275tF            | 215ep          |
| $X_1$        | 3330f<br>3200f   | 1600F               | 1020f               | 509F              | 825F<br>775tF          | 670f            | 435F<br>402tF        | 203tF            | 225ep          |
| $Y_1$        | 3300f<br>3240f   | 1600F               | 1030f               | 515F              | 870F<br>830tF<br>776tF | 670f            | 453m<br>424F         | 150tF            | 275m           |
| $Z_1$        | 3300f<br>3240f   | 1600m               | 1040f               | 517m              | 870F<br>830tF<br>767F  | 670f            | 425F                 | 201tF            | 250ep          |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement; X = Cl, Br



### I-6% / $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot n\text{HgCl}_2$ ( $n = 1, 2$ ) ( $S_1, T_1$ )

Les données infrarouge et Raman sont regroupées sur le tableau VI. Les spectres i.r. et Raman de  $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot 2\text{HgCl}_2$  sont reportés sur les figures 6a et 6b.

L'éclatement de  $\nu_3$  et de  $\nu_4$  sur les spectres infrarouge et Raman de ces complexes indique que l'anion  $\text{IO}_3^-$  est de symétrie  $C_s$  ou  $C_1$ .  $\nu\text{HgO}$  présente à  $225 \text{ cm}^{-1}$  sur

les spectres i.r. des complexes 1-1 et 1-2 confirme la liaison entre le ligande et  $\text{HgCl}_2$ .  $\nu\text{HgCl}_2$  est localisée à  $350\text{ cm}^{-1}$  sur les deux spectres des complexes.

La multiplicité des bandes dues à  $\nu_3$  et  $\nu_4$  s'explique par un effet de cristal.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons dans le cas du complexe 1-2 une structure discrète avec un anion bichélatant (schéma 6a). Pour le complexe 1-1 la structure est discrète avec un anion monochélatant (schéma 6b). Dans les deux cas le métal a un environnement tétraédrique.

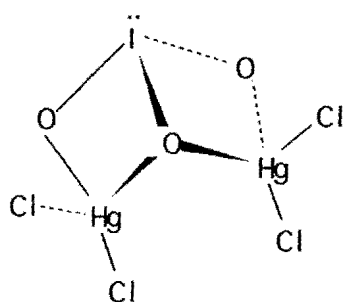


schéma 6a

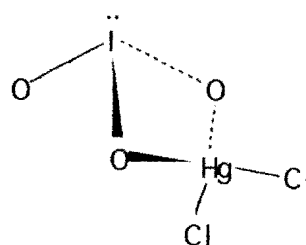
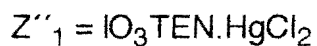


schéma 6b



**Tableau VI: Données infrarouge des complexes  $Z'_1$ -  $Z''_1$**

| Attributions | $\nu_1$          | $\nu_2$         | $\nu_3$                                    | $\nu_4$                                    | $\nu\text{MX}_2$ | $\nu\text{HgO}$ |
|--------------|------------------|-----------------|--|--|------------------|-----------------|
| $Z'_1$       | 760F<br>(758F)   | 460F<br>(472m)  | 730F (717F)<br>695F (692F)<br>670ep (665f) | 435F (415m)<br>400m (396m)<br>300m (324m)  | 350tF            | 225m            |
| $Z''_1$      | 760tF<br>(756tF) | 460tF<br>(467f) | 740F (716F)<br>695F (690F)<br>670ep(664ep) | 432F (412m)<br>400m (393ep)<br>330F (322m) | 350tF            | 225m            |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement; X = Cl, Br

Les fréquences en Raman sont mises entre parenthèses

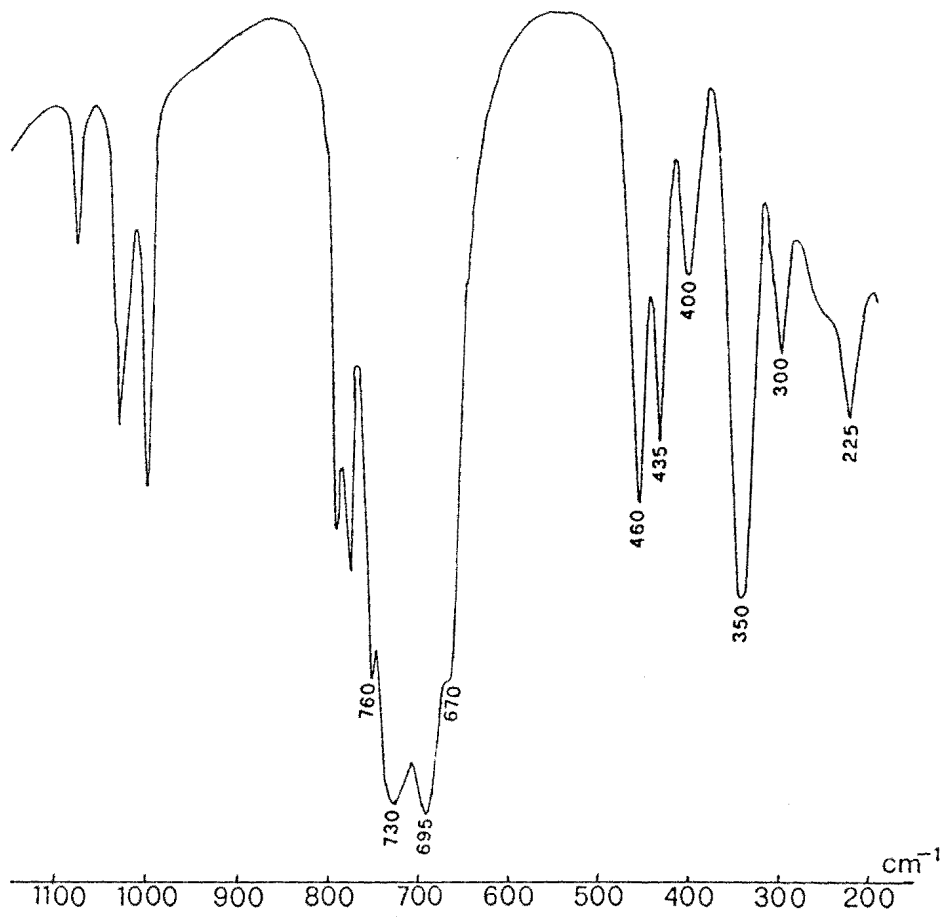


figure 6a: Spectre infrarouge de  $\text{IO}_3\text{TEN}.2\text{HgCl}_2$

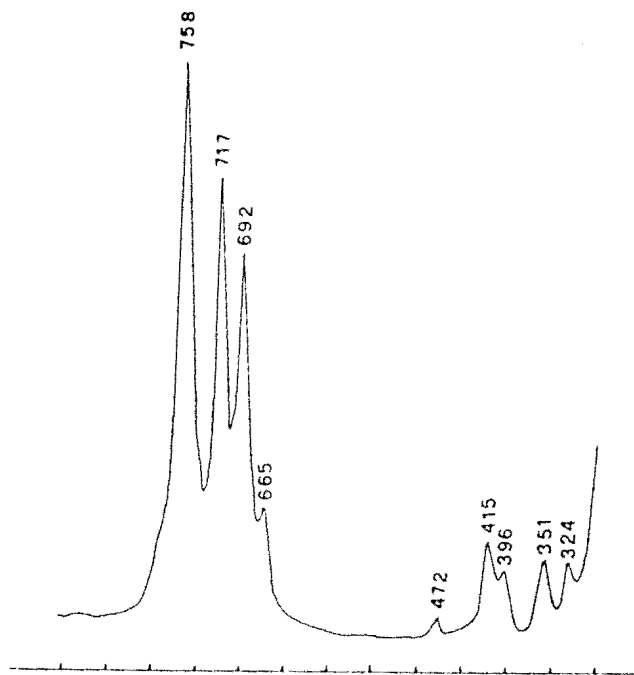


figure 6b: Spectre Raman de  $\text{IO}_3\text{TEN}.2\text{HgCl}_2$

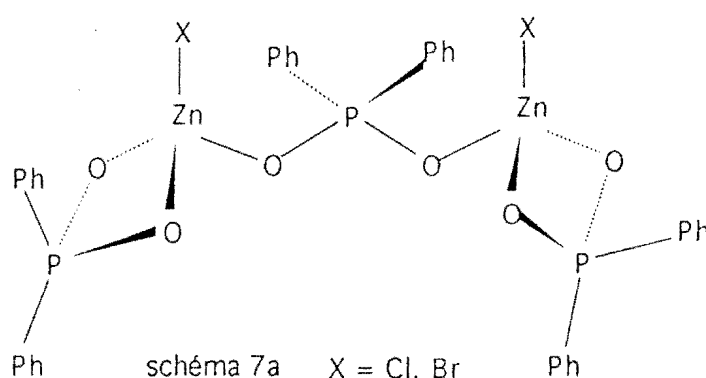
**Ila°/ COMPLEXES DE  
SUBSTITUTION ADDITION**

**IIa-1°/ NR<sub>4</sub>(R'<sub>2</sub>A'O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>M.nMX<sub>2</sub> (R = Me, Et; R' = Me, Ph; A' = P, As;  
n = 1, 2, 3; M = Zn, Mn; X = Cl, Br) (A<sub>2</sub>-E<sub>2</sub>)**

Les données infrarouge de ces composés sont regroupées sur le tableau VII et le spectre i.r. de TEN(Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Zn.ZnBr<sub>2</sub> (B<sub>2</sub>) reporté sur la figure 7.

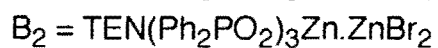
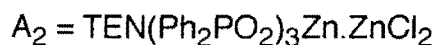
Notons la similitude spectrale entre les complexes chloré (A<sub>2</sub>) et bromé (B<sub>2</sub>) de l'ion diphénylphosphinate d'une part et les complexes cacodylate du mercure d'autre part. La présence de νMO est due à la liaison métal-ligande.

Les complexes A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> peuvent être considérés comme deux molécules de Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>ZnX qui se partagent un ion diphénylphosphinate. La structure proposée est discrète dans le cas des complexes A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> avec un anion bi-unidentate et deux anions monochélatants, l'environnement autour du Zn étant tétraédrique (schéma 7a).



Pour le complexe C<sub>2</sub> la structure est discrète avec deux anions monochélatants et monodentates et un anion monochélatant, l'environnement autour de Mn est tétraédrique (schéma 7b).

Les complexes D<sub>2</sub> et E<sub>2</sub> peuvent être considérés comme deux molécules de [Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>MnX] qui viennent se fixer au complexe TMNMe<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>.2MnX<sub>2</sub> (X = Cl, Br). La structure proposée est discrète avec un anion bichélatant et monodentate et deux anions monochélatants, l'environnement autour de Mn est tétraédrique, (schéma 7c).



**Tableau VII: Données infrarouge des complexes A<sub>2</sub>- E<sub>2</sub>**

| Attributions   | $\nu A'C_2$   | $\nu A'O_2$                                  | $\delta A'O_2$ | $\delta A'C_2$ | $\rho A'O_2$<br>$\delta AsC_2$ | $\nu MX_2$ | $\nu MO$ |
|----------------|---------------|--|----------------|----------------|--------------------------------|------------|----------|
| A <sub>2</sub> | 765F<br>703tF | 1210tF<br>1160m<br>1130tF<br>1050tF          | 555tF<br>540F  | 301m           | 390m                           | 310F       | 245f     |
| B <sub>2</sub> | 761F<br>701tF | 1205tF<br>1170f<br>1160f<br>1130tF<br>1050tF | 548F<br>535F   | 301F           | 387F                           | 215F       | 231ep    |
| C <sub>2</sub> | 650F<br>612f  | 919F<br>902F<br>870m<br>840tF<br>785tF       | 405tF<br>370f  | 302m           | 327m                           | 218tF      | 243ep    |
| D <sub>2</sub> | 647F<br>603f  | 920m<br>902m<br>875m<br>845tF<br>795tF       | 407F<br>367m   | 308f           | 332m                           | 227F       | 248f     |
| E <sub>2</sub> | 650m<br>608f  | 920f<br>865ep<br>840tF<br>760tF              | 404F<br>374m   | 301f           | 329                            | 209F       | 243m     |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement;



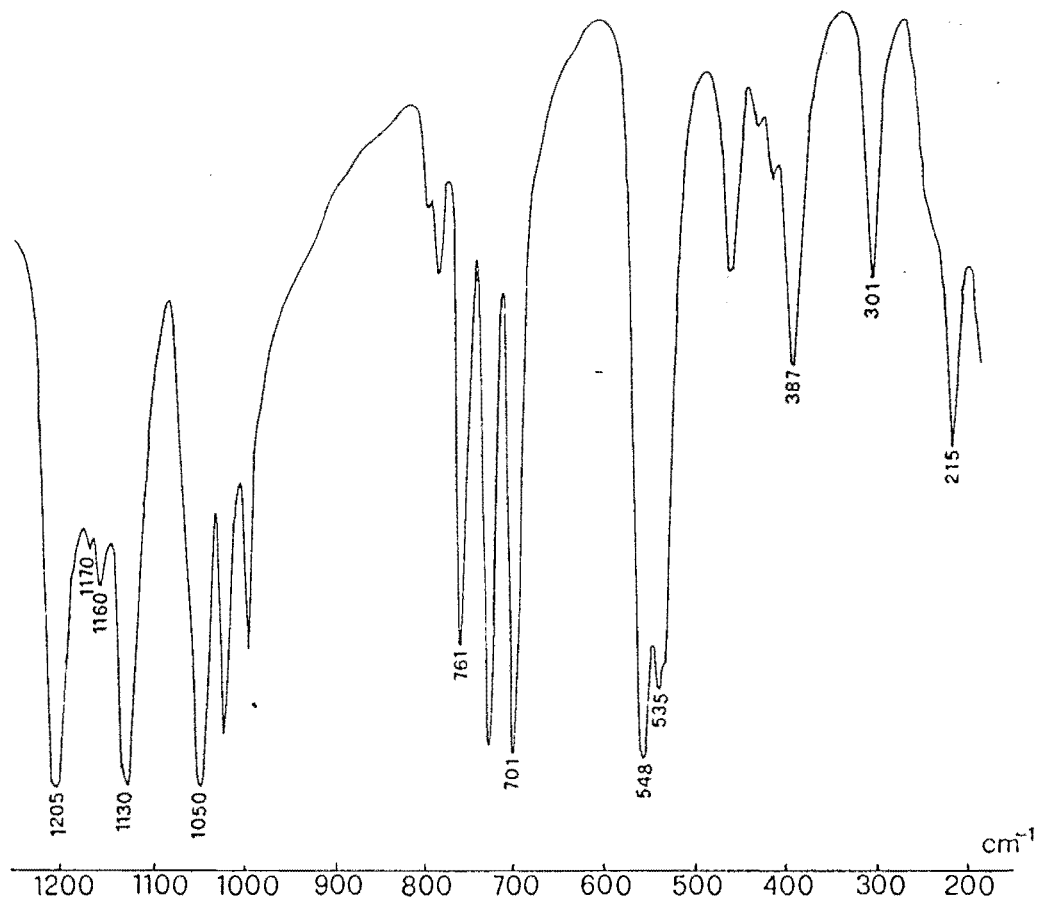
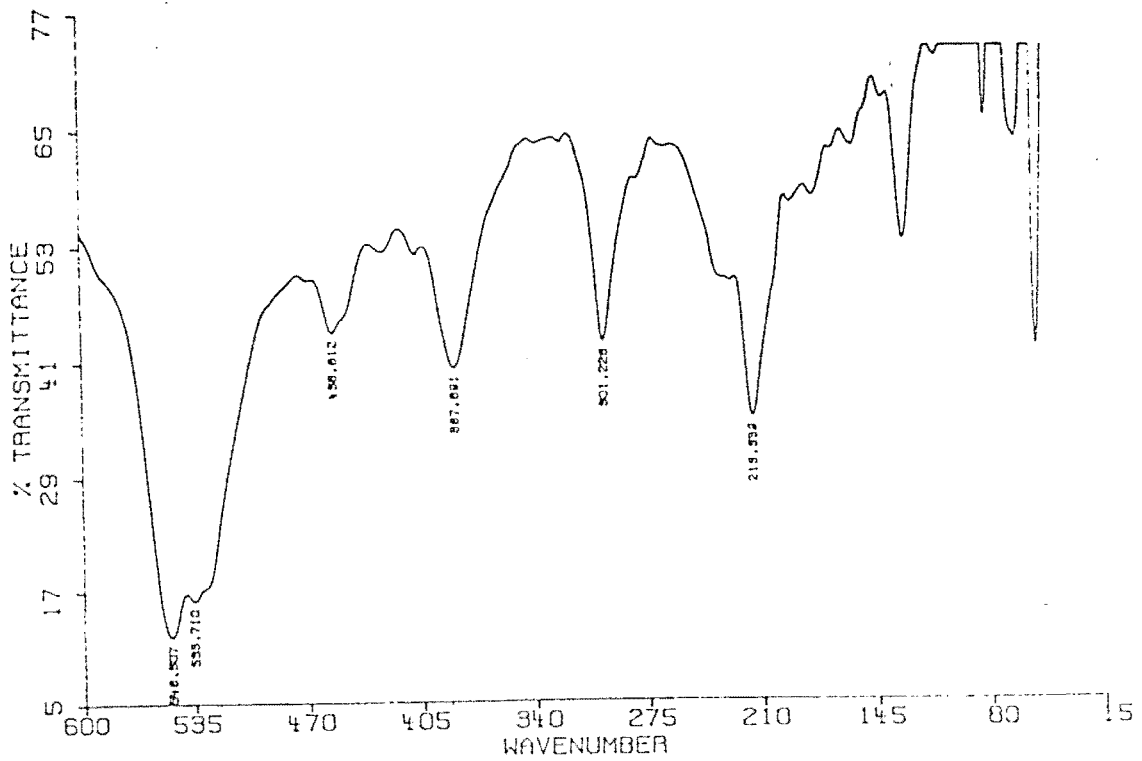
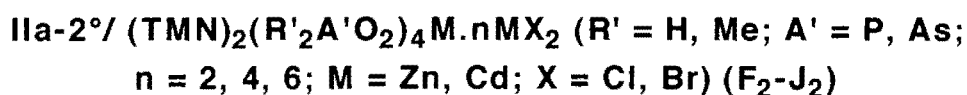
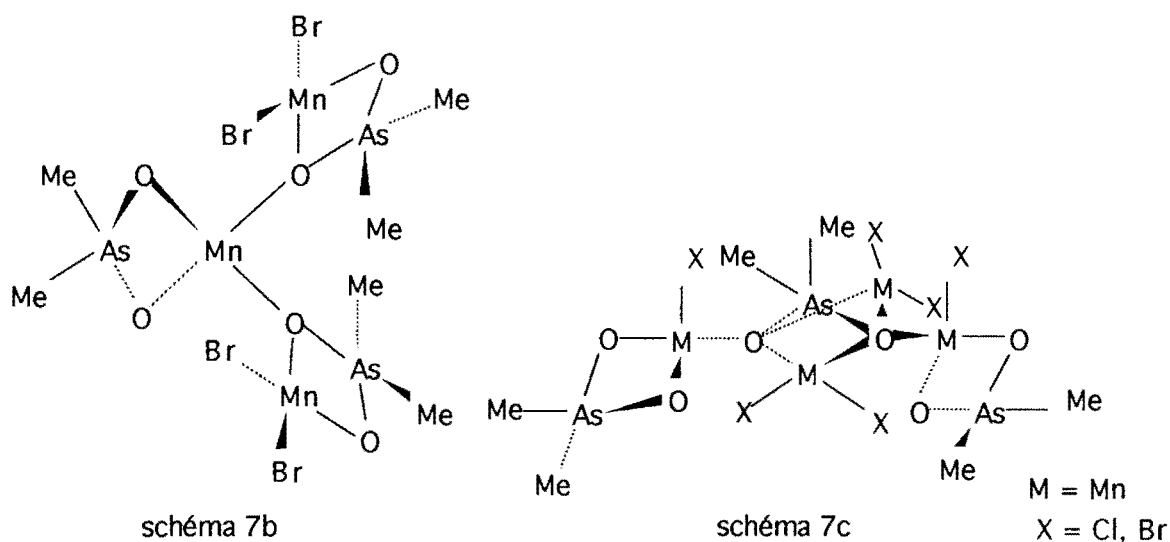


figure 7: Spectre infrarouge de  $TEN(Ph_2PO_2)_3Zn.ZnBr_2$



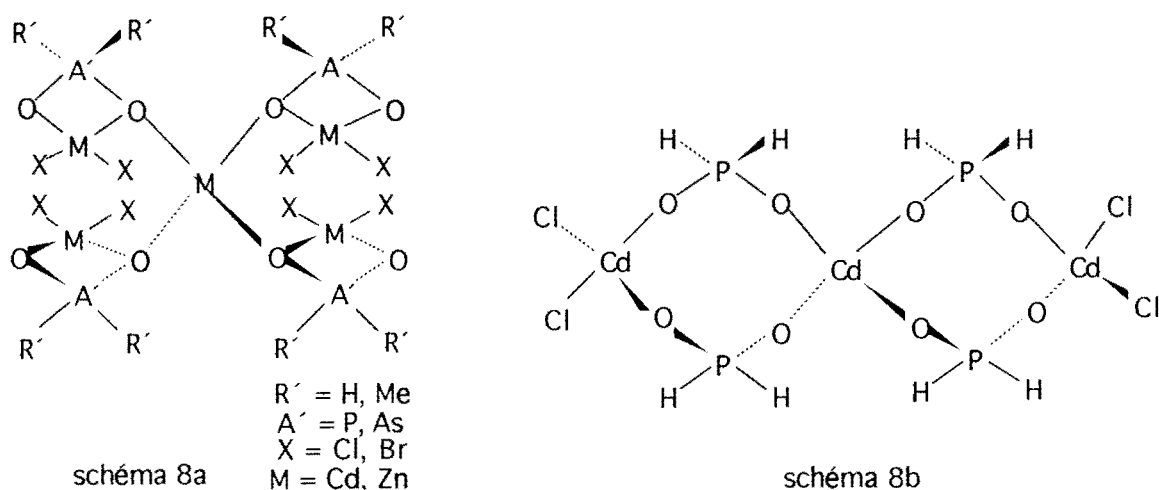


Les données infrarouge sont regroupées sur le tableau VIII et les spectres de F<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> reportés respectivement sur les figures 8a et 8b.

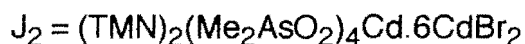
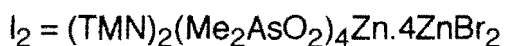
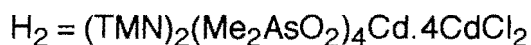
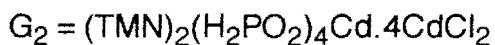
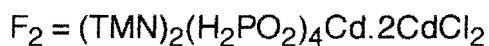
Les complexes G<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> peuvent être considérés comme une molécule de MX<sub>4</sub>(TMN)<sub>2</sub> (27) dans laquelle les ions complexes [R'<sub>2</sub>A'O<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> se sont substitués aux quatre halogénures. (Notons que contrairement à ce qu'on a l'habitude de voir νZnBr<sub>2</sub> dans le cas du complexe I<sub>2</sub> apparaît sous forme de deux bandes).

La structure proposée dans le cas de ces trois complexes est discrète avec des anions monochélatants et unidentates (schéma 8a).

Le complexe F<sub>2</sub> a une structure discrète avec des anions bi-unidentates (schéma 8b).



Le complexe  $J_2$  est considéré comme un ion complexe  $CdX_4^-$  dans lequel deux des  $X^-$  sont substitués par  $[Me_2AsO_2(CdBr_2)_2]^-$  et les deux autres par  $[Me_2AsO_2CdBr_2]^-$ . La structure proposée est discrète avec deux anions bichélatants et deux monochélatants (schéma 8c): dans tous les cas l'environnement autour du métal est tétraédrique.



**Tableau VIII: Données infrarouge des complexes  $F_2$ -  $J_2$**

| Attributions | $\nu PH_2$<br>$\nu AsC_2$ | $\nu A'O_2$                            | $\delta A'O_2$        | $\rho A'O_2$<br>$\delta AsC_2$ | $\nu MX_2$   | $\nu MO$ |
|--------------|---------------------------|--|-----------------------|--------------------------------|--------------|----------|
| $F_2$        | 2420m<br>2400m            | 1115tF<br>1030tF                       | 455m<br>329m          | 290m                           | 209F         | 244ep    |
| $G_2$        | 2380m<br>2340m            | 1120F<br>1025F                         | 480m                  | 290f                           | 209F         | 244ep    |
| $H_2$        | 645m<br>602f              | 915f<br>900f<br>870f<br>840F<br>790F   | 407tF<br>362F<br>328m | 291m                           | 208F         | 224ep    |
| $I_2$        | 651m<br>610f              | 921m<br>882F<br>850f<br>835m<br>785tF  | 520tF<br>440F         | 292F                           | 219F<br>207F | 241m     |
| $J_2$        | 650m<br>600f              | 920f<br>892ep<br>860ep<br>835F<br>775F | 416tF<br>380F<br>323f | 285f                           | 177m         | 236f     |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement;

Pour les complexes  $F_2$  et  $G_2$   $\delta PH_2$ ,  $\omega PO_2$  et  $\rho PH_2$  apparaissent respectivement à 1140(m), 1080(tF) et 810(F)  $cm^{-1}$

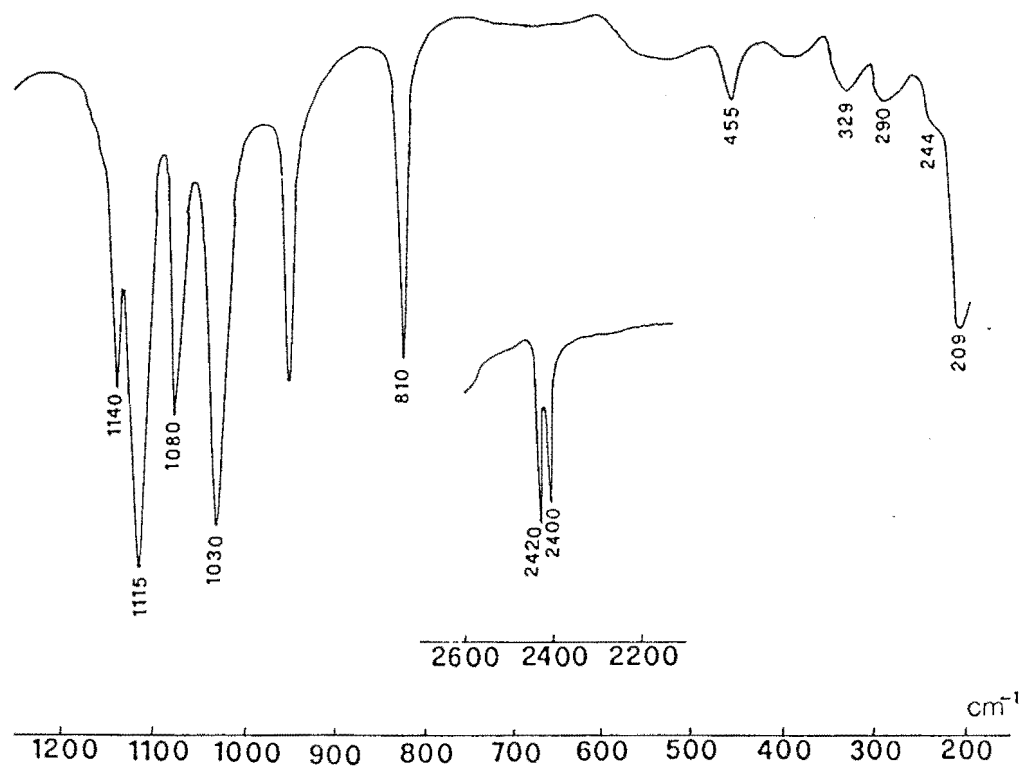
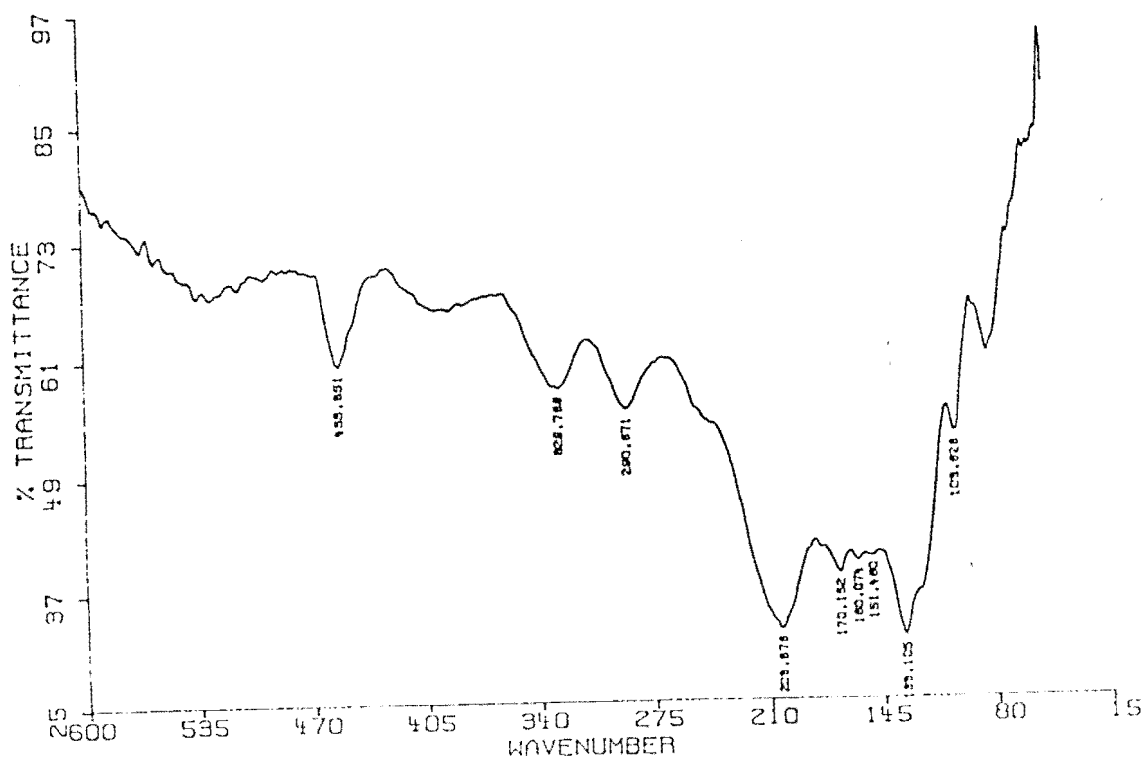


figure 8a: Spectre infrarouge de  $(TMN)_2(H_2PO_2)_4Cd \cdot 2CdCl_2$



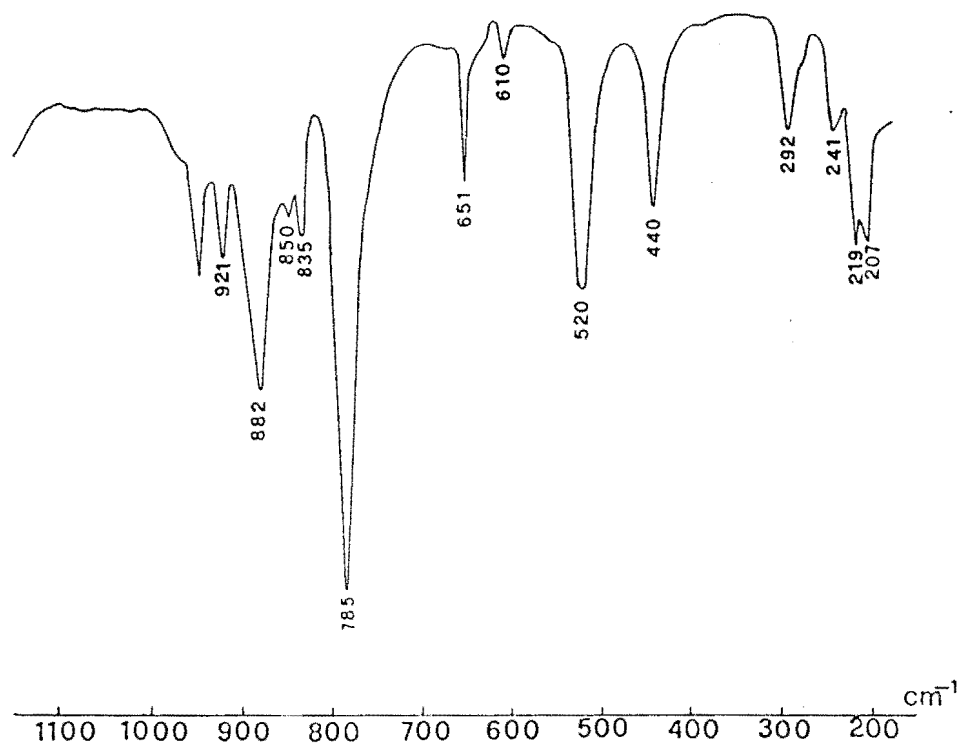
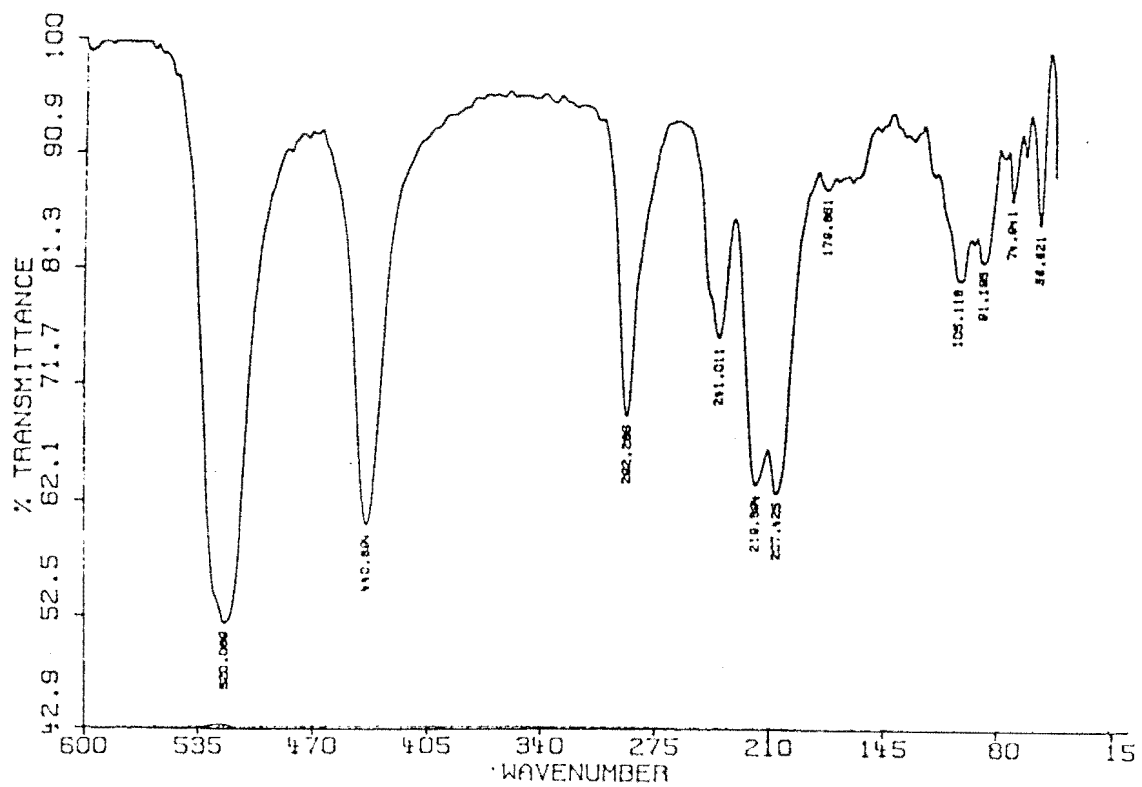
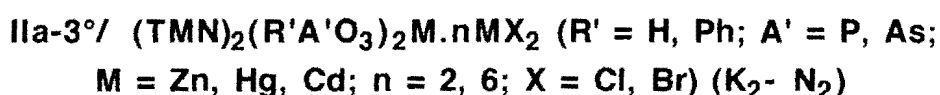
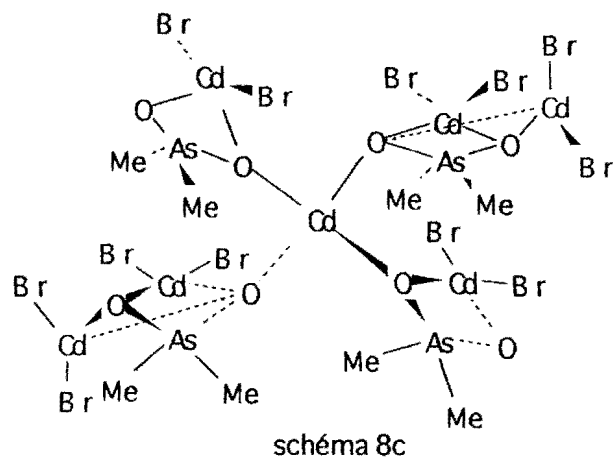


figure 8b: Spectre infrarouge de  $(TMN)_2 (Me_2AsO_2)_4Zn \cdot 4ZnBr_2$

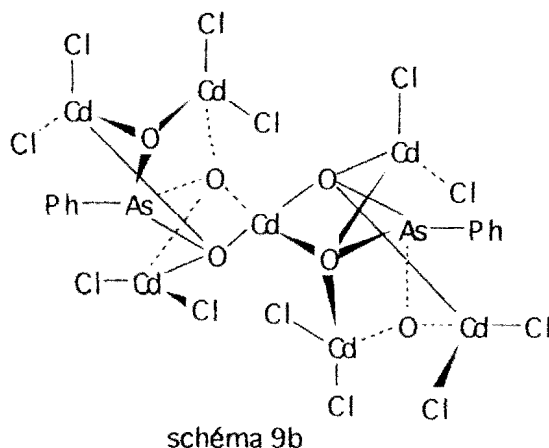
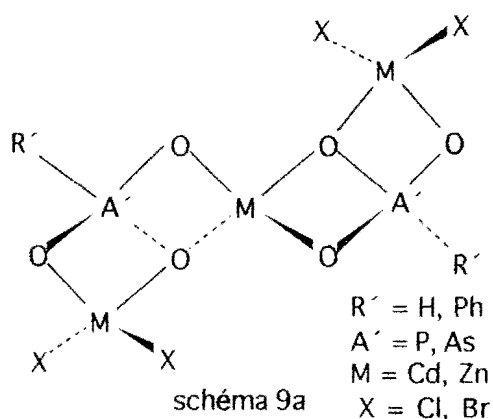


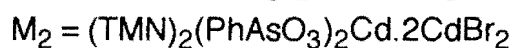
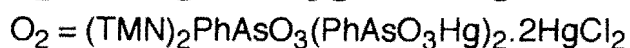


Les données infrarouge sont regroupées sur le tableau IX, le spectre de L<sub>2</sub> reporté sur la figure 9a. Notons la similitude spectrale entre les composés hypophosphito chloré (K<sub>2</sub>) et bromé (L<sub>2</sub>). ν<sub>MO</sub> présente sur tous les spectres traduit la liaison métal-ligande.

La structure proposée dans le cas des complexes K<sub>2</sub>, L<sub>2</sub> et M<sub>2</sub> est discrète avec un anion bichélatant, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (schéma 9a).

Pour le complexe N<sub>2</sub> qui peut être considéré comme un des complexes précédents auquel ont été ajoutées quatre molécules de CdCl<sub>2</sub>, la structure est discrète avec un anion tétrachélatant, l'environnement autour du cadmium est tétraédrique (schéma 9b).





**Tableau IX: Données Infrarouge des complexes K<sub>2</sub>- O<sub>2</sub>**

| Attributions   | vPH<br>vAsC    | δPH<br>δAsC | vA'O <sub>3</sub>                          | δA'O <sub>3</sub>                            | vMX <sub>2</sub> | vMO   |
|----------------|----------------|-------------|--|--|------------------|-------|
| K <sub>2</sub> | 2390F<br>2380F | 1010m       | 1170tF<br>1120m<br>1060tF<br>1040F<br>990F | 630f<br>580m<br>505m<br>460m<br>320f         | 275tF            | 225f  |
| L <sub>2</sub> | 2390F<br>2380F | 1010m       | 1170tF<br>1120m<br>1060F<br>1040F<br>990F  | 630f<br>580m<br>500m<br>456m<br>358f<br>313m | 205tF            | 234ep |
| M <sub>2</sub> | 695m           | 306F        | 915f<br>875F<br>835F<br>772F               | 433F<br>399f<br>367f<br>358F<br>332F         | 178tF            | 271m  |
| N <sub>2</sub> | 690m           | 302m        | 875F<br>835F<br>790F<br>772F               | 430m<br>416m<br>394m<br>350m<br>327m         | 201tF            | 287m  |
| O <sub>2</sub> | 690F           | 307ep       | 870m<br>845tF<br>830tF<br>800F<br>770F     | 423m<br>372F<br>340m                         | 276tF<br>262tF   | 250ep |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement

A' = P, As; R' = H, Ph; X = Cl, Br

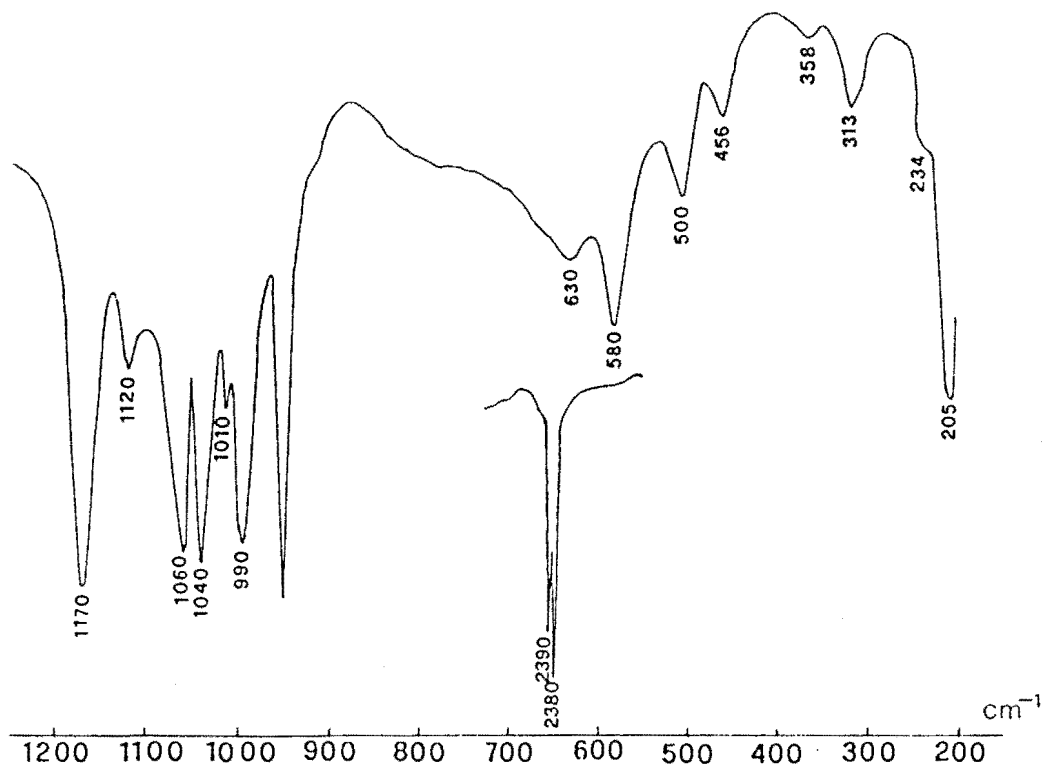
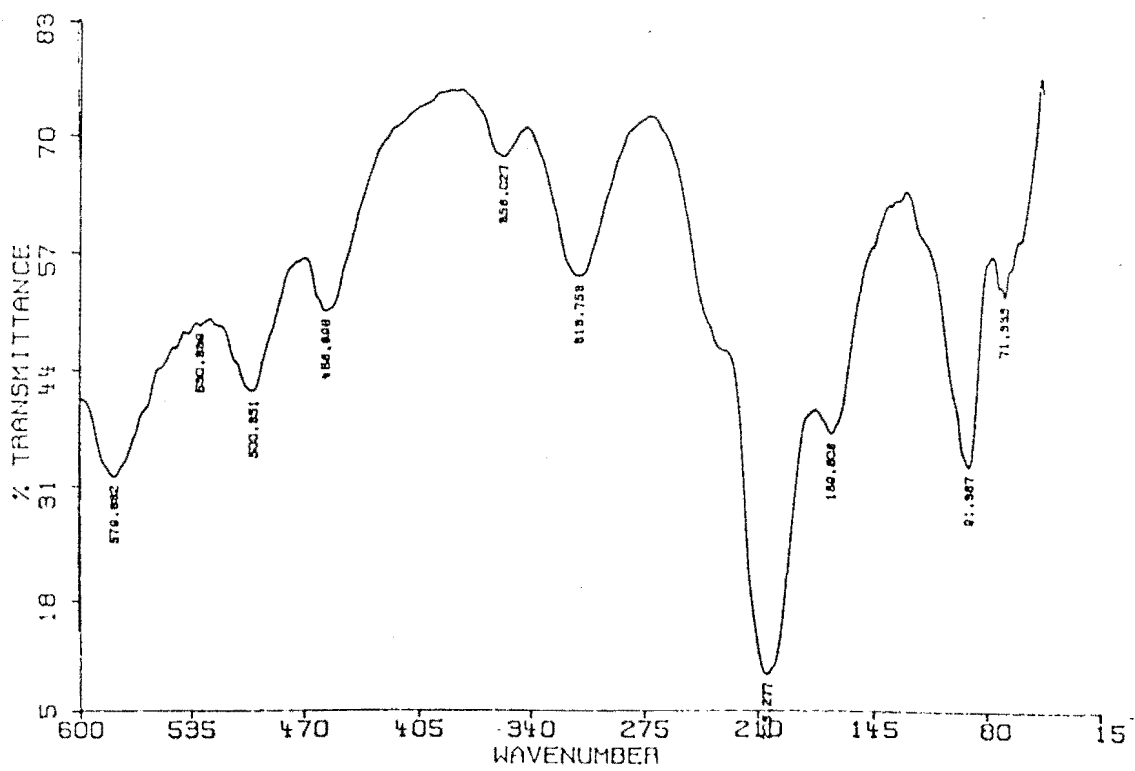


figure 9a: Spectre infrarouge de  $(\text{TMN})_2(\text{HPO}_3)_2\text{Zn} \cdot 2\text{ZnBr}_2$





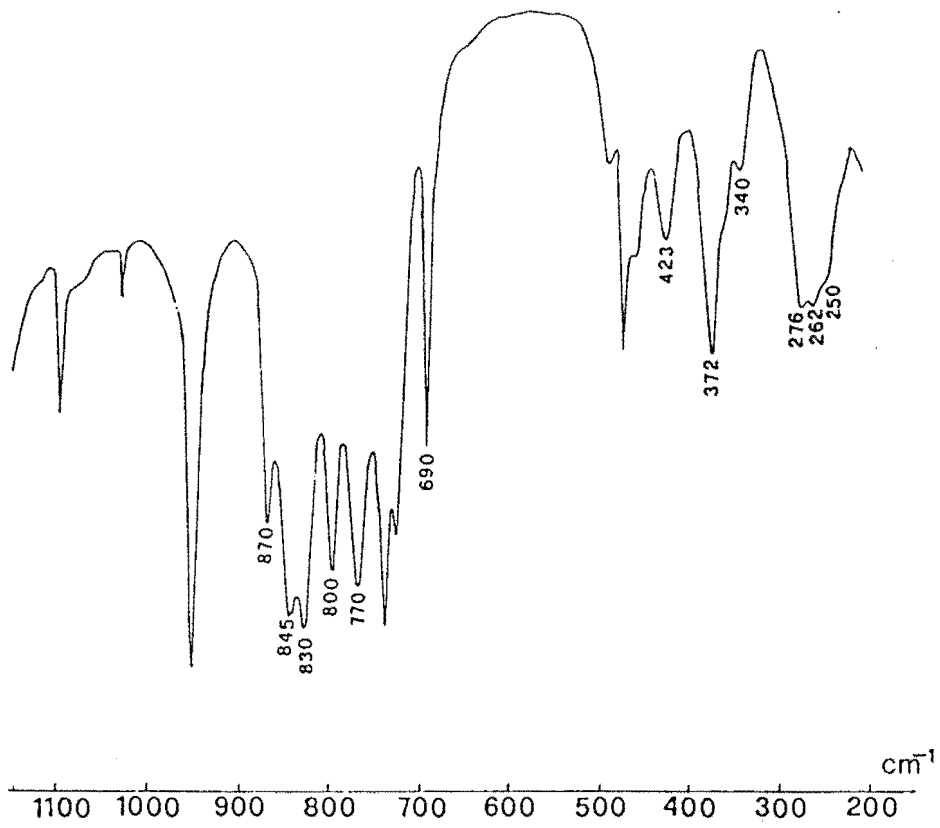
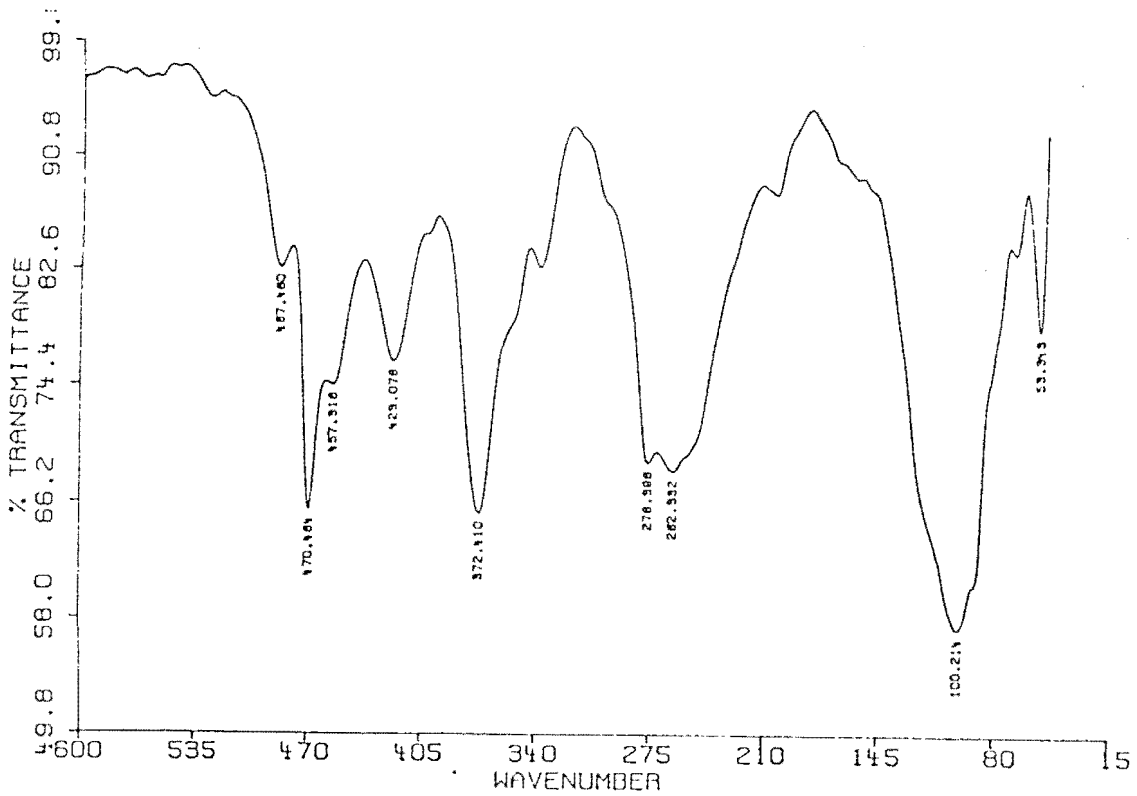


figure 9b: Spectre infrarouge de  $(TMN)_2PhAsO_3(PhAsO_3Hg)_2 \cdot 2HgCl_2$



**IIa-4°/ (TMN)<sub>2</sub>R'AsO<sub>3</sub>(R'AsO<sub>3</sub>M).2MX<sub>2</sub> (R' = Ph, NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
M = Hg, Cd; X = Cl, Br) (O<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>)**

Les données infrarouge du complexe O<sub>2</sub> sont regroupées sur le tableau IX et celles de P<sub>2</sub> sur le tableau Xa. Le spectre du complexe O<sub>2</sub> est reporté sur la figure 9b.

$\nu_{MO}$  apparaît à 250 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de O<sub>2</sub> et à 228 cm<sup>-1</sup> sur celui de P<sub>2</sub>.

$\nu_{HgCl_2}$  apparaît sous forme de deux bandes à 262 cm<sup>-1</sup> et 276 cm<sup>-1</sup> comme dans le cas du complexe (TMN)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>AsO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Zn.4ZnBr<sub>2</sub>.

La structure proposée est discrète avec un anion bichélatant, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (schéma 9c).

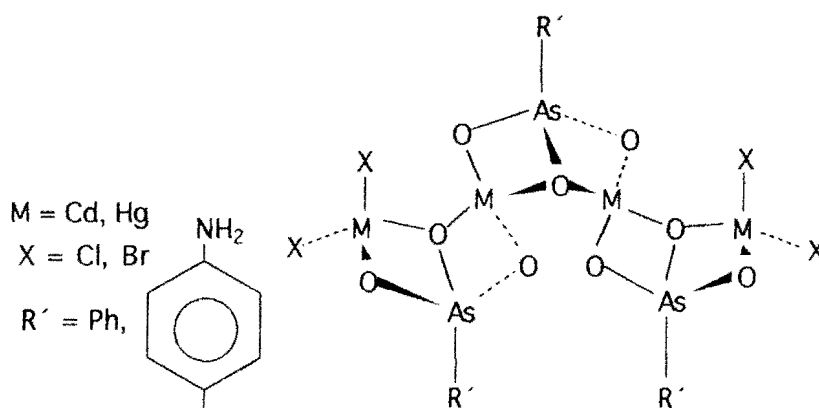


schéma 9c

**IIa-5°/ (R<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M.nMX<sub>2</sub> (R = Me, Et; M = Zn, Hg, Cd;  
X = Cl, Br; n = 1, 2, 3, 4) (Q<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>)**

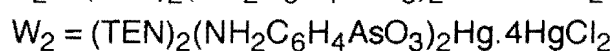
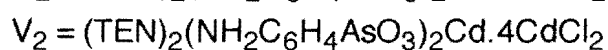
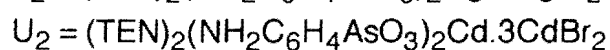
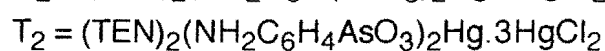
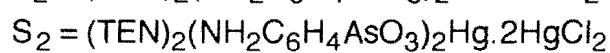
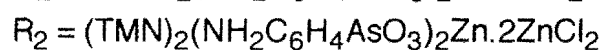
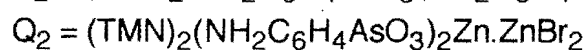
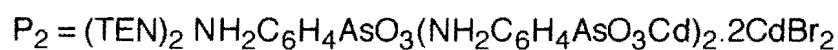
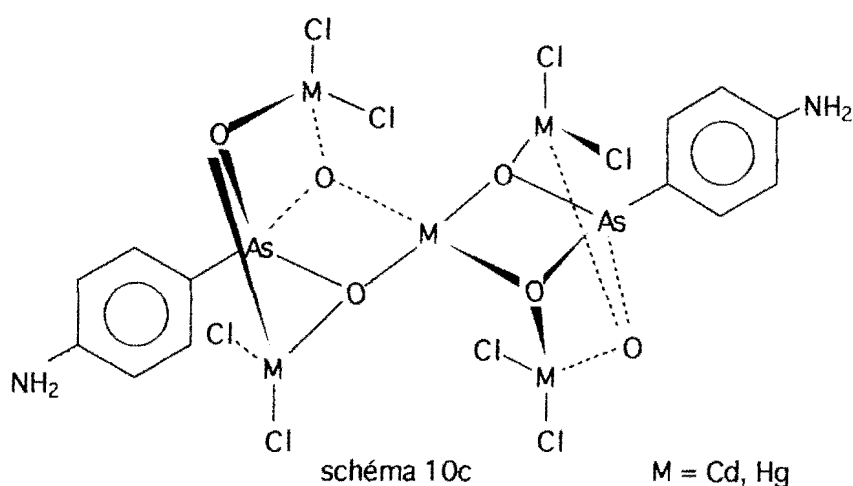
Les données infrarouge sont regroupées sur le tableau Xa et le spectre de T<sub>2</sub> reporté sur la figure 10a. Nous notons une similitude spectrale entre les complexes Q<sub>2</sub> et R<sub>2</sub>.

Pour le complexe Q<sub>2</sub> la structure est dimère avec un anion monochélatant et unidentate; les métaux ont un environnement tétraédrique (schéma 10a).

La structure des complexes R<sub>2</sub> et S<sub>2</sub> est similaire à celle des complexes (TMN)<sub>2</sub>(R'A'O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M.2MX<sub>2</sub> (schéma 9a).

Pour les complexes T<sub>2</sub> et U<sub>2</sub> la structure dérive de celle de Q<sub>2</sub> par addition de deux molécules de MX<sub>2</sub>. L'anion est bichélatant et unidentate (schéma 10b).

La structure des complexes V<sub>2</sub> et W<sub>2</sub> est discrète avec un anion trichélatant et un métal à environnement tétraédrique (schéma 10c).



**Tableau Xa: Données infrarouge des complexes P<sub>2</sub>- W<sub>2</sub>**

| Attributions      | P <sub>2</sub> | Q <sub>2</sub> | R <sub>2</sub> | S <sub>2</sub> | T <sub>2</sub> | U <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> | W <sub>2</sub> |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| νNH <sub>2</sub>  | 3300f          | 3320f          | 3320f          | 3300f          | 3279f          | 3350f          | 3290f          | 3300f          |
|                   | 3200f          | 3200f          | 3200f          | 3200f          | 3200f          | 3200f          | 3240f          | 3200f          |
| δNH <sub>2</sub>  | 1600m          | 1600F          | 1600F          | 1590m          | 1590F          | 1597F          | 1600F          | 1590m          |
| ωNH <sub>2</sub>  | -              | 1015f          | 1020f          | -              | -              | -              | -              | 1020f          |
| ρNH <sub>2</sub>  | 519m           | 511F           | 520F           | 518m           | 517F           | 510F           | 516F           | 517F           |
| νAsO <sub>3</sub> | 870F           | 835tF          | 830F           | 840m           | 850F           | 870F           | 870F           | 850F           |
|                   | 830F           | 772tF          | 775tF          | 820m           | 840m           | 830F           | 830F           | 825f           |
|                   | 760F           |                |                | 790m           | 782m           | 761F           | 765F           | 785m           |
| νAsC              | 670f           | 670f           | 680f           | 650m           | 650m           | 670f           | 668f           | 650f           |
| δAsO <sub>3</sub> | 462m           | 411f           | 440F           | 367F           | 367tF          | 422F           | 424F           | 385F           |
|                   | 431m           | 440F           | 410F           | 341F           | 340F           | 389ep          | 375f           | 368F           |
| νMX <sub>2</sub>  | 171F           | 209F           | 275tF          | 304F           | 302F           | 177tF          | 211F           | 303m           |
| νMO               | 228F           | 234ep          | 228ep          | 229F           | 252F           | 242m           | 240ep          | 257m           |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement; X = Cl, Br

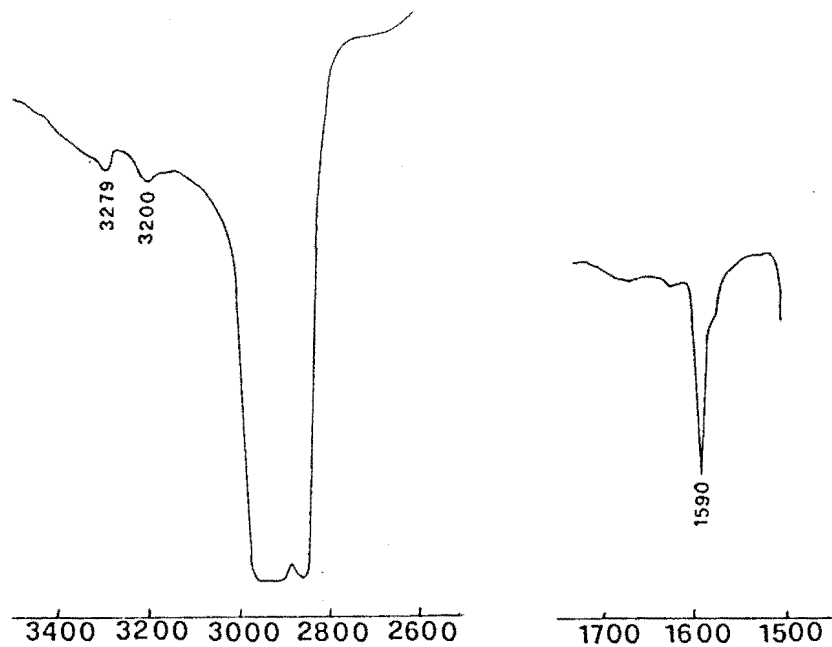
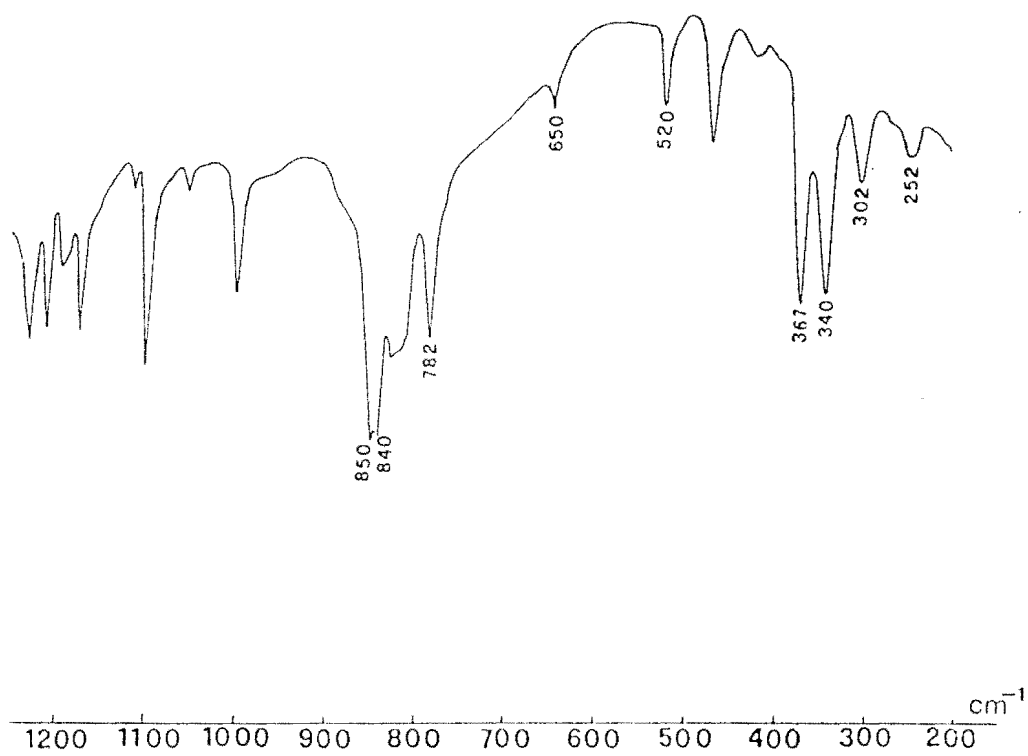
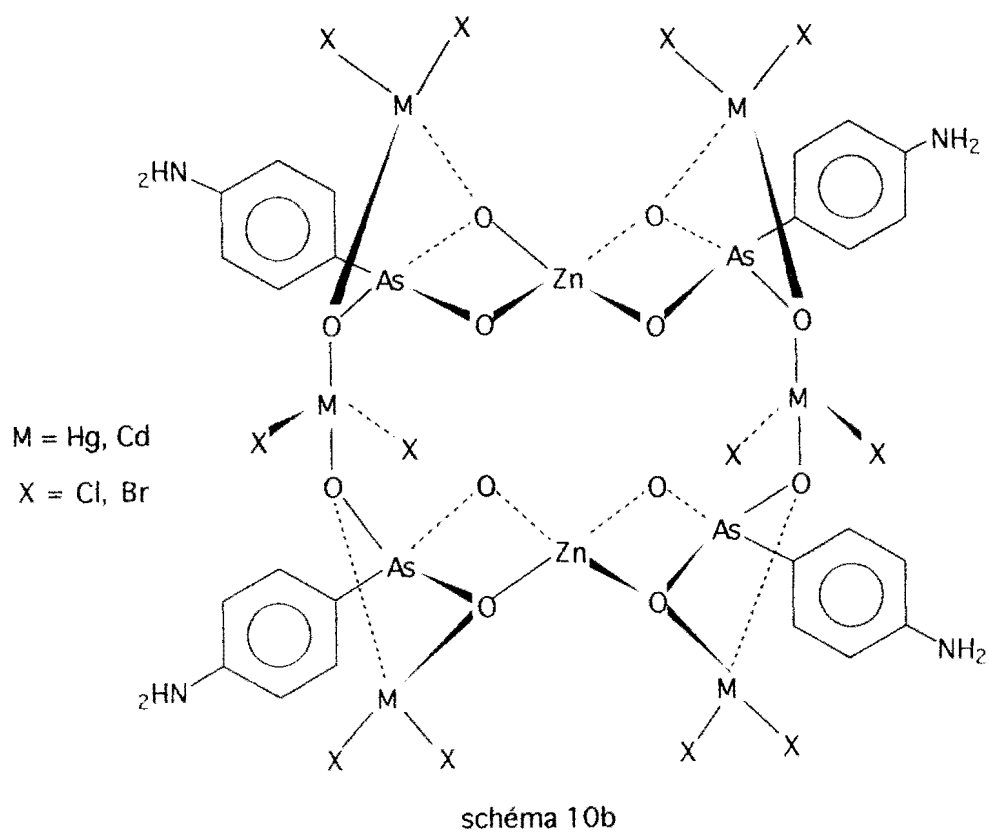
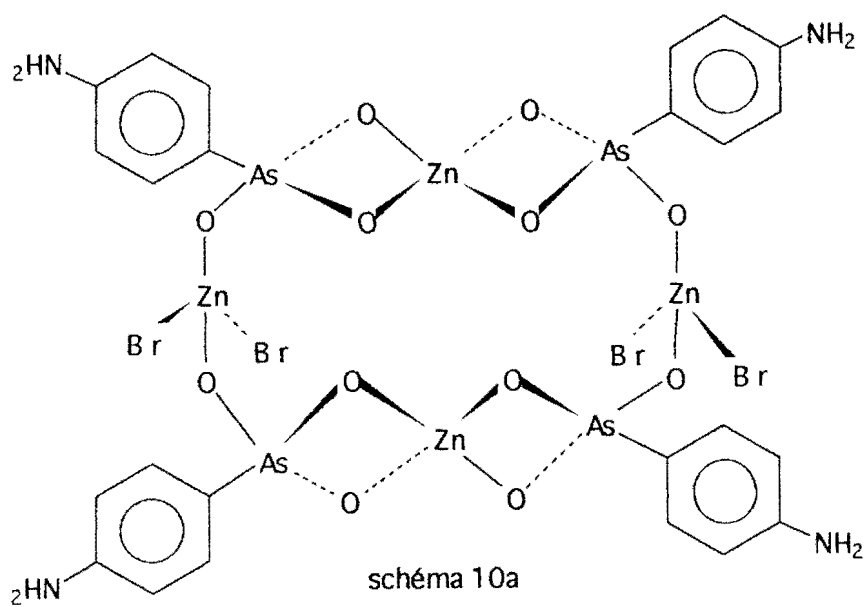


figure 10a: Spectre infrarouge de  $(\text{TEN})_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_2\text{Hg}\cdot 3\text{HgCl}_2$





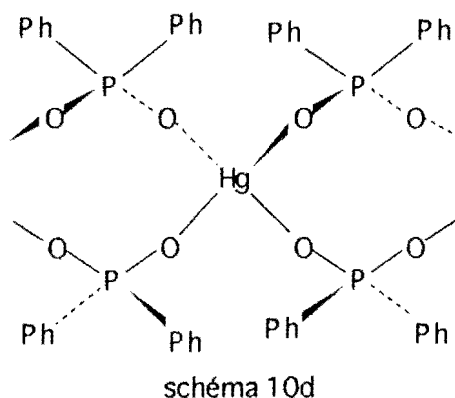
Ces complexes ont été obtenus par substitution totale des halogénures par les anions tels que  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PhAsO}_3^-$  et  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$ . Ces types de composés sont rencontrés dans la littérature avec les oxoanions perchlorato (5-9), chromato (10), molybdate (11), phosphato(12). sulfato(14). Cette substitution totale se manifeste par la disparition des bandes de vibration dues aux cations et aux halogénures métalliques. Sur tous les spectres la présence de  $\nu\text{MO}$  traduit la liaison métal-ligande.

### IIb-1 ( $\text{Ph}_2\text{PO}_2$ )<sub>2</sub>Hg ( $A'_2$ )

Sur le figure 10b est reporté le spectre infrarouge du composé  $A'_2$ .

*Données infrarouge:*  $750\text{cm}^{-1}$  (m),  $701\text{cm}^{-1}$ (m)  $\nu\text{PC}_2$ ;  $1170\text{cm}^{-1}$ (m),  $1130$ (F),  $1060$ (F),  $1075$ (ep) $\nu\text{PO}_2$ ;  $570\text{cm}^{-1}$ (F)  $540\text{cm}^{-1}$ (F)  $\delta\text{PO}_2$ ;  $237\text{cm}^{-1}$ (F)  $\nu\text{HgO}$ .

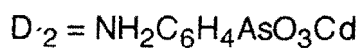
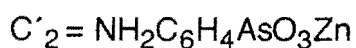
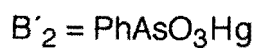
La structure proposée est une chaîne infinie contenant un anion bi-unidentate, l'environnement autour du mercure étant tétraédrique (schéma 10d).



### IIb-2 $\text{RAsO}_3\text{M}$ ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{M} = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Zn}$ ) ( $B'_2 - D'_2$ )

Sur le tableau Xb sont regroupés les données infrarouge des composés et le spectre de  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{Zn}$  ( $C'_2$ ) reporté sur la figure 10c. Nous notons une similitude spectrale pour les composés  $C'_2$  et  $D'_2$ , ce qui serait dû à un même comportement de l'anion vis à vis des métaux.

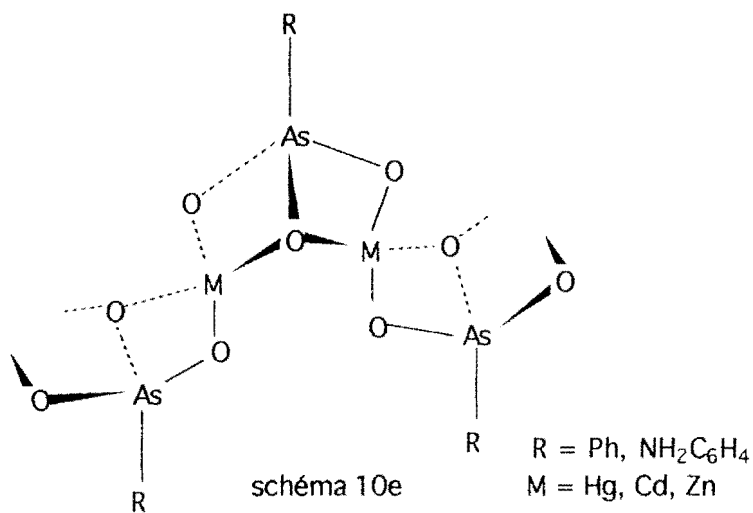
La structure proposée est une chaîne infinie avec un anion bichélatant, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (schéma 10e).



**Tableau Xb: Données infrarouge des complexes  $B'_2$ -  $D'_2$**

|        | $\nu\text{NH}_2$ | $\delta\text{NH}_2$ | $\omega\text{NH}_2$ | $\rho\text{NH}_2$ | $\nu\text{AsO}_3$      | $\nu\text{AsC}$ | $\delta\text{AsO}_3$ | $\nu\text{MO}$ |
|--------|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------------|-----------------|----------------------|----------------|
| $B'_2$ |                  |                     |                     |                   | 840ep<br>815tF         | 701tF           | 415m<br>395F         | 260m           |
| $C'_2$ | 3320m<br>3200m   | 1600tF              | 1015f               | 516F              | 824F<br>775tF          | 640f            | 400tF                | 230f           |
| $D'_2$ | 3300m<br>3240    | 1600tF              | 1025f               | 516F              | 870F<br>830tF<br>770tF | 645f            | 430tF                | 290m           |

Tf = très Fort, F = Fort, f = faible, ep = épaulement



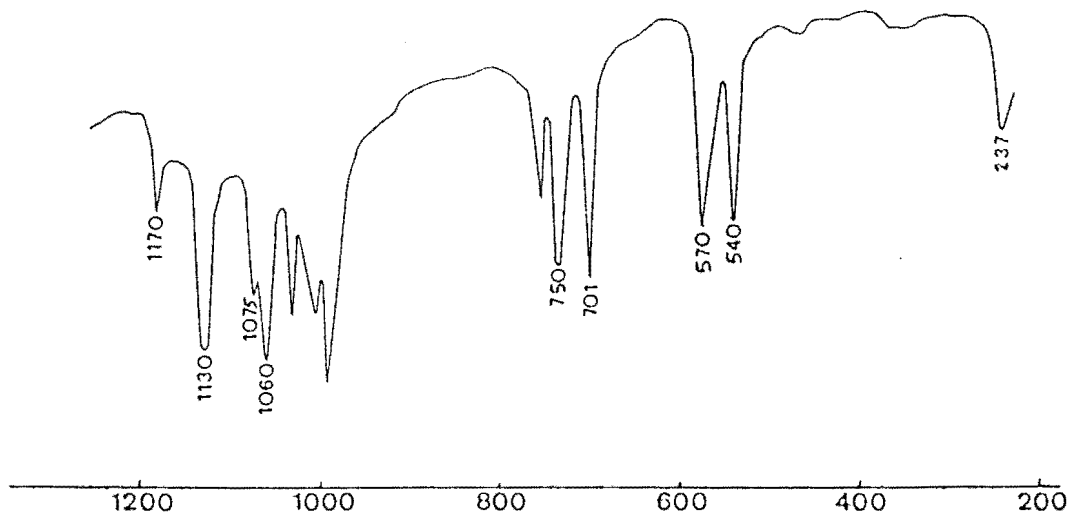
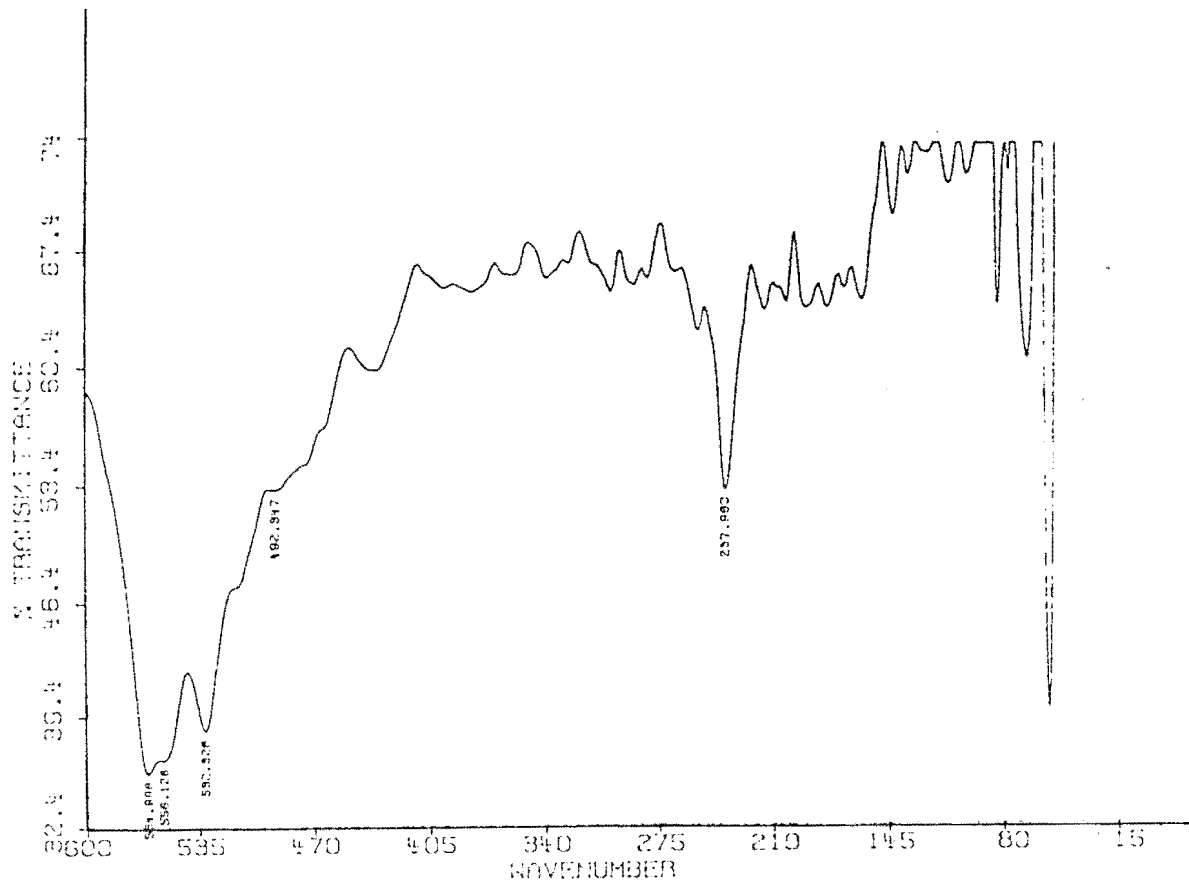


figure 10b: Spectre infrarouge de  $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{Hg}$





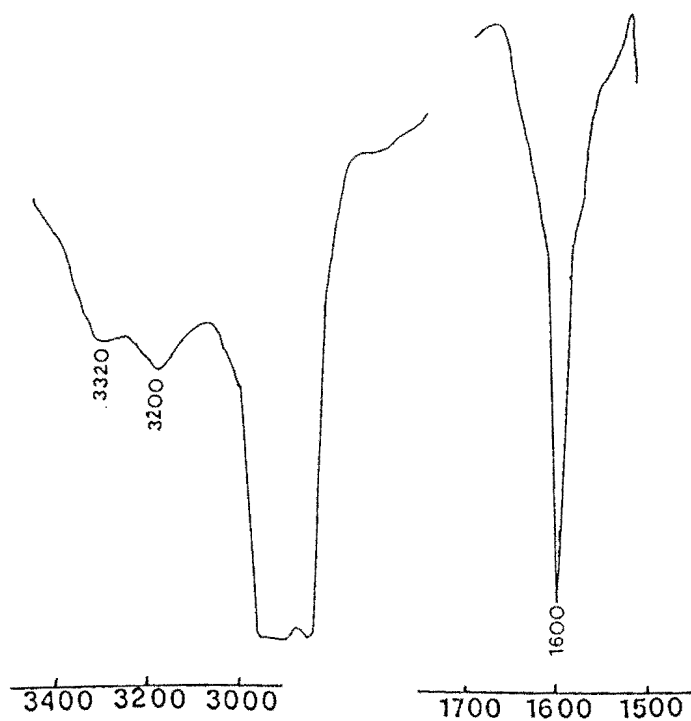
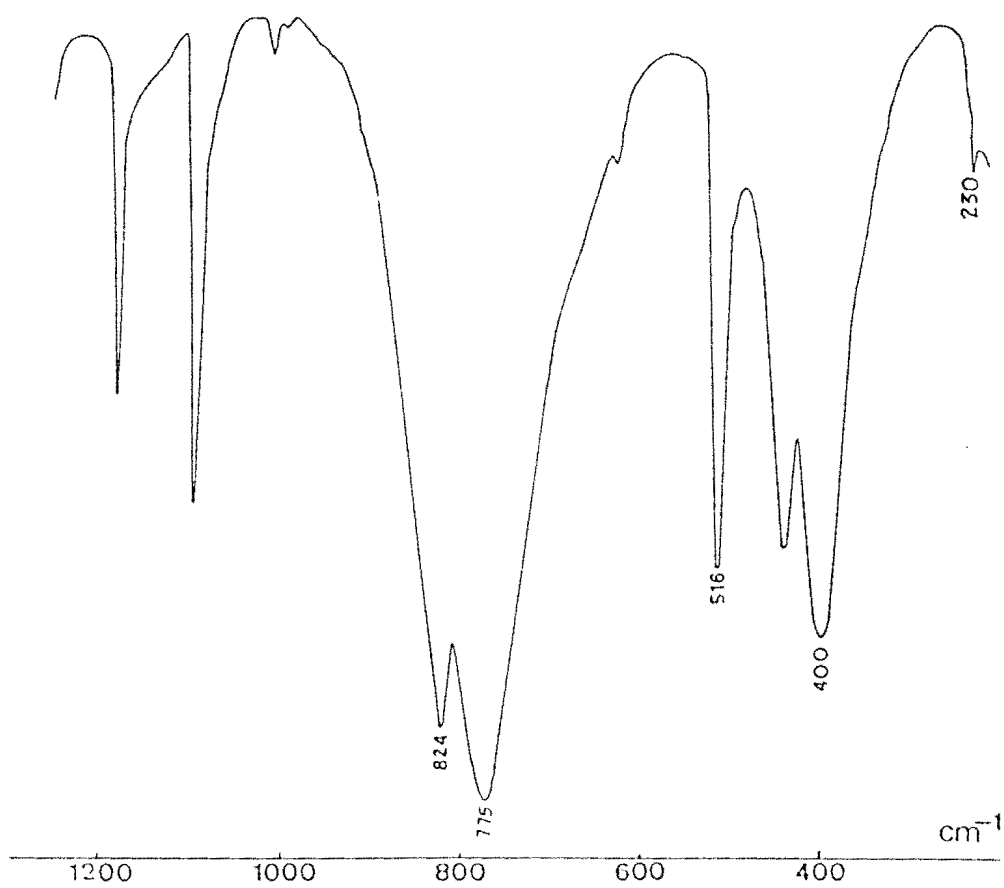


figure 10c: Spectre infrarouge de  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_2\text{Zn}$



## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de synthétiser cinquante sept [57] nouveaux complexes d'halogénures métalliques; l'ion  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^{2-}$  a été étudié en tant que ligande par spectroscopie infrarouge pour la première fois dans ce travail. A partir des complexes obtenus nous avons pu constater que les anions se comportent comme chélatants et/ou polydentates. Nous observons qu'ils ont surtout tendance à donner des structures discrètes avec les halogénures métalliques contrairement à MOLLOY (57) qui dans les composés organostanniques avait constaté une tendance à la polymérisation.

Le complexe  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN.ZnX}_2$  correspondant de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN.ZnX}_2$  n'a pas pu être isolé dans ce travail mais peut être considéré comme étant à la base de la formation des complexes obtenus et expliquerait la similitude spectrale des complexes diméthylarséniato. Il faut cependant noter que des complexes d'addition directe avec les halogénures métalliques de type  $\text{MX}_2$  n'ont pas pu être isolés dans ce travail avec l'ion  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^{2-}$  quand on utilise comme cation antagoniste le tétraéthylammonium mais seulement des complexes de substitution- addition ( $\text{P}_2$ ,  $\text{S}_2$ -  $\text{W}_2$ ). Ceci explique le rôle joué par les cations dans la formation des ces complexes.

Les dérivés di et triorganométalliques contenant des oxoanions organiques et inorganiques ont fait l'objet de plusieurs travaux (58- 72).

Ces dérivés sont utilisés dans l'industrie comme stabilisateurs de PVC (73) et peuvent avoir une activité biologique (74-80). Les études aux rayons X des dérivés  $\text{MeCO}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$  (63) et  $2\text{-NC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$  (81) ont révélé des structures polymériques. La structure aux rayons X de  $\text{SnMe}_2\text{F}_2$  a été réalisée par Clark et coll.(82); elle est polymérique avec une transcoordination octaédrique.

Dans notre laboratoire des dérivés organostanniques d'oxoanions tétraédriques, pyramidaux, plans et l'oxalate ont été isolés et caractérisés par spectroscopie i.r., Mössbauer et RMN; citons  $\text{NO}_3\text{TEN}(\text{SnPh}_3\text{Cl})_3$  (83);  $(\text{PhSO}_3\text{TMN})_2\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{PhSO}_3\text{TMN})_3(\text{SnMe}_2\text{Cl}_2)_2$  (26);  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{SnPh}_3)_2$  (28);  $\text{SeO}_4(\text{SnBu}_3)_2$ ,  $\text{SeO}_4\text{TMN}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$  (26).

Les structures aux rayons X des dérivés  $(\text{SnMe}_3)_2\text{SeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{SnMe}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  synthétisés dans notre laboratoire ont été récemment réalisées (84, 85).

Dans ce travail nous avons synthétisé de nouveaux dérivés organostanniques avec des oxoanions substitués tels que  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{PhAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$  et  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^{2-}$  en utilisant comme cations antagonistes les ions tétraméthyl et tétraéthylammonium. Ces dérivés sont caractérisés par spectroscopie i.r., Mössbauer; l'étude RMN a été réalisée pour le composé  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$ . Des structures sont proposées sur la base de ces données spectroscopiques.

### III-1°/ $\text{R}'_2\text{A}'\text{O}_2\text{SnR}_2$ ( $\text{R}' = \text{Ph, H, Me; A}' = \text{P, As; R} = \text{Me, Bu, Ph}$ ) ( $\text{A}_3\text{-G}_3$ )

Les données infrarouge et Mössbauer de ces composés sont reportées respectivement sur les tableaux XIa et XIb. Les spectres i.r. et Mössbauer de  $\text{G}_3$  et  $\text{E}_3$  sont respectivement représentés sur les figures (11a, 11b).

La présence de  $\nu\text{SnO}$  sur tous les spectres i.r. est la preuve de la coordination entre le ligande et l'étain.

L'absence de la bande due à  $\nu\text{SnC}_2$  ou son apparition sous forme de trace (dérivés méthylés) ou faible (dérivés butylés) sur les spectres i. r. des composés ( $\text{A}_3\text{-G}_3$ ) (elle apparait sur le spectre Raman de  $\text{B}_3$  sous forme d'une raie intense à  $600\text{ cm}^{-1}$  et sur celui de  $\text{E}_3$  sous forme d'une raie intense à  $603\text{ cm}^{-1}$ ) est une indication suffisante pour conclure à un groupement  $\text{SnC}_2$  linéaire et centrosymétrique (34- 40).

Les valeurs élevées de l'éclatement quadripolaire dans le cas de  $\text{A}_3$ ,  $\text{B}_3$ ,  $\text{E}_3$ ,  $\text{D}_3$  et  $\text{G}_3$  indiquent une transcoordination octaédrique des groupements  $\text{SnR}_2$  comme dans le cas de  $\text{SnMe}_2\text{F}_2$  ( $\Delta E = 4,38\text{mms}^{-1}$ ) (86).

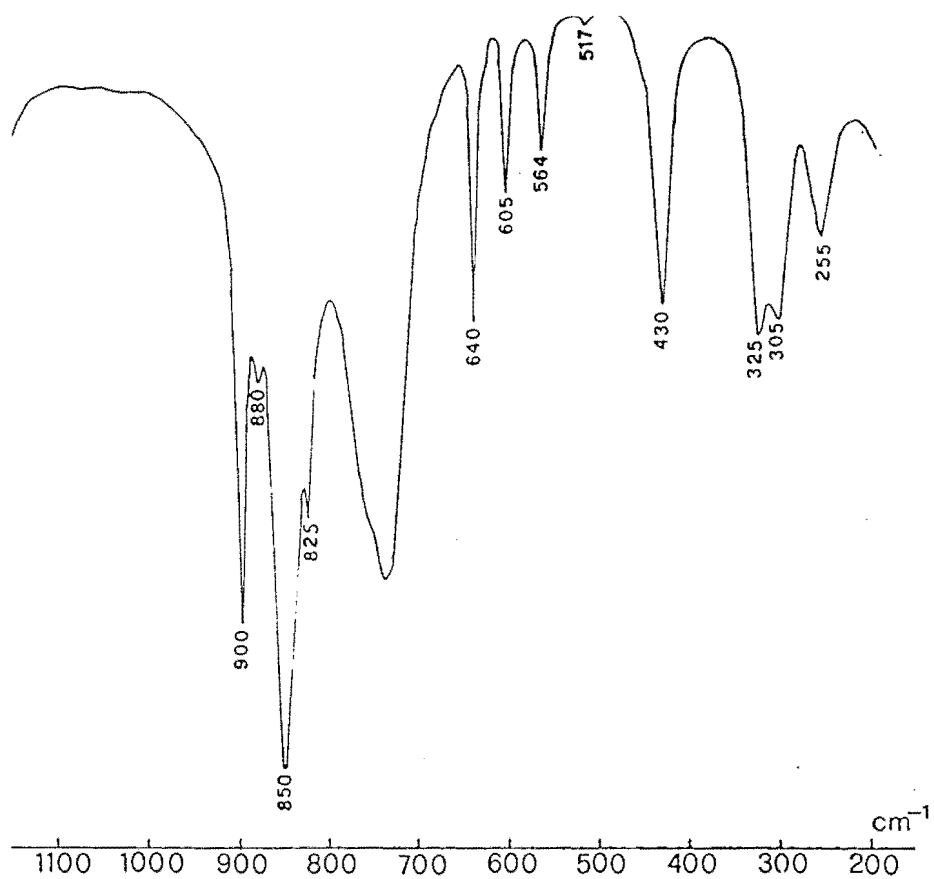


figure 11a: Spectre infrarouge de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnMe}_2$

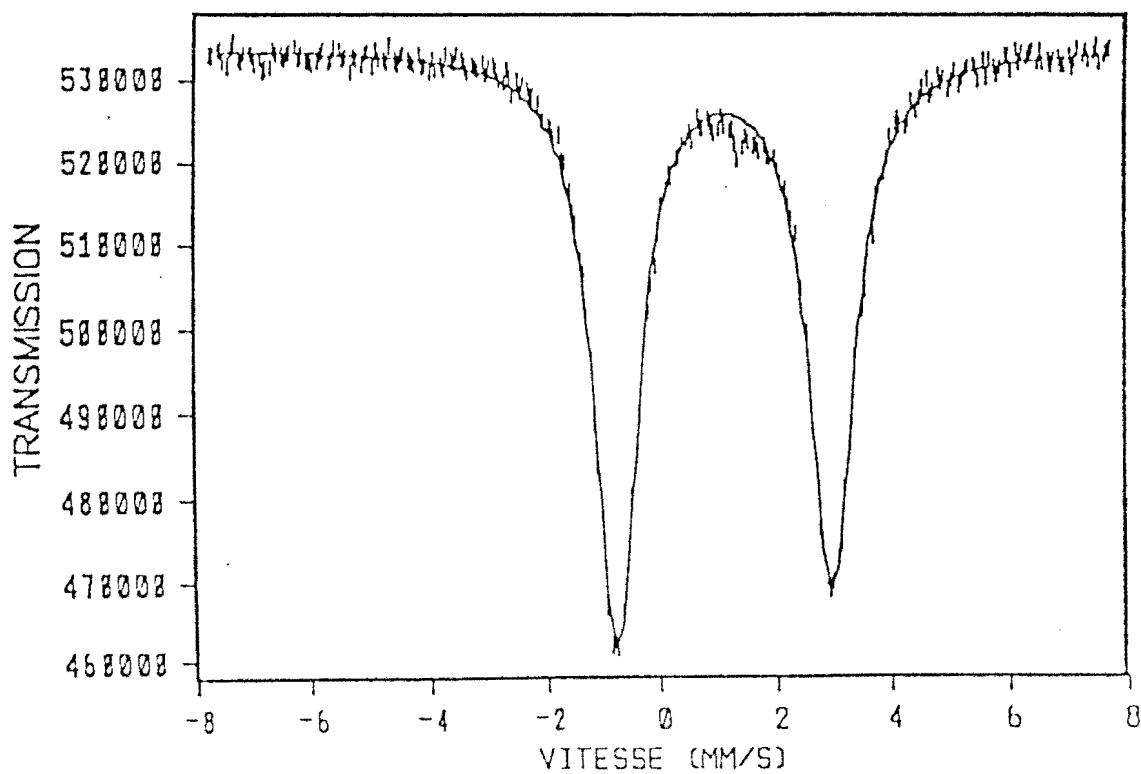
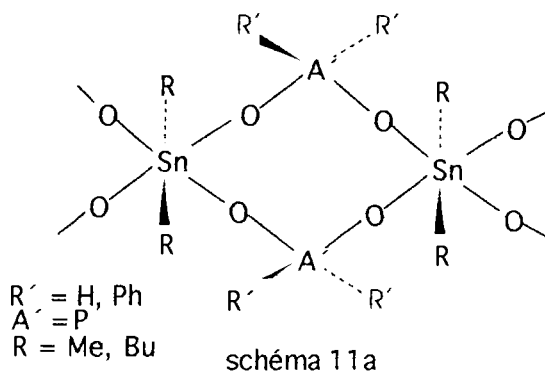


figure 11b: Spectre Mössbauer de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnMe}_2$

Pour les composés  $C_3$  et  $F_3$  les valeurs de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E > 4 \text{ mms}^{-1}$ ) supérieures à celle de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  ( $\Delta E = 2,82 \text{ mms}^{-1}$ ) qui a une structure tétraédrique (86a, 87, 88) indiquent une transcoordination octaédrique des groupements  $\text{SnPh}_2$ .

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons pour les composés ( $A_3$ -  $G_3$ ), une structure de type chaîne infinie avec un anion bi-unidentate pontant et un groupement  $\text{SnC}_2$  linéaire similaire avec celle proposée par CHIVERS et coll. pour  $\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (15, 86a) (schéma 11a).

Dans tous ces composés le rapport  $\rho$  de HERBER (44) supérieur à 2,1 confirme la polymérisation



### III-2°/ $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnR}_2\text{Cl}$ ( $H_3, I_3$ )

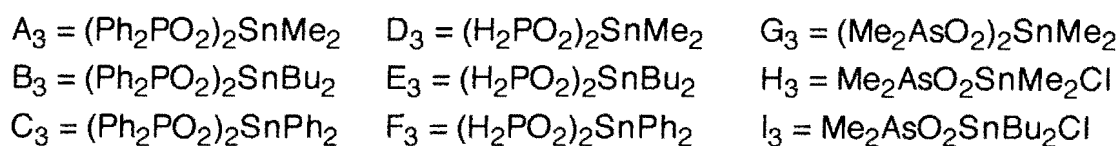
Les données infrarouge et Mössbauer de  $H_3$  et  $I_3$  sont respectivement reportées sur les tableaux XIa et XIb. Les spectres i.r. et Mössbauer de  $H_3$  et le spectre Raman de  $I_3$  sont représentés respectivement sur les figures 11c, 11d et 11e.

L'apparition de  $\nu_{\text{SnC}_2}$  à  $517 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre i. r. de  $H_3$  et à  $606 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande faible sur le spectre i. r. de  $I_3$  (cette vibration apparait sous forme d'une raie intense à  $606 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman) montre que le groupement  $\text{SnC}_2$  est coudé.

La valeur de l'éclatement quadripolaire du dérivé méthylé ( $\Delta E = 4,12 \text{ mms}^{-1}$ ) indique une transcoordination. L'éclatement quadripolaire du dérivé  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$  ( $\Delta E = 3,33 \text{ mms}^{-1}$ ) est similaire à celle de  $\text{SnBu}_2\text{Cl}_2$  ( $\Delta E = 3,40 \text{ mms}^{-1}$ ) qui a une structure polymérique avec une transcoordination non symétrique des groupements  $\text{SnBu}_2$  et des distances courtes et longues des liaisons  $\text{SnCl}$  (89).

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure de type chaîne infinie contenant une transcoordination non symétrique des

groupements SnR<sub>2</sub>, le chlore et l'anion servant de ponts avec des distances courtes et longues des liaisons SnCl et SnO. (schéma 11b).



**Tableau XIa: Données infrarouge des dérivés A<sub>3</sub>- I<sub>3</sub>**

| Attributions   | A <sub>3</sub>             | B <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub>                       | D <sub>3</sub>             | E <sub>3</sub>            | F <sub>3</sub>            | G <sub>3</sub>                | H <sub>3</sub> | I <sub>3</sub> |
|--|----------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|
| vA'R' <sub>2</sub>                                       | 763m<br>619F               | 750F<br>634m    | 750F<br>620f                         | 2400tF<br>2330m            | 2376<br>2302              | 2380F<br>2330m            | 640F<br>605m                  | 650m<br>605m   | 650m<br>605m   |
| vA'O <sub>2</sub>  | 1146tF<br>1131tF<br>1047tF | 1142tF<br>1050F | 1145tF<br>1130tF<br>1060tF<br>1050tF | 1150tF<br>1130ep<br>1050tF | 1152tF<br>1060tF          | 1145tF<br>1060tF          | 900F<br>880f<br>850tF<br>825f | 883tF<br>837F  | 870tF<br>800tF |
| δPH <sub>2</sub><br>ωPH <sub>2</sub><br>ρPH <sub>2</sub> |                            |                 |                                      | 1150tF<br>1085tF<br>805tF  | 1152tF<br>1080tF<br>810tF | 1145tF<br>1080tF<br>810tF |                               |                |                |
| δA'O <sub>2</sub>  | 543tF<br>523tF             | 550tF<br>526tF  | 560tF<br>540ep                       | 441F                       | 455m                      | 452F                      | 430F                          | 430tF          | 430tF          |
| ρA'O <sub>2</sub>  | 360F                       | 348F            | 345F                                 | -                          | -                         | -                         | 325F                          | 315F           | 320F           |
| δA'R' <sub>2</sub>                                       | 309m                       | 316m            | 300ep                                |                            |                           |                           | 305m                          | 290m           | 285m           |
| vasSnC <sub>2</sub>                                      | 578F                       | 645F            | 320F                                 | 571F                       | 645F                      | 291F                      | 564F                          | 582F           | 650F           |
| vsSnC <sub>2</sub>                                       | -                          | 602f<br>(600m)  | -                                    | -                          | 600f<br>(603m)            | -                         | 517tr                         | 517m           | 606m<br>(606F) |
| vSnCl  |                            |                 |                                      |                            |                           |                           |                               | 260F           | 250tF          |
| vSnO   | 204m                       | 200f            | 230F                                 | 250tF                      | 250f                      | 275m                      | 255m                          | 230m           | 230tF          |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement; tr = trace,

A' = P, As; R' = Ph, Me; Les fréquences en Raman sont entre parenthèses

**Tableau XIb: Données Mössbauer des dérivés A<sub>3</sub>- H<sub>3</sub>**

| composés               | A <sub>3</sub> | B <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> | D <sub>3</sub> | E <sub>3</sub> | F <sub>3</sub> | G <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> | I <sub>3</sub> |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| δ(mms <sup>-1</sup> )  | 1,23           | 1,35           | 1,10           | 1,08           | 1,36           | 1,10           | 1,06           | 1,35           | 1,31           |
| ΔE(mms <sup>-1</sup> ) | 4,45           | 4,41           | 4,11           | 3,78           | 4,49           | 4,02           | 3,75           | 4,12           | 3,33           |
| Γ                      | 0,85           | 0,98           | 0,89           | 0,97           | 0,89           | 1,00           | 0,95           | 0,84           | 0,80           |

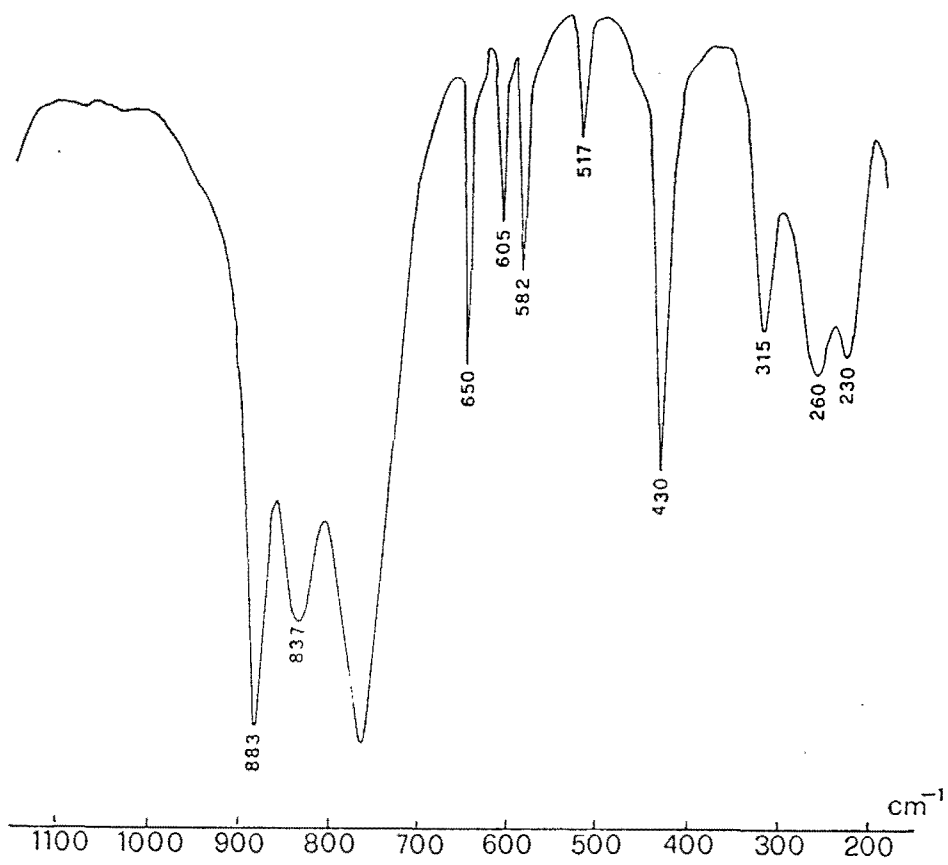


figure 11c: Spectre infrarouge de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$

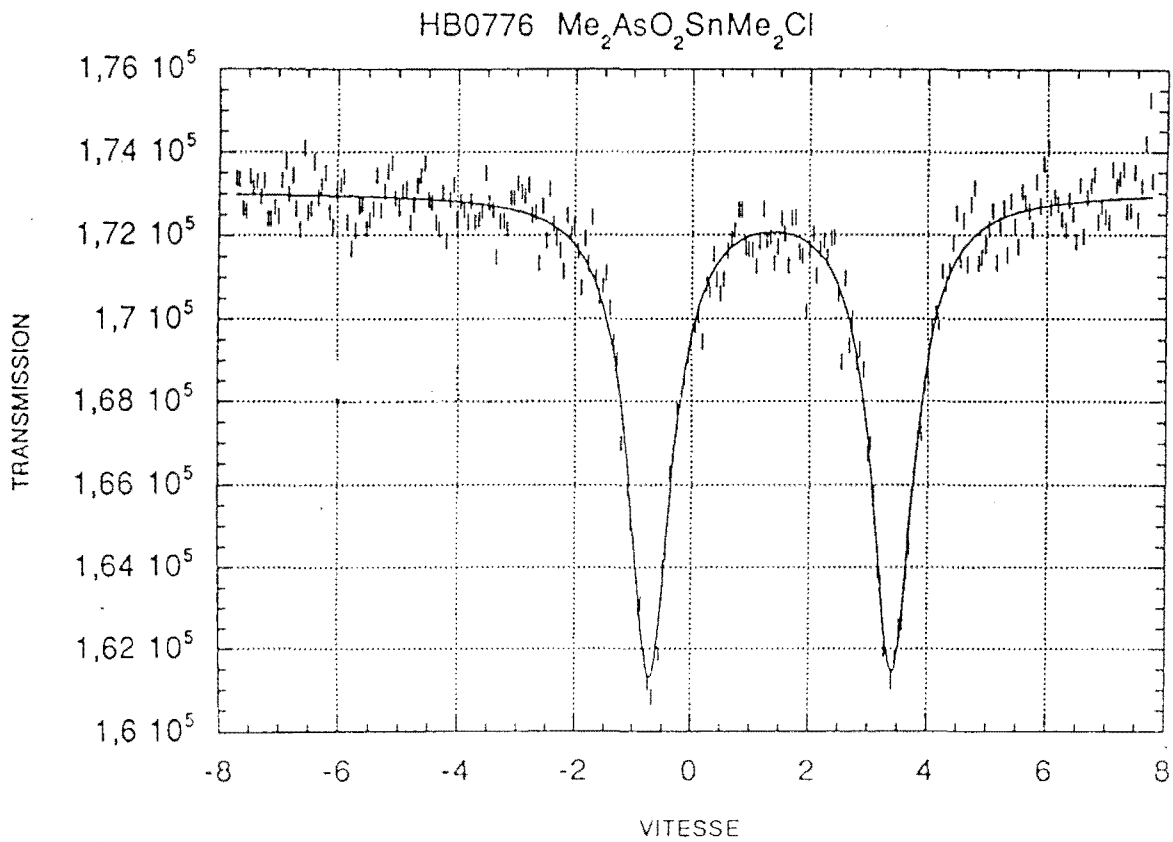


figure 11d: Spectre Mössbauer de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$

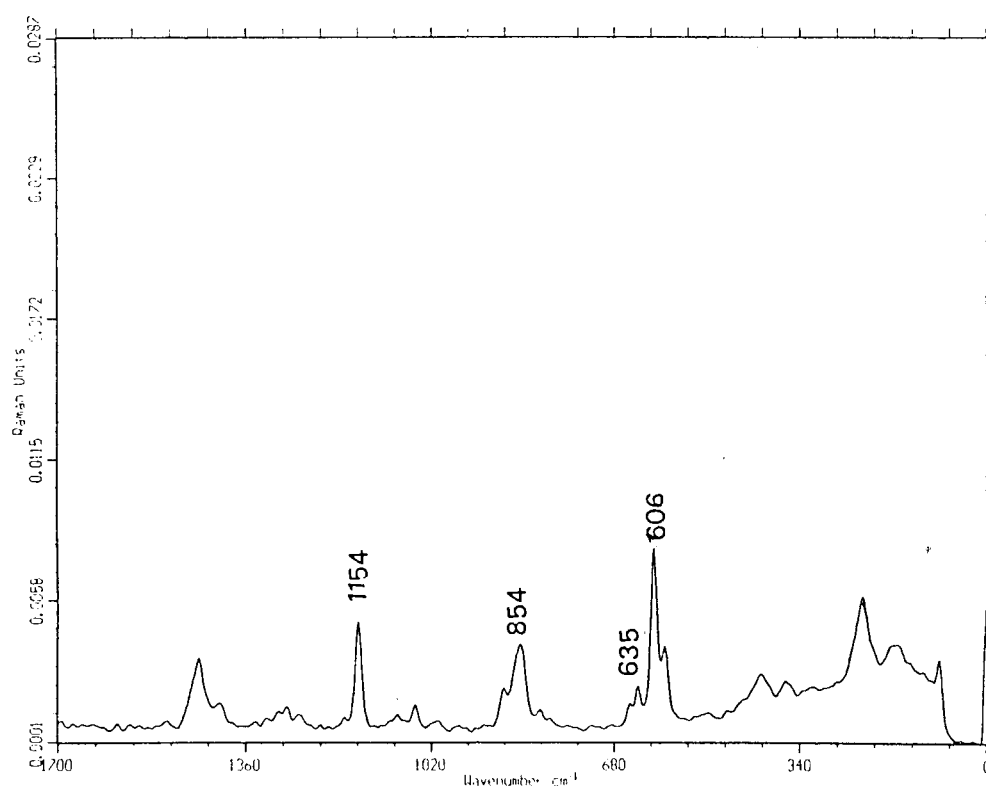


figure 11e: Spectre Raman de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$



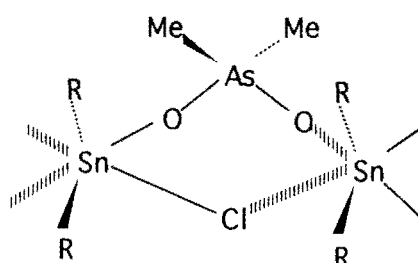


schéma 11b

### III-3°/ $R'A'O_3SnR_2$ ( $R' = H, Ph, NH_2C_6H_4$ ; $A' = P, H$ ; $R = Me, Bu$ ) ( $J_3-O_3$ )

Les données i.r. et Mössbauer de ces composés sont reportées respectivement sur les tableaux XIIIa et XIIIb. Les spectres i. r. de  $L_3$ , Mössbauer de  $J_3$  et Raman de  $K_3$  sont représentés respectivement sur les figures 12a, 12b et 12c.

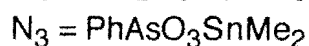
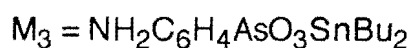
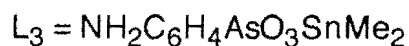
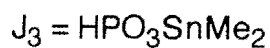
La présence de  $\nu_{SnC_2}$  sur les spectres infrarouge de  $L_3$  ( $530\text{ cm}^{-1}$ ) et  $M_3$  ( $606\text{ cm}^{-1}$ ) permet de conclure à un groupement  $SnC_2$  non linéaire. La présence de  $\nu_{SnO}$  est la preuve de la liaison entre le métal et l'anion.

L'éclatement quadripolaire ( $\Delta E = 2,92\text{ mms}^{-1}$ ) dans le cas du dérivé  $M_3$  et celui de  $L_3$  ( $\Delta E = 3,03\text{ mms}^{-1}$ ) similaires à celui de  $SnBu_2(N_3)_2$  ( $\Delta E = 2,99\text{ mms}^{-1}$ ) connu comme étant tétraédrique et obtenu par HERBER et coll. (86a, 90) indiquent un environnement tétraédrique autour de l'étain.

L'absence de la bande de vibration due à  $\nu_{SnC_2}$  sur le spectre i. r. de  $N_3$  et les valeurs de l'éclatement quadripolaire des complexes  $J_3$ ,  $K_3$ , et  $N_3$  indiquent une transcoordination octaédrique avec un groupement  $SnC_2$  linéaire.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons deux types de structure pour les complexes  $L_3$  et  $M_3$ : une structure discrète avec un anion monochélatant, l'environnement autour de l'étain étant tétraédrique (schéma 12a) ou une chaîne infinie avec un anion bi-unidentate (schéma 12b).

Pour les complexes  $J_3$ ,  $K_3$ , et  $N_3$  la structure est une chaîne infinie similaire à celle de  $SnMe_2F_2$  (86) avec un anion bichélatant comme dans le cas de  $SnR_2SeO_3$  ( $R = Me, Bu$ ), l'environnement autour de l'étain est octaédrique (schéma 12c).



**Tableau XIIIa: Données infrarouge des dérivés J<sub>3</sub>- N<sub>3</sub>**

| Attributions                         | J <sub>3</sub>                               | K <sub>3</sub>                            | L <sub>3</sub>                 | M <sub>3</sub>        | N <sub>3</sub>        |
|--------------------------------------|--|---|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| vA'R'                                | 2400tF                                       | 2380m                                     | 680m                           | 675f                  | 690F                  |
| δNH <sub>2</sub><br>δPH              | 1045F  | 1040ep                                    | 1600tF<br>1630tf               | 1598F<br>1622tF       |                       |
| ωNH <sub>2</sub><br>ρNH <sub>2</sub> |  |   | 1015f<br>515F                  | 1010f<br>515m         |                       |
| vA'O <sub>3</sub>                    | 1200m<br>1120ep<br>1110tF<br>1080tF<br>1010F | 1170f<br>1125f<br>1095F<br>1070F<br>1020F | 890tF<br>860tF<br>830m<br>820m | 880ep<br>860F<br>827F | 898F<br>855F<br>785tF |
| δA'O <sub>3</sub>                    | 605tF<br>545m<br>435F                        | 530m<br>432F                              | 410m<br>380m<br>360m           | 420m<br>360m          | 414m<br>377tF         |
| vasSnC <sub>2</sub>                  | 580m   | 632f                                      | 570m                           | 635f                  | 582F                  |
| vsSnC <sub>2</sub>                   | 525tr  | 600f<br>(602F)                            | 530m                           | 606F<br>(601F)        | -                     |
| vSnO                                 | 280tF  | 275tF                                     | 270m                           | 250f                  | 268m                  |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement  
vNH<sub>2</sub> apparait à 3200 et 3500 cm<sup>-1</sup> pour L<sub>3</sub> et M<sub>3</sub>

**Tableau XIIIb: Données Mössbauer des dérivés J<sub>3</sub>- N<sub>3</sub>**

| Composés               | J <sub>3</sub> | K <sub>3</sub> | L <sub>3</sub> | M <sub>3</sub> | N <sub>3</sub> |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| δ(mms <sup>-1</sup> )  | 1,41           | 1,61           | 1,25           | 1,14           | 1,45           |
| ΔE(mms <sup>-1</sup> ) | 3,87           | 4,07           | 3,03           | 2,92           | 4,21           |
| Γ                      | 0,93           | 1,02           | 0,96           | 1,05           | 1,02           |

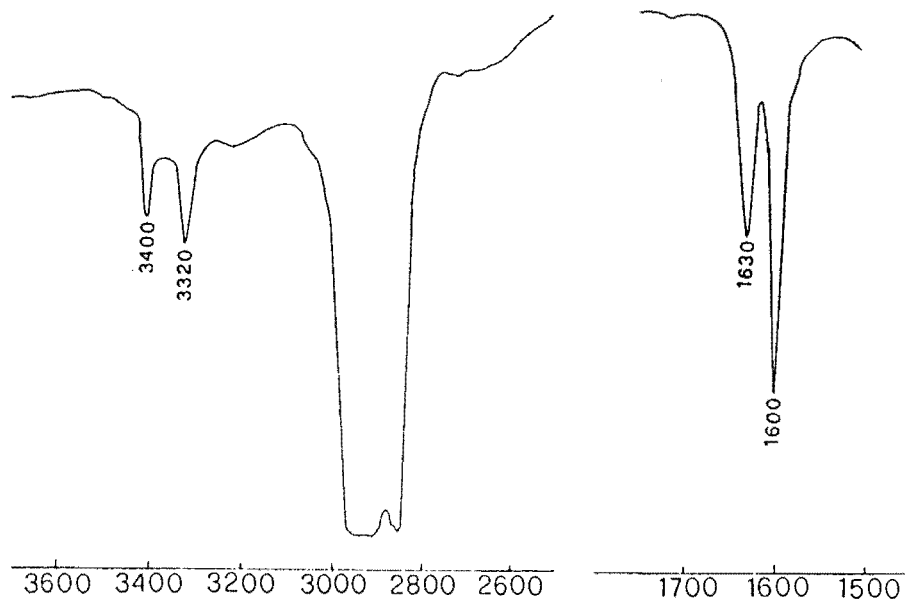
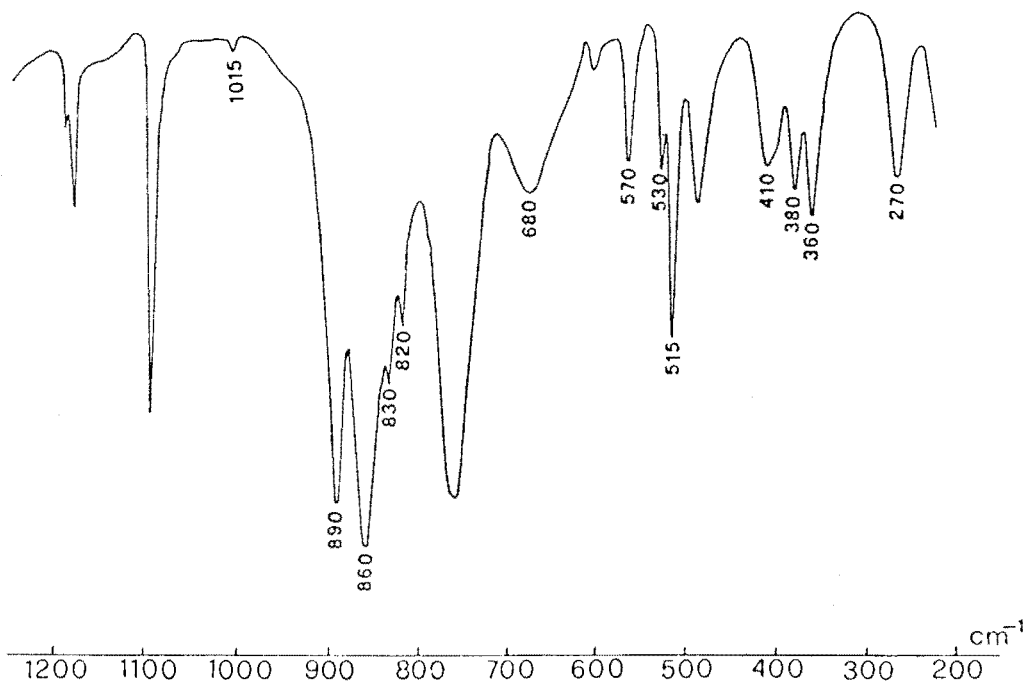


figure 12a: Spectre infrarouge de  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{SnMe}_2$



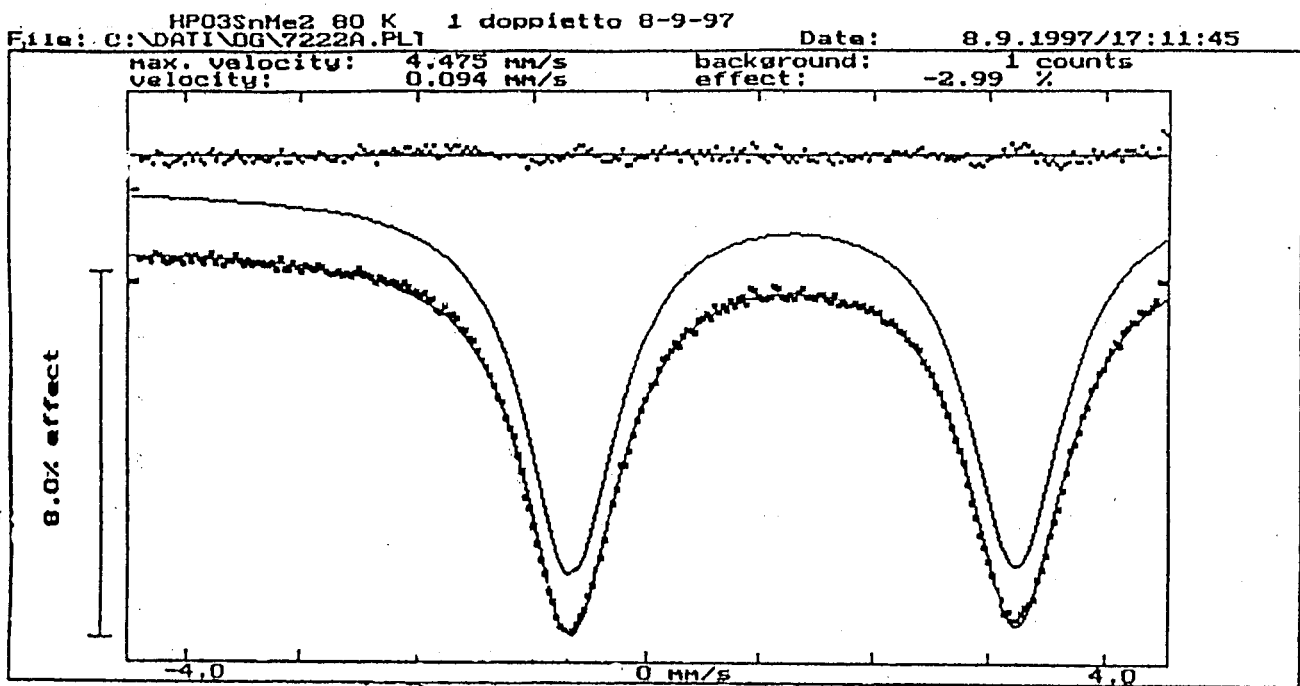


figure 12b: Spectre Mössbauer de HPO<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>

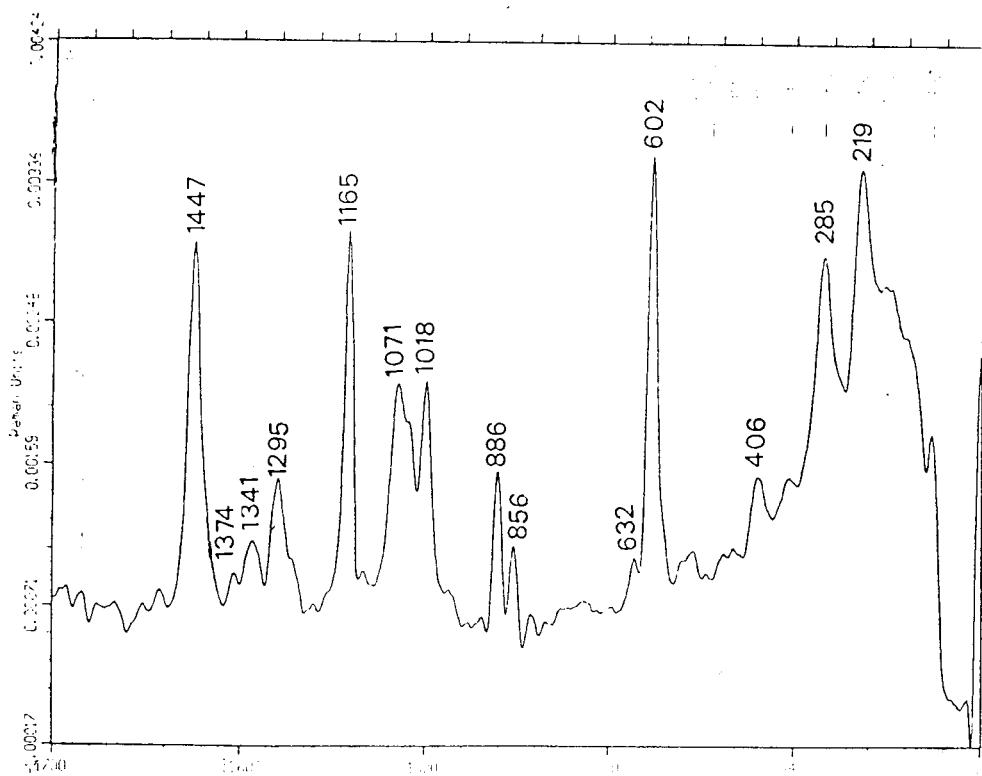


figure 12c: Spectre Raman de HPO<sub>3</sub>SnBu<sub>2</sub>

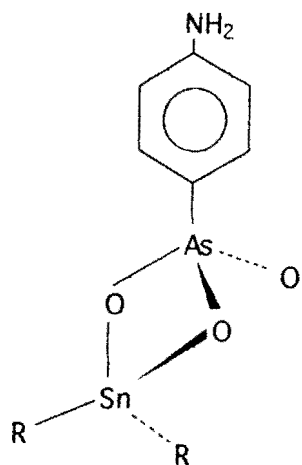


schéma 12a

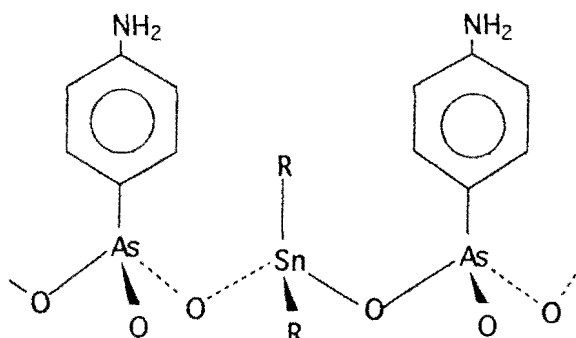


schéma 12b

R = Me, Bu

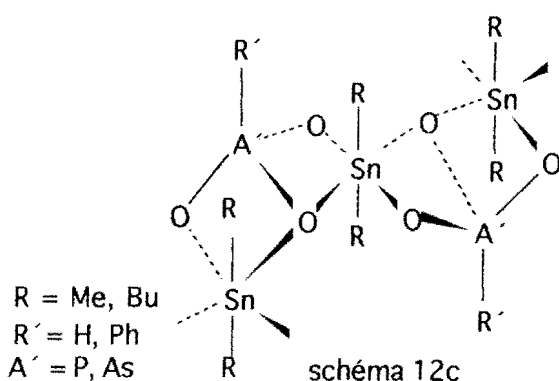


schéma 12c

### III- 4° Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SnR<sub>3</sub> (R = Me, Bu) (O<sub>3</sub>, P<sub>3</sub>)

Les données i.r. sont reportées sur le tableau XIII et les spectres i.r., Mössbauer et RMN de Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub> sont représentés respectivement sur les figures 13a, 13b et 13c.

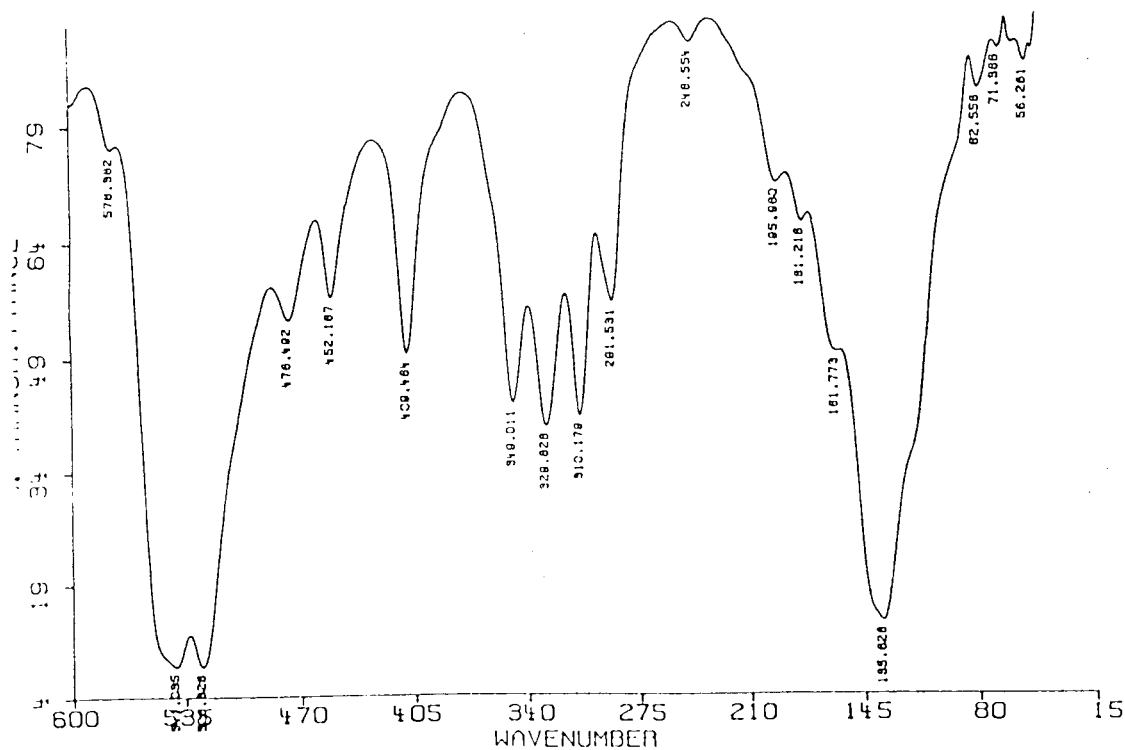
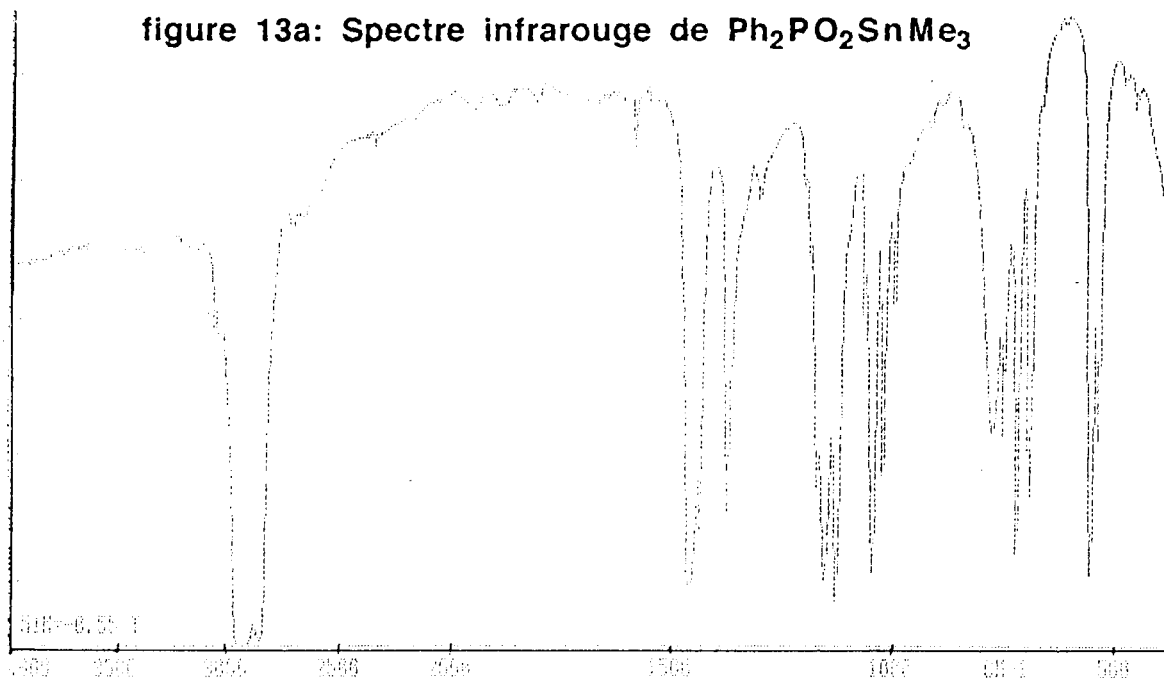
Sur le spectre de Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub> la bande intense à 526 cm<sup>-1</sup> est due à δPO<sub>2</sub>. vsSnC<sub>3</sub> absente sur le spectre de Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SnBu<sub>3</sub> nous permet de conclure à un groupement SnC<sub>3</sub> plan et de symétrie D<sub>3h</sub>.

Les paramètres Mössbauer (O<sub>3</sub>: δ = 1,30mms<sup>-1</sup>, ΔE = 3,78mms<sup>-1</sup>, Γ = 0,83; P<sub>3</sub>: δ = 1,39mms<sup>-1</sup>, ΔE = 3,89mms<sup>-1</sup>, Γ = 0,95) similaires respectivement à ceux de SnMe<sub>3</sub>F (δ = 1,26mms<sup>-1</sup>, ΔE = 3,82mms<sup>-1</sup>,) (91- 92) et SnBu<sub>3</sub>F (δ = 1,34mms<sup>-1</sup>, ΔE = 3,73mms<sup>-1</sup>) (92- 93). indiquent une structure de type chaîne infinie. Le spectre RMN du proton <sup>1</sup>H du dérivé Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub> montre une raie intense à 0,51ppm avec des bandes satellites à 0,397, 0,402, 0,623 et 0,628ppm dues aux protons du méthyl couplés avec les isotopes <sup>119</sup>Sn et <sup>117</sup>Sn (2J<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H = 69,19Hz; 2J<sup>117</sup>Sn-<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H = 66,08Hz) et deux multiplets entre 7,3 et 7,9 ppm dus aux protons des phényls.

REF. VALUES : 4000 46.8 2000 69.6

|       |      |       |      |       |      |       |      |       |      |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 3990. | 46.8 | 3971. | 47.1 | 3949. | 47.3 | 3904. | 47.2 | 3887. | 47.6 |
| 3872. | 47.6 | 3854. | 47.5 | 3842. | 47.8 | 3823. | 47.8 | 3801. | 48.4 |
| 3784. | 48.8 | 3751. | 48.4 | 3714. | 49.4 | 3691. | 49.3 | 3678. | 49.5 |
| 3651. | 49.2 | 3628. | 49.7 | 3616. | 49.6 | 3567. | 49.9 | 3507. | 49.5 |
| 3452. | 49.0 | 3392. | 49.2 | 3226. | 50.5 | 3146. | 49.5 | 3076. | 38.9 |
| 3052. | 38.3 | 2932. | 0.0  | 2857. | 0.0  | 2725. | 51.6 | 2678. | 53.7 |
| 2377. | 63.7 | 2374. | 63.2 | 2371. | 63.4 | 2368. | 63.3 | 2363. | 62.6 |
| 2360. | 62.9 | 2358. | 62.2 | 2355. | 63.3 | 2349. | 64.0 | 2344. | 63.6 |
| 2337. | 62.8 | 2332. | 63.5 | 2328. | 63.8 | 2326. | 63.7 | 2324. | 63.7 |
| 2320. | 63.4 | 2312. | 64.1 | 1950. | 66.9 | 1887. | 67.7 | 1814. | 68.1 |
| 1704. | 68.3 | 1698. | 68.1 | 1673. | 68.0 | 1650. | 68.6 | 1615. | 68.4 |
| 1591. | 62.1 | 1573. | 68.5 | 1557. | 68.5 | 1538. | 68.1 | 1461. | 6.7  |
| 1438. | 14.2 | 1377. | 16.3 | 1306. | 55.6 | 1204. | 57.3 | 1192. | 49.3 |
| 1174. | 19.3 | 1156. | 7.7  | 1130. | 4.9  | 1068. | 39.6 | 1047. | 8.7  |
| 1024. | 16.7 | 998.  | 39.0 | 921.  | 65.4 | 890.  | 67.9 | 849.  | 65.5 |
| 777.  | 26.7 | 754.  | 25.5 | 734.  | 8.4  | 699.  | 23.6 | 693.  | 18.3 |
| 618.  | 78.0 | 558.  | 8.5  | 541.  | 25.6 | 485.  | 70.7 | 461.  | 67.8 |

figure 13a: Spectre infrarouge de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



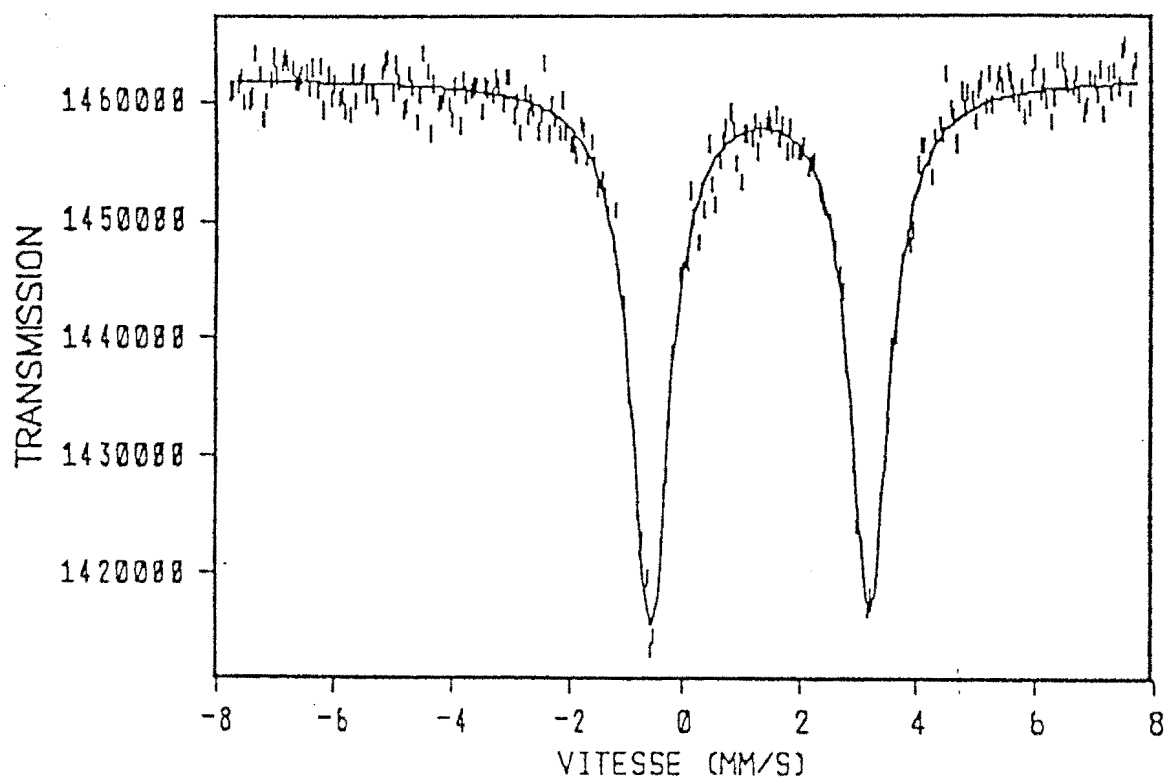
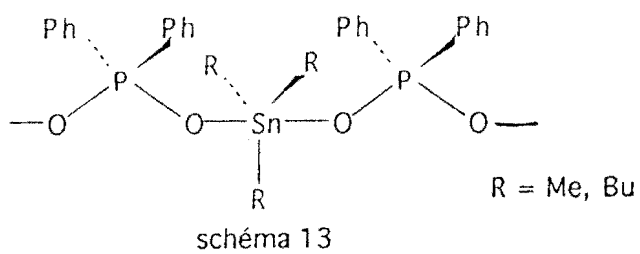


figure 13b: Spectre Mössbauer de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



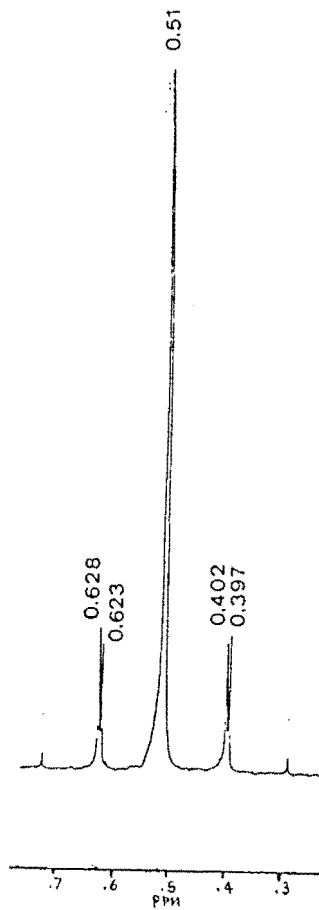
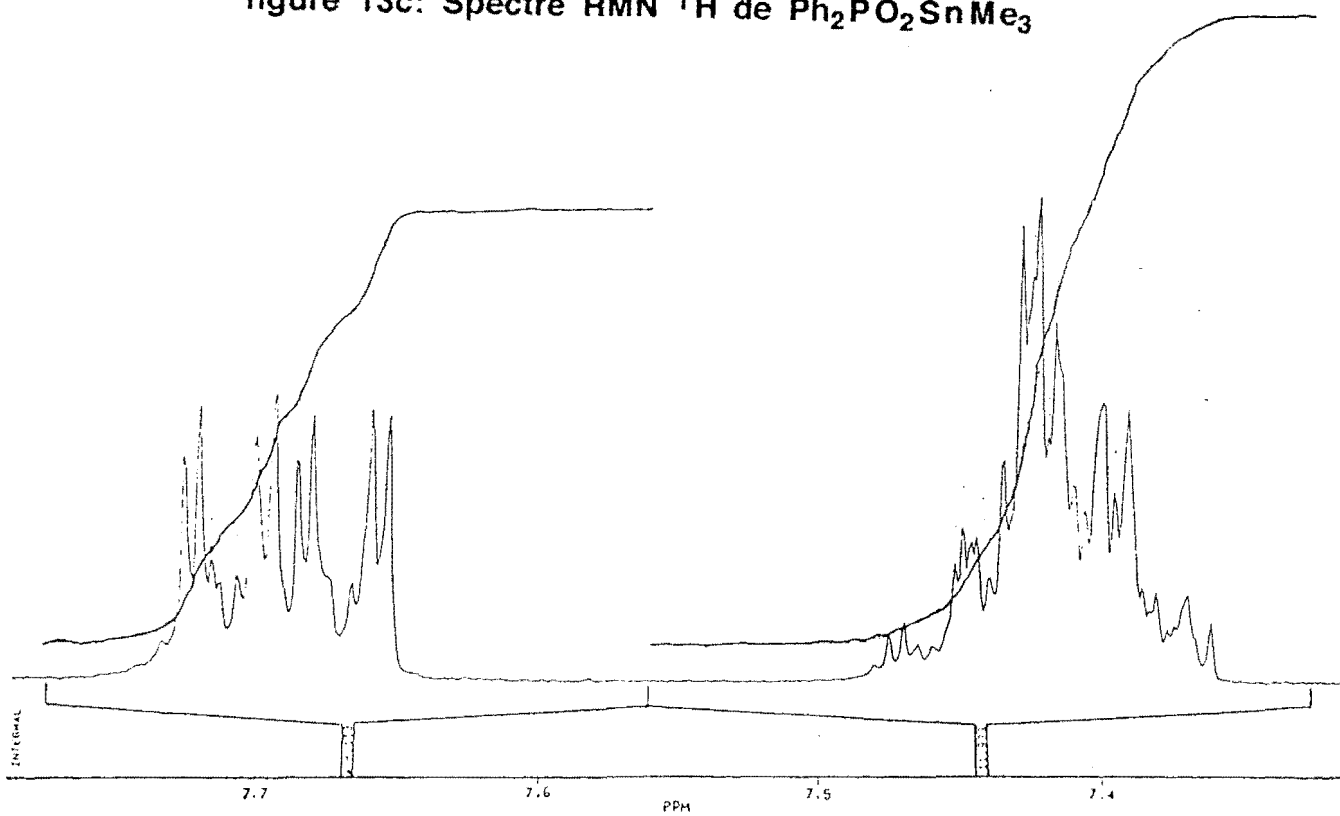


figure 13c: Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$





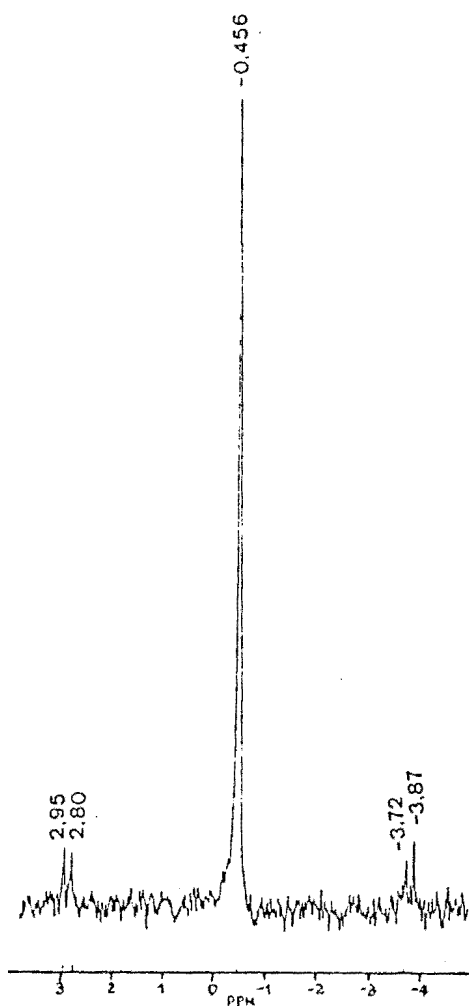
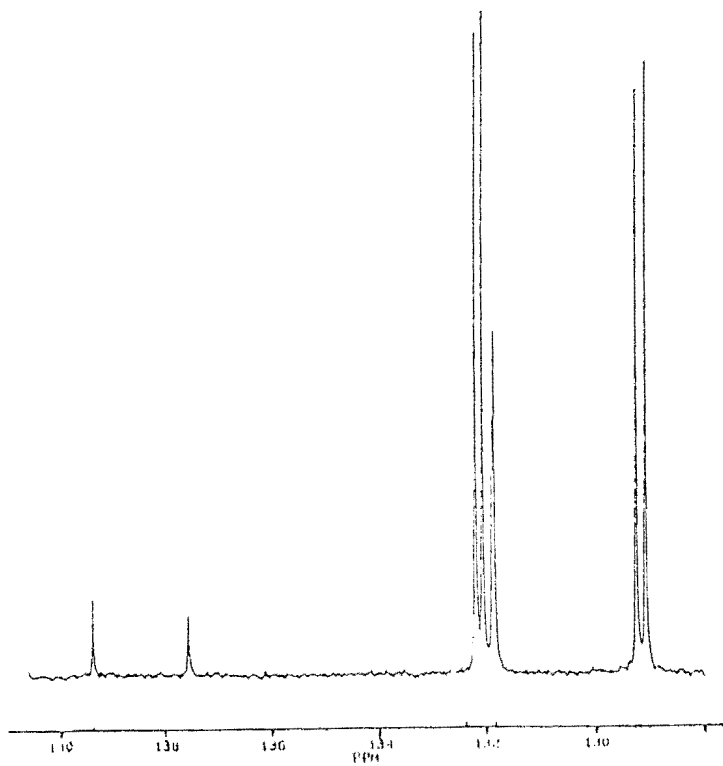


figure 13c: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



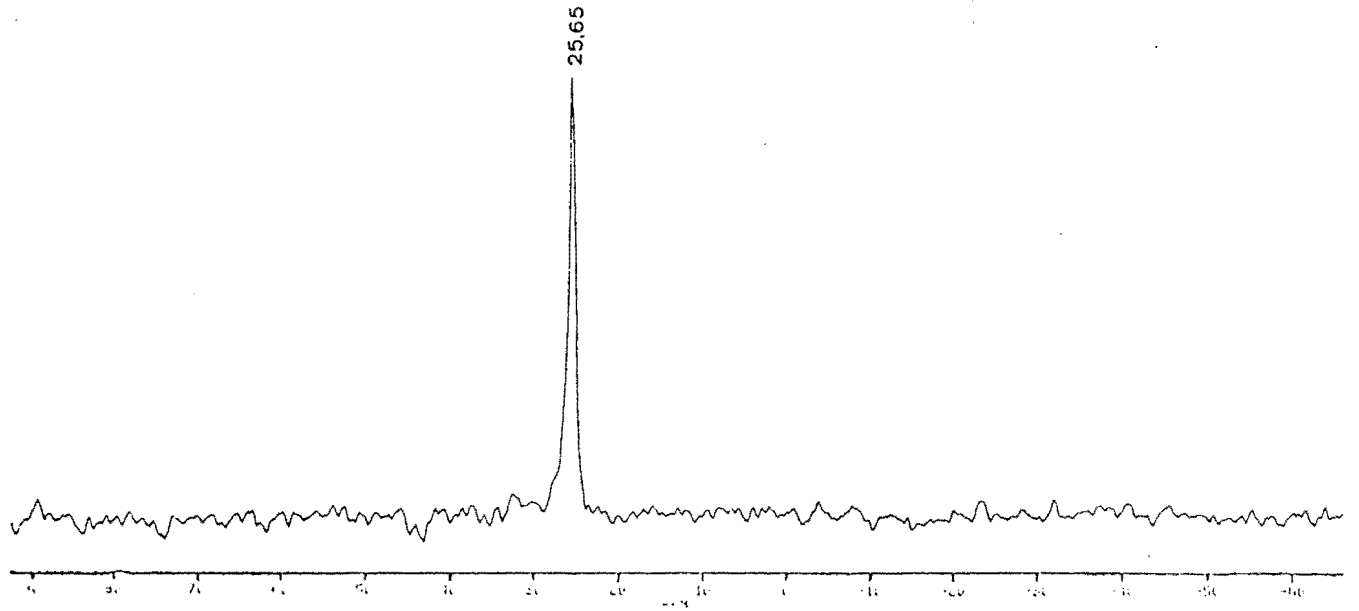


figure 13c: Spectre RMN  $^{119}\text{Sn}$  de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$

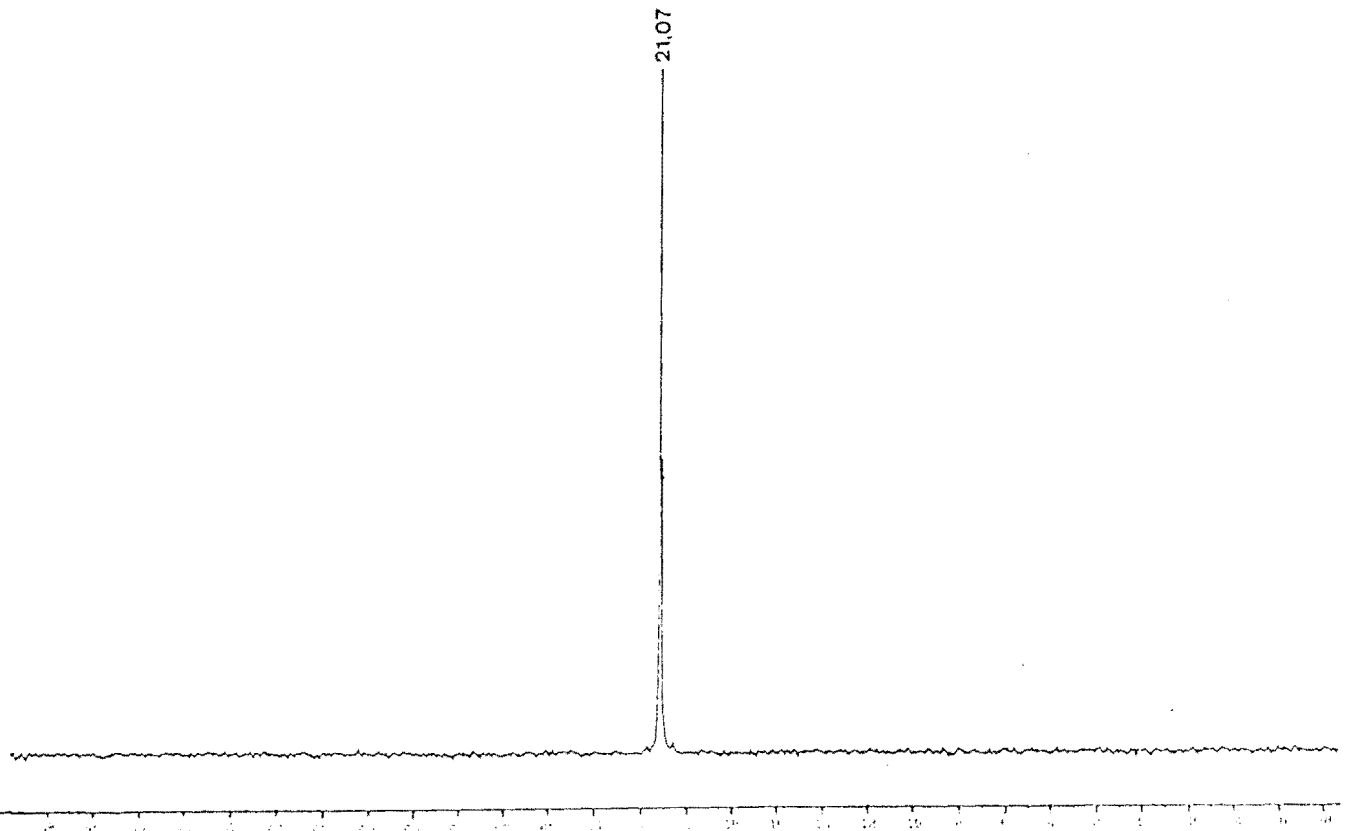
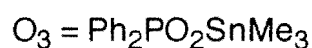


figure 13c: Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$

Le spectre du carbone  $^{13}\text{C}$  montre une raie à  $-0,456\text{ppm}$  avec des bandes satellites à  $2,95$ ,  $2,80$ ,  $-3,72$  et  $-3,87\text{ppm}$  dues aux carbones du méthyl couplés avec les isotopes  $^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}$  ( $J^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 492,3\text{Hz}$ ;  $J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 514,7\text{Hz}$ ); les carbones phényliques apparaissent sous forme de quatre doublets centrés à  $129,1\text{ppm}$  (méta),  $131,8\text{ppm}$  (para),  $132,1\text{ppm}$  (ortho) et  $138,4\text{ppm}$  (ipso) ( $J^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 136,9\text{Hz}$ ). Sur les spectres de l'étain et du phosphore on observe respectivement une seule raie à  $25,65\text{ppm}$  et  $21,07\text{ppm}$ : cette importante diminution du déplacement chimique de  $^{119}\text{Sn}$  par rapport à celui de  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  ( $\delta = 164\text{ppm}$ ) (94) d'une part et les valeurs de  $^2J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}-^1\text{H} \simeq 70\text{Hz}$  et  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) \simeq 500\text{Hz}$  d'autre part indiquent une pentacoordination autour de l'étain (95- 97).

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure à chaîne infinie identique à celle du type c de TIEKINK dans les carboxylates de triphényl étain (IV) (98) avec un anion pontant, l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal (schéma13).



**Tableau XIII: Données infrarouge des dérivés  $\text{O}_3$ -  $\text{P}_3$**

| Attributions | $\nu\text{PC}_2$ | $\nu\text{PO}_2$           | $\delta\text{PO}_2$ | $\rho\text{PO}_2$ | $\delta\text{PC}_2$ | $\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$ | $\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$ | $\nu\text{SnO}$ |
|--------------|------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| $\text{O}_3$ | 754F             | 1156tF<br>1130tF<br>1047tF | 526tF               | 349F              | 310F                | 543tF                         | -                            | 246m            |
| $\text{P}_3$ | 750F             | 1149tF<br>1128tF<br>1047tF | 544tF<br>526tF      | 347m              | 305m                | 645m                          | -                            | 254m            |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne

### III-5°/ $\text{IO}_3\text{SnPh}_3$ ( $\text{Q}_3$ )

Sur la figure 13d nous avons reporté le spectre i. r. du composé.  $\nu_1$  apparaît à  $761\text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement de  $\nu_3$  sous forme deux bandes à  $786$  et  $744\text{ cm}^{-1}$  montre que l'anion est de symétrie  $\text{C}_s$  ou  $\text{C}_1$ .  $\nu_2$  est localisé à  $448\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_4$  à  $347\text{ cm}^{-1}$ . L'apparition de la bande faible de vibration due à  $\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$  à  $216\text{ cm}^{-1}$  montre que le squelette  $\text{SnC}_3$  n'est pas rigoureusement plan.  $\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$  est localisée à  $271\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes à  $234$  et  $189\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées à  $\delta_{\text{as}}\text{SnC}_3$  et  $\delta_{\text{s}}\text{SnC}_3$ .

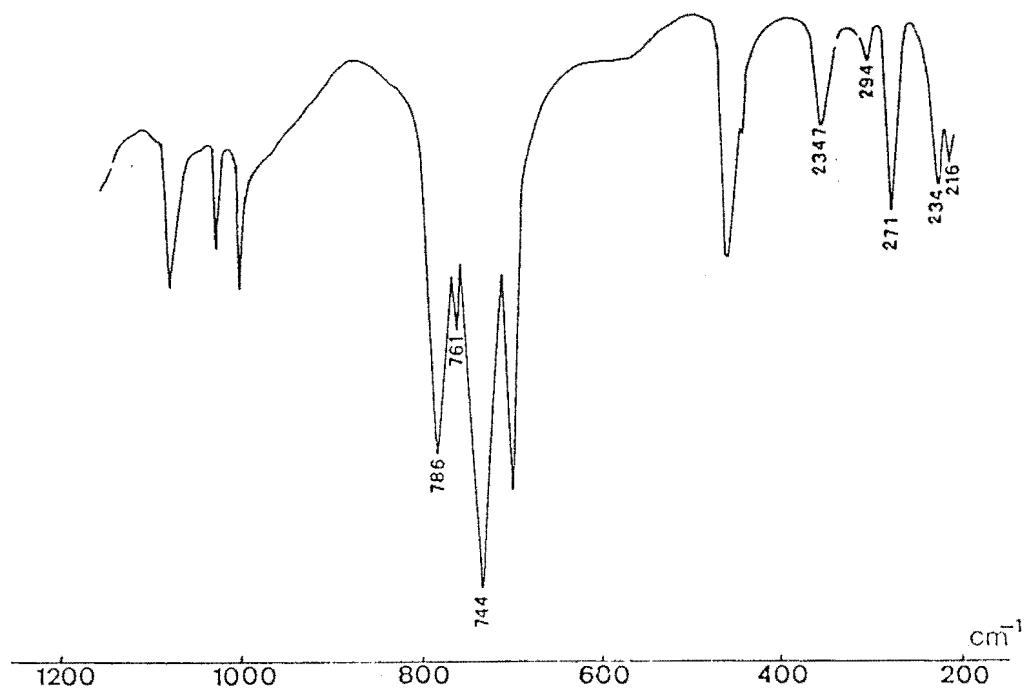
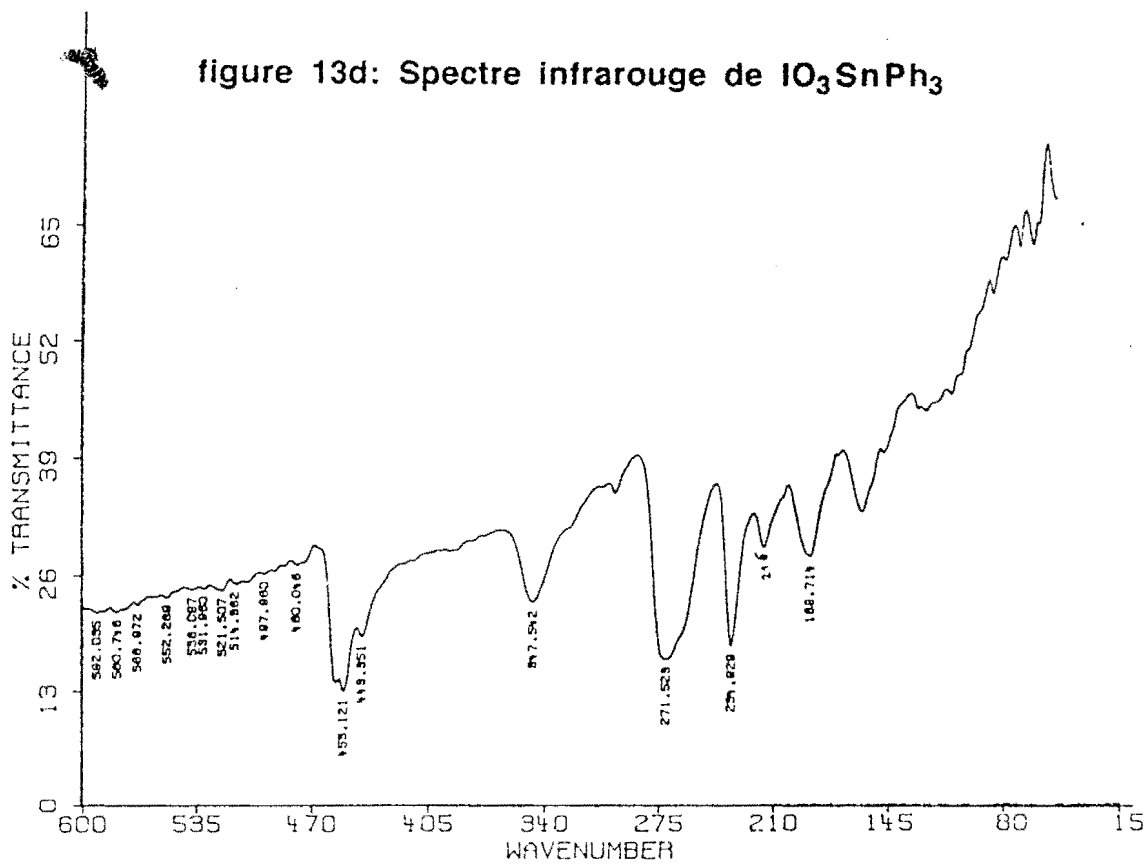
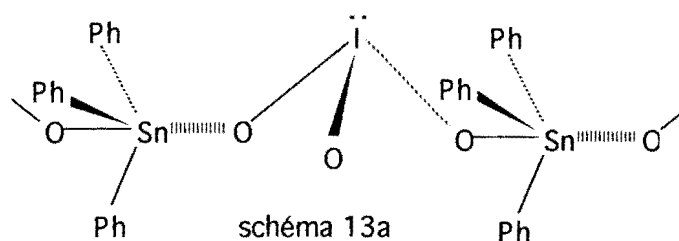


figure 13d: Spectre infrarouge de  $\text{IO}_3\text{SnPh}_3$



La valeur élevée de l'éclatement quadripolaire ( $\delta = 1,60\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 3,05\text{ mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,9\text{mms}^{-1}$ ) traduit une transcoordination de  $\text{SnPh}_3$ .

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure à chaîne infinie avec une transcoordination dissymétrique contenant des liaisons  $\text{SnO}$  courtes et longues comme dans le cas de  $2\text{-OHC}_6\text{H}_4\text{COOSnPh}_3$  (99) et  $2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOSnPh}_3$  (100), l'anion étant bi- unidentate: les oxygènes intervenant dans la coordination sont un oxygène chargé et un oxygène non chargé, ce qui pourrait expliquer la transpentacoordination légèrement dissymétrique. (schéma 13a).



### III-6°/ $\text{HPO}_4(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ ( $\text{R}_3$ )

Sur les figures 13e et 13e' sont reportés respectivement les spectres infrarouge et Mössbauer du composé  $\text{R}_3$ . Ce composé a été obtenu par oxydation de l'anion  $\text{HPO}_3^-$  mise en évidence par la disparition de  $\nu_{\text{PH}}$  à  $2360\text{ cm}^{-1}$ .

*Données infrarouge:*  $1085\text{cm}^{-1}(\text{F})$ ,  $1070(\text{F})\nu_{\text{PO}_3}$ ;  $850\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{POH}}$ ;  $571\text{cm}^{-1}(\text{F}) \delta_{\text{PO}_3}$ ;  $271\text{cm}^{-1}(\text{tF}) \nu_{\text{asSnC}_3}$ ;  $227\text{cm}^{-1}(\text{m}) \delta_{\text{asSnC}_3}$ ;  $217\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{sSnC}_3}$ ;  $204\text{cm}^{-1}(\text{F}) \nu_{\text{SnO}}$ ;  $189\text{cm}^{-1}(\text{F})\nu_{\text{SnCl}}$  +  $\delta_{\text{sSnC}_3}$ .

L'apparition de  $\nu_{\text{sSnC}_3}$  à  $217\text{cm}^{-1}$  indique que le groupement  $\text{SnC}_3$  n'est pas plan.

*Données Mössbauer:*  $\delta = 1,26\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 3,10\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,96\text{mms}^{-1}$

La valeur élevée de l'éclatement quadripolaire comparée à celle de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  ( $2,55\text{mms}^{-1}$ ) indique une transcoordination du résidu  $\text{SnPh}_3$ .

Sur la base de ces données spectroscopiques la structure proposée est discrète avec un anion tri- unidentate (schéma 13b)

### III-7°/ $\text{H}_2\text{PO}_2 \text{ TMN} \cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$ ( $\text{S}_3$ )

Sur la figure 13f est reporté le spectre du composé  $\text{S}_3$ .

*Données infrarouge:*  $2340\text{cm}^{-1}(\text{F})$ ,  $2320\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{PH}_2}$ ;  $1150\text{cm}^{-1}(\text{tF})$ ,  $1060(\text{F})\nu_{\text{PO}_2}$ ;  $1070(\text{F})\omega_{\text{PH}_2}$ ;  $810(\text{F})\rho_{\text{PH}_2}$ ;  $492\text{cm}^{-1}(\text{F}) \delta_{\text{PO}_2}$ ;  $273\text{cm}^{-1}(\text{tF}) \nu_{\text{asSnC}_3}$ ;  $227\text{cm}^{-1}(\text{ep}) \delta_{\text{asSnC}_3}$ ;  $216\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{sSnC}_3}$ ;  $204\text{cm}^{-1}(\text{F}) \nu_{\text{SnO}}$ ;  $191\text{cm}^{-1}(\text{F})\nu_{\text{SnCl}}$  +  $\delta_{\text{sSnC}_3}$ .

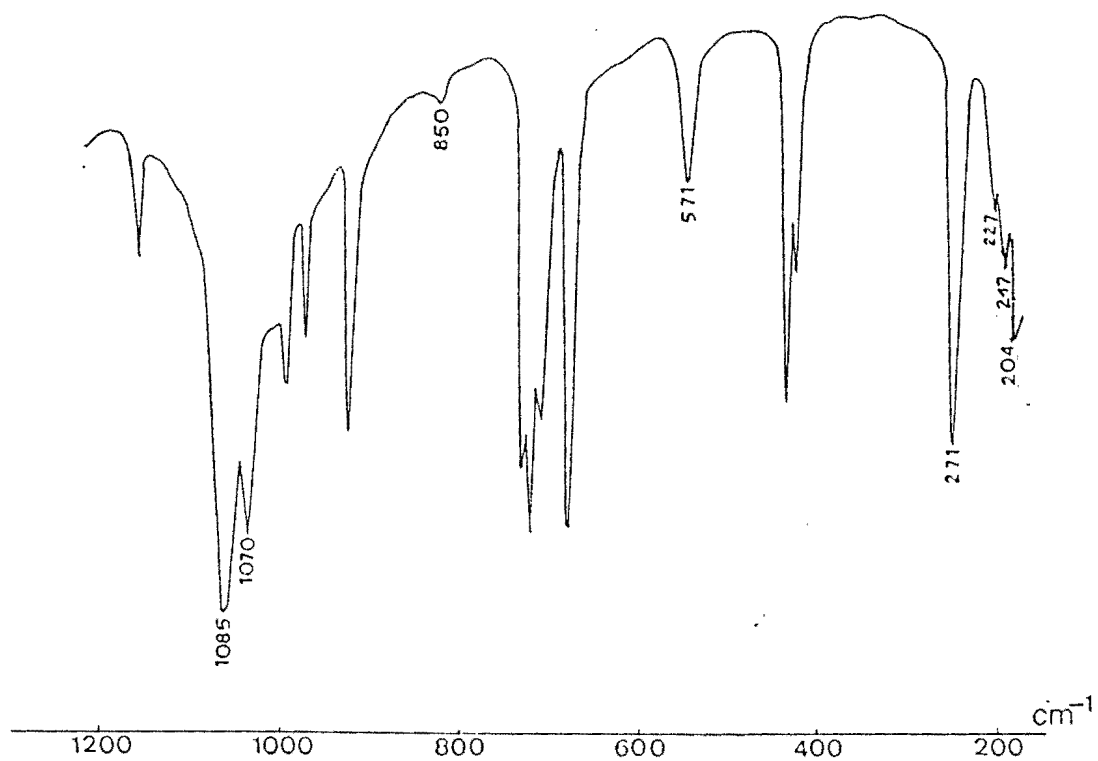
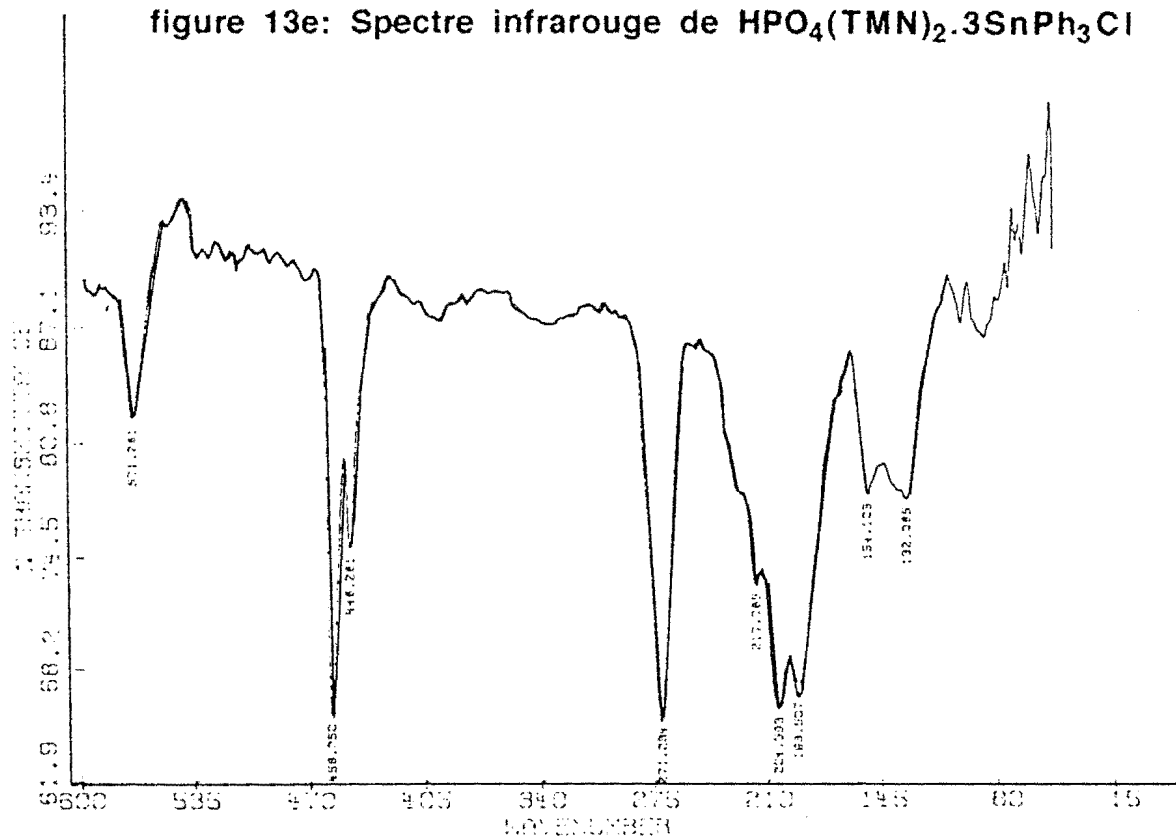


figure 13e: Spectre infrarouge de  $\text{HPO}_4(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$



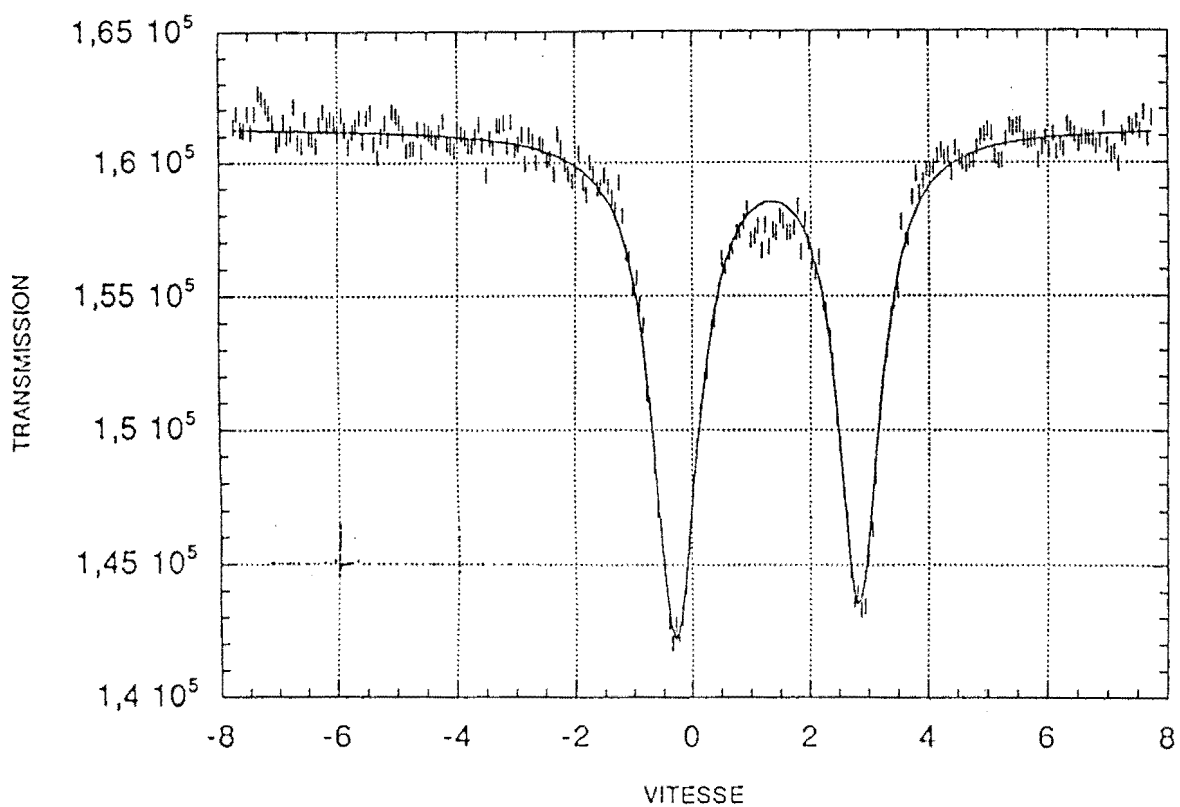
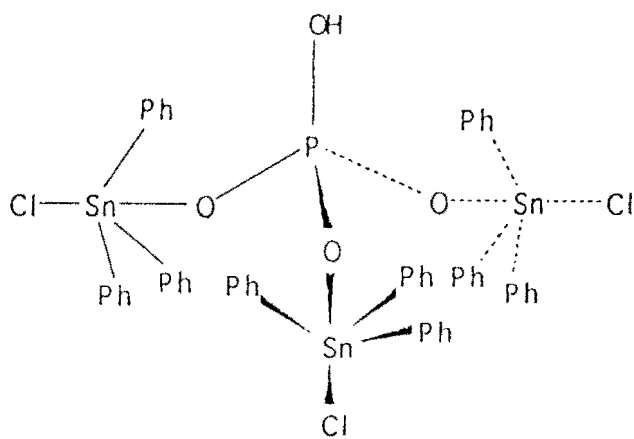


figure 13e' : Spectre Mössbauer de  $\text{HPO}_4(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$



shéma 13b

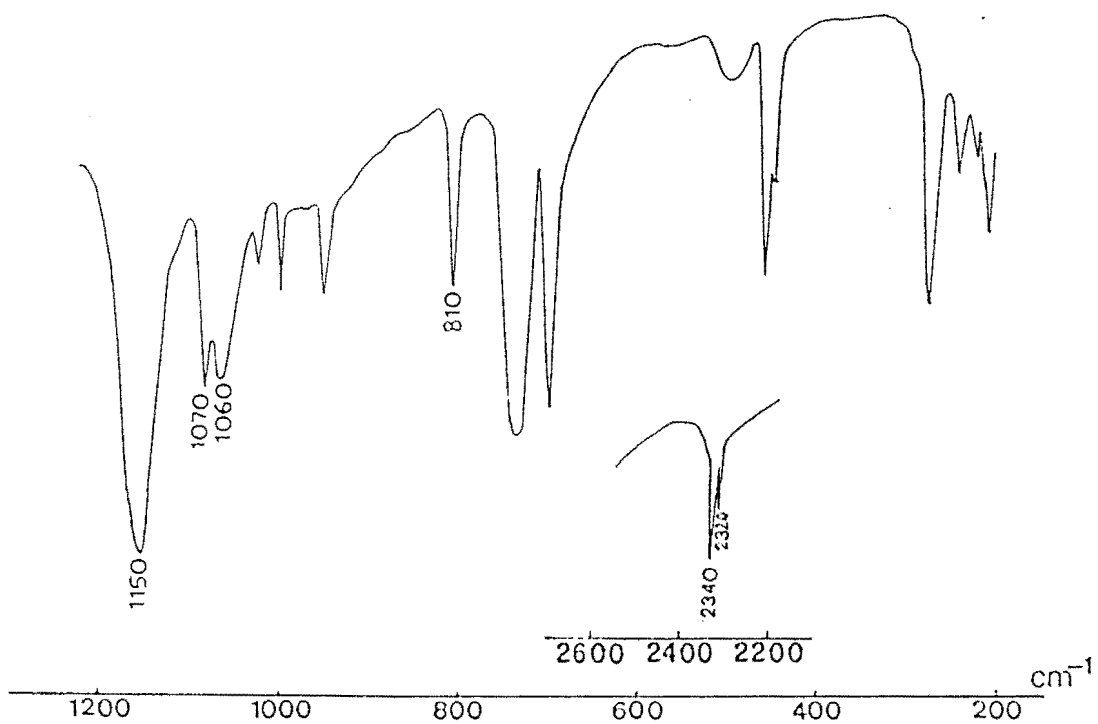
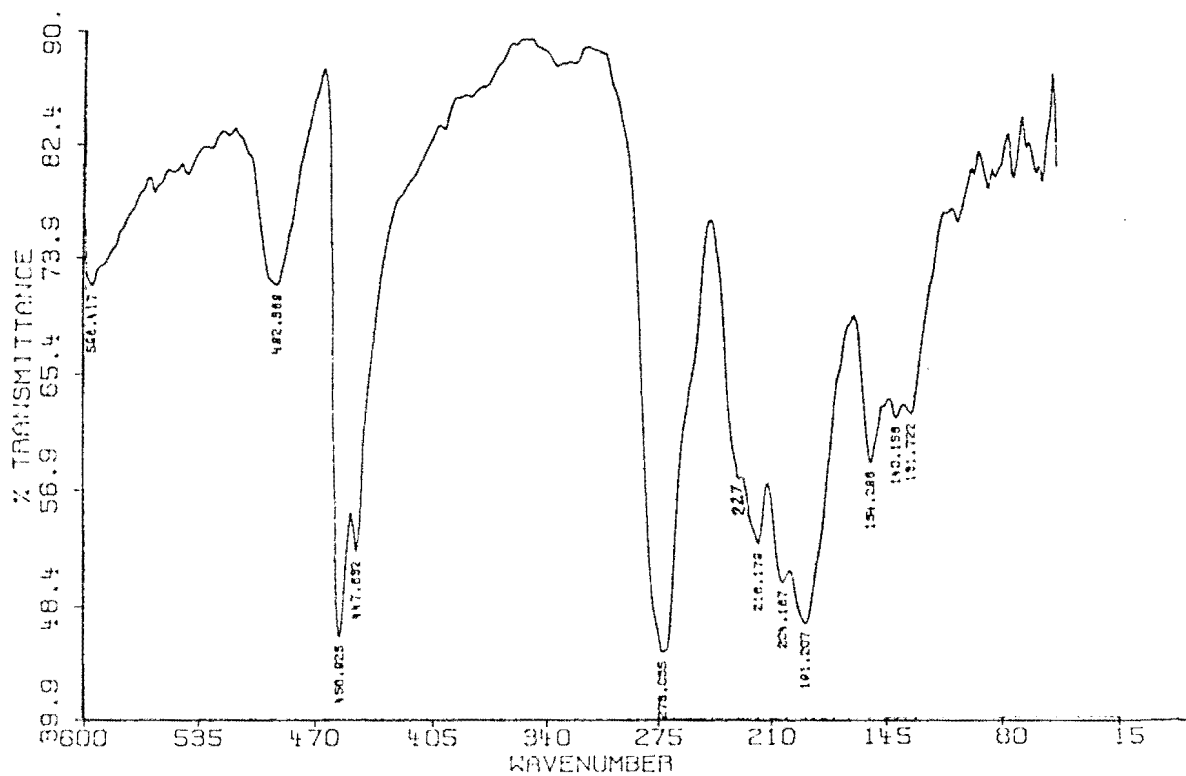


figure 13f: Spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{PO}_2 \text{ TMN} \cdot 0.2\text{SnPh}_3\text{Cl}$





Comme dans le cas du composé  $R_3$  l'apparition de la bande de vibration due à  $\nu_{\text{SnC}_3}$  indique que le groupement  $\text{SnC}_3$  n'est pas plan.

*Données Mössbauer:*  $\delta = 1,28\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 3,24\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,98\text{mms}^{-1}$

La valeur élevée de  $\Delta E$  comparée à celle de  $\text{SnPh}_3\text{Cl}$  traduit une transcoordination du groupement  $\text{SnPh}_3$ .

La structure rendant compte de ces données spectrales est discrète avec un anion bi- unidentate, l'environnement autour de l'étain étant bipyramidal trigonal (schéma 13c).

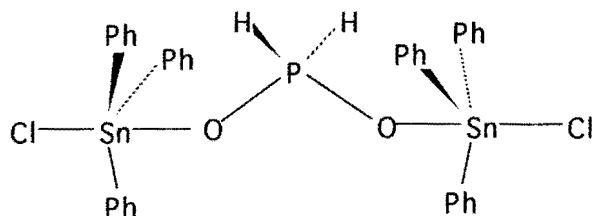


schéma 13c

### III-8°/ $(\text{TMN})_2(\text{R}'_2\text{A}'\text{O}_2)_4\text{SnR}_2(\text{SnR}_2\text{Cl}_2)_2$ ( $\text{R}' = \text{H, Me}$ ; $\text{A}' = \text{P, As}$ ; $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ) ( $\text{T}_3, \text{U}_3$ )

Les données infrarouge de ces composés sont reportées sur le tableau XIV et les spectres i.r. et Mössbauer du composé  $\text{T}_3$  représentés respectivement sur les figures 14a et 14b.

Sur le spectre de  $\text{U}_3$   $\nu_{\text{SnC}_2}$  qui apparaît à  $235\text{cm}^{-1}$  montre que le squelette  $\text{SnC}_2$  n'est pas linéaire.

Données Mössbauer de  $\text{U}_3$  ( $\delta = 0,83\text{mms}^{-1}$ ,  $\Delta E = 3,23\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,87$ ):  $\Delta E$  est faible comparé aux composés contenant des groupements  $\text{SnPh}_2$  trans coordonnés comme dans  $\text{SnPh}_2(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2$  ( $\text{C}_3$ ) ( $\Delta E = 4,11\text{mms}^{-1}$ ) ou  $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ( $\text{F}_3$ ) ( $\Delta E = 4,02\text{mms}^{-1}$ ) mais supérieur à  $2,82\text{mms}^{-1}$  ( $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ ) qui a un environnement tétraédrique autour de l'étain. Cette valeur de  $\Delta E$  dans le cas du composé  $\text{U}_3$  traduit une trans coordination non symétrique. La différence de comportement des oxoanions et des chlorures (pontant ou unicoordinant) explique la non linéarité de  $\text{SnC}_2$  et la faible valeur de  $\Delta E$  comparée aux groupements  $\text{SnC}_2$  linéaires.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure discrète contenant deux anions unidentates, deux anions bi- unidentates et deux atomes de Cl pontants et non pontants (schéma 14a).

L'absence de la bande due à  $\nu_{\text{SnC}_2}$  sur le spectre de  $\text{T}_3$  nous permet de conclure à un groupement  $\text{SnC}_2$  linéaire.

figure 14a: Spectre infrarouge de  $(TMN)_2(H_2PO_2)_4SnMe_2(SnMe_2Cl_2)_2$

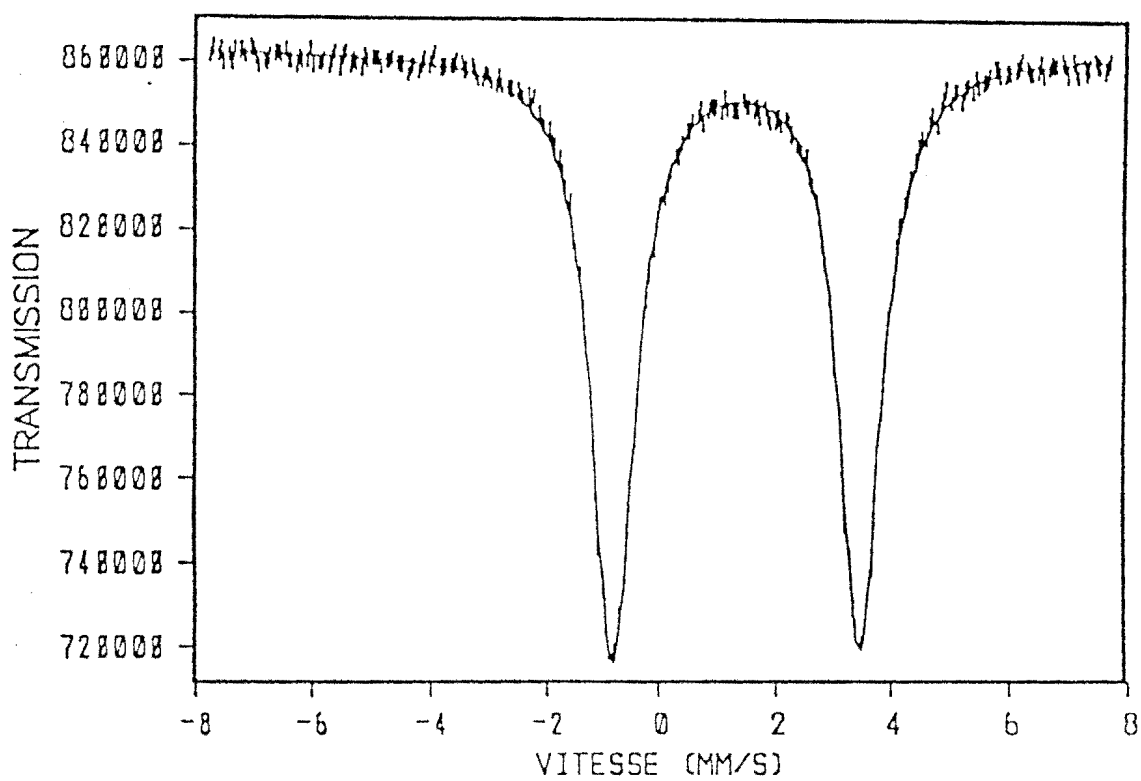
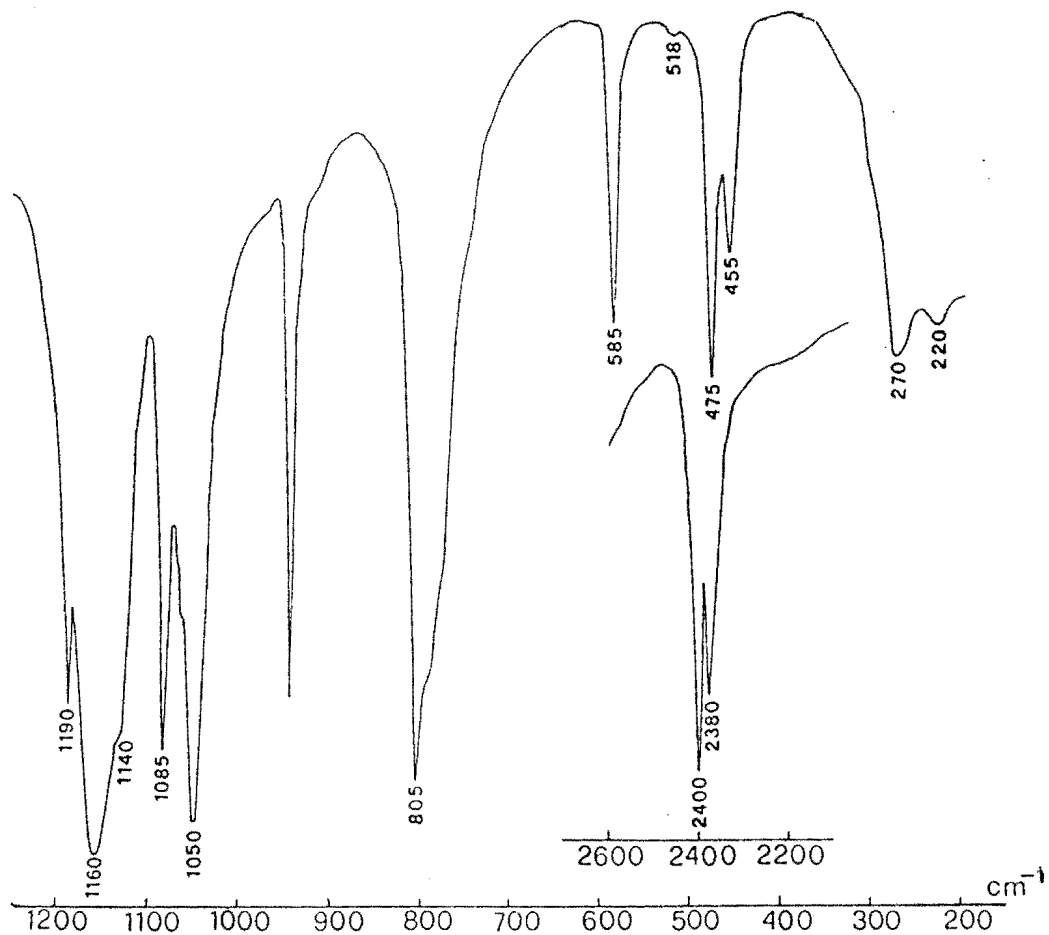


figure 14b: Spectre Mössbauer de  $(TMN)_2(H_2PO_2)_4SnMe_2(SnMe_2Cl_2)_2$

Données Mössbauer de  $T_3$  ( $\delta = 1,30\text{mms}^{-1}$ ,  $\Delta E = 4,30\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,91$ ): la valeur élevée de  $\Delta E$  dans le cas de  $T_3$  montre une transcoordination octaédrique des groupements  $\text{SnR}_2$  et un seul type d'étain.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure discrète contenant des anions bi- unidentates servant de pont sur lesquels viennent se fixer deux molécules de  $\text{SnMe}_2\text{Cl}_2$  (schéma 14b). Dans ce cas la spectroscopie Mössbauer ne peut différencier ces étains comme dans  $(\text{TMN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SnPh}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  (23).

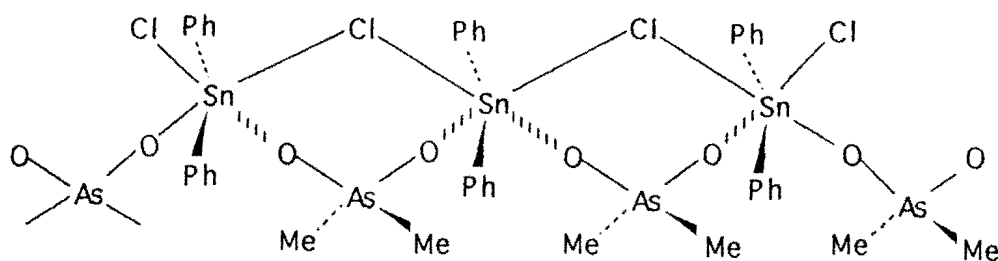


schéma 14a

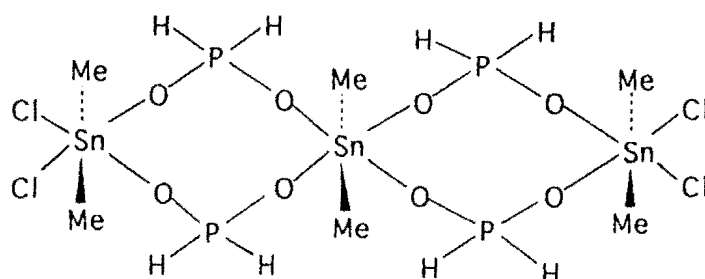


schéma 14b

### III-9°/ $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnPh}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$ ( $V_3$ )

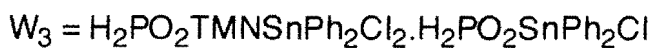
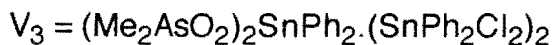
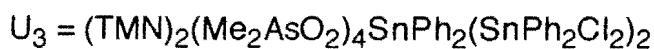
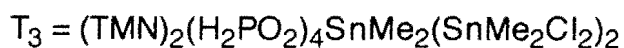
Les données i.r. sont reportées sur le tableau XIV et les spectres i.r. et Mössbauer représentés respectivement sur les figures 15a et 15b.

La présence de la bande due à  $\nu\text{SnC}_2$  à  $230\text{ cm}^{-1}$  montre un groupement  $\text{SnPh}_2$  non linéaire.  $\nu\text{SnO}$  apparaît à  $220\text{ cm}^{-1}$ .

Les paramètres Mössbauer ( $\delta_1 = 1,01\text{mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_1 = 2,55\text{mms}^{-1}$ ;  $\delta_2 = 1,43\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E_2 = 3,40\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,93$ ) montrent deux sites d'étain avec un rapport égale à 2/1. Nous considérerons  $V_3$  comme une molécule de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnPh}_2$  sur laquelle viennent se fixer deux molécules de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$ .

La valeur de  $\Delta E_1 = 2,55\text{ mms}^{-1}$  est caractéristique d'un groupement  $\text{SnC}_2$  coudé des molécules de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  alors que  $\Delta E_2$  indique une transcoordination du groupement  $\text{SnPh}_2$ .

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure discrète contenant des anions bichélatants, l'environnement autour des atomes de l'étain étant octaédrique (schéma 15).



**Tableau XIV: Données Infrarouge des dérivés  $T_3$ -  $X_3$**

| Attributions                             | $T_3$                     | $U_3$                          | $V_3$          | $W_3$                                       | $X_3$          |
|--|---------------------------|--------------------------------|----------------|---|----------------|
| $\nu A'R'_2$                             | 2400F<br>2380F            | 640F<br>610m                   | 650m<br>610f   | 2390m<br>2370m                              | 640F<br>610F   |
| $\nu A'O_2$                              | 1190F<br>1160tF<br>1050tF | 930m<br>890ep<br>880F<br>790tF | 880tF<br>845tF | 1195m<br>1180f<br>1155ep<br>1145tF<br>1060F | 902tF<br>824tF |
| $\omega\text{PH}_2$<br>$\rho\text{PH}_2$ | 1085F<br>805tF            |                                |                | 1085F<br>810tF                              |                |
| $\delta A'O_2$                           | 475F<br>455F              | 435F<br>420ep                  | 440ep<br>390F  | 445m  | 450F<br>420F   |
| $\rho A'O_2$                             | -                         | 350ep                          | -              | 320m  | 338F           |
| $\delta A'R'_2$                          | 1140ep                    | 305F                           | 320m           | 1145tF                                      | 319F           |
| $\nu\text{asSnC}_2$                      | 585F                      | 285ep                          | 275F           | 298m  | 651m           |
| $\nu\text{sSnC}_2$                       | 518tr                     | 235m                           | 230F           | 238ep                                       | 610F<br>(606F) |
| $\nu\text{SnCl}$                         | 270F                      | 250m                           | 245F           | 250m  | 240F           |
| $\nu\text{SnO}$                          | 220f                      | 220F                           | 215f           | 220m  | 215f           |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne

Les fréquences en Raman sont entre parenthèses

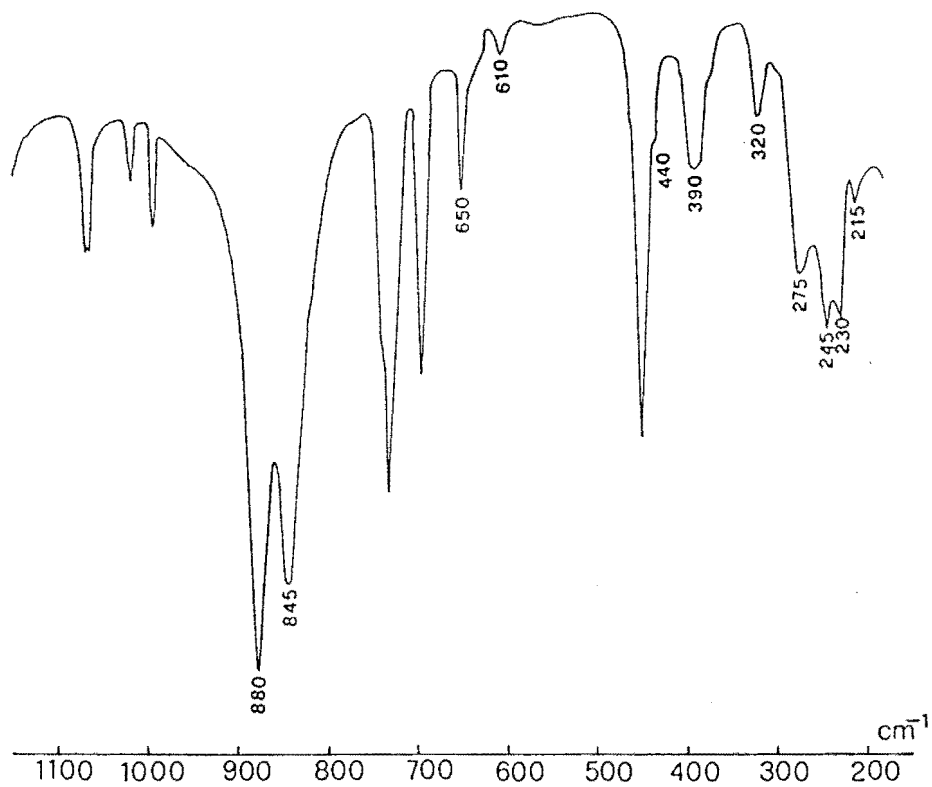


figure 15a: Spectre infrarouge de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnPh}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$

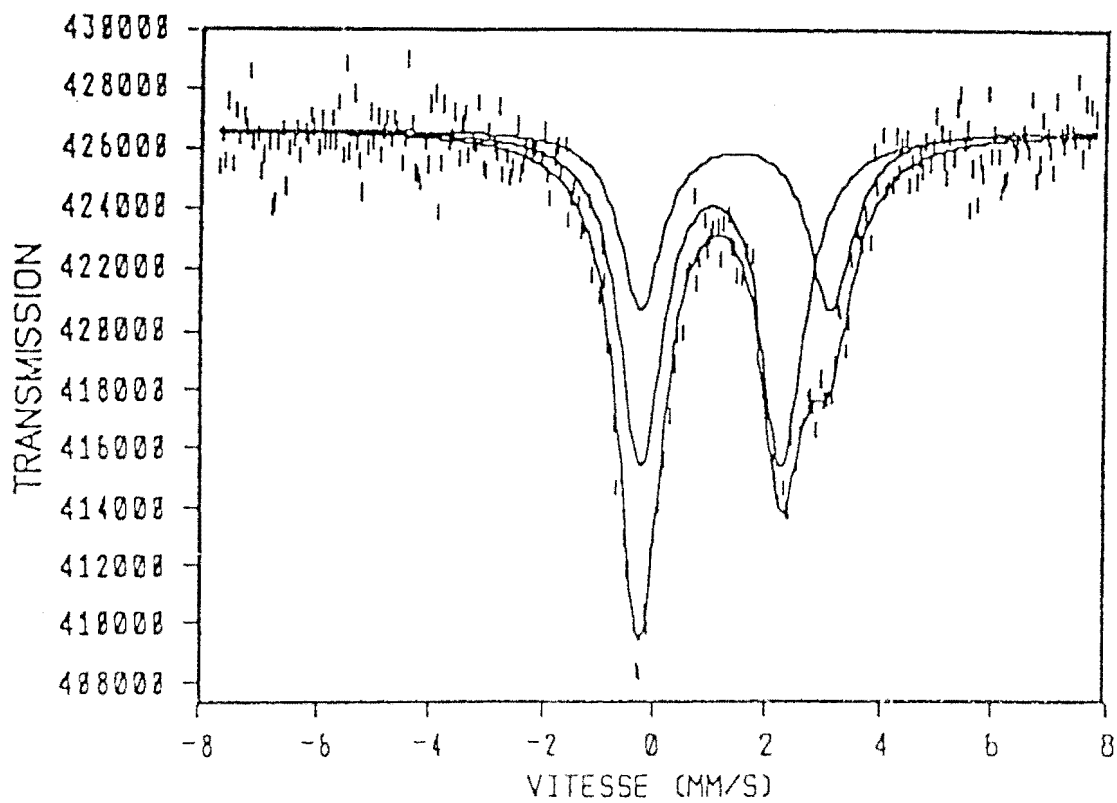


figure 15b: Spectre Mössbauer de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnPh}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$

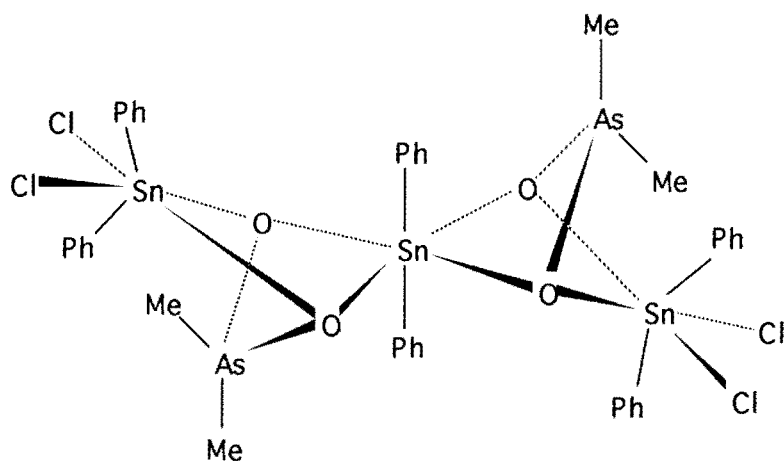


schéma 15

### III-10°/ $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ ( $\text{W}_3$ )

Les données infrarouge sont reportées sur le tableau XIV et les spectres i.r. et Mössbauer sont représentés respectivement sur les figures 16a et 16b.

Les paramètres Mössbauer ( $\delta_1 = 1,16\text{mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_1 = 3,99\text{mms}^{-1}$ ;  $\delta_2 = 1,27$ ;  $\Gamma = 0,90\text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_2 = 3,00\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,90\text{ mms}^{-1}$ ) dans un rapport 1/1 montrent deux sites d'étain. Les valeurs des éclatements quadripolaires confirment une transcoordination octaédrique d'un groupement  $\text{SnPh}_2$  alors que l'autre groupement  $\text{SnPh}_2$  est coudé vue la valeur de  $\Delta E_2 = 3,00\text{mms}^{-1}$ .

Tout se passe comme si le dérivé  $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  réagissait avec  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_4(\text{NMe}_4)_2$  accompagné du départ d'une molécule de  $\text{Me}_4\text{NCl}$ . Les valeurs des paramètres Mössbauer du premier site sont similaires à celles des paramètres de  $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  ( $\Delta E = 4,02\text{mms}^{-1}$ ) ( $\text{F}_3$ ). La structure dérive de celle de  $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  par addition de  $\text{SnPh}_2\text{Cl}_3^-$ . L'environnement immédiat des groupements  $\text{SnPh}_2$  sera formé de deux oxygènes et de deux chlorures d'une part (équivalents à quatre oxygènes) comme dans  $(\text{TMN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{SnPh}_2 \cdot 2\text{SnPh}_2\text{Cl}_2$  (23) et de trois chlorures d'autre part.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure à chaîne infinie contenant un anion unidentate et des atomes de chlore pontants; l'environnement autour de l'étain contenant un  $\text{SnPh}_2$  linéaire est octaédrique alors que l'autre est bipyramidal trigonal (schéma 16).

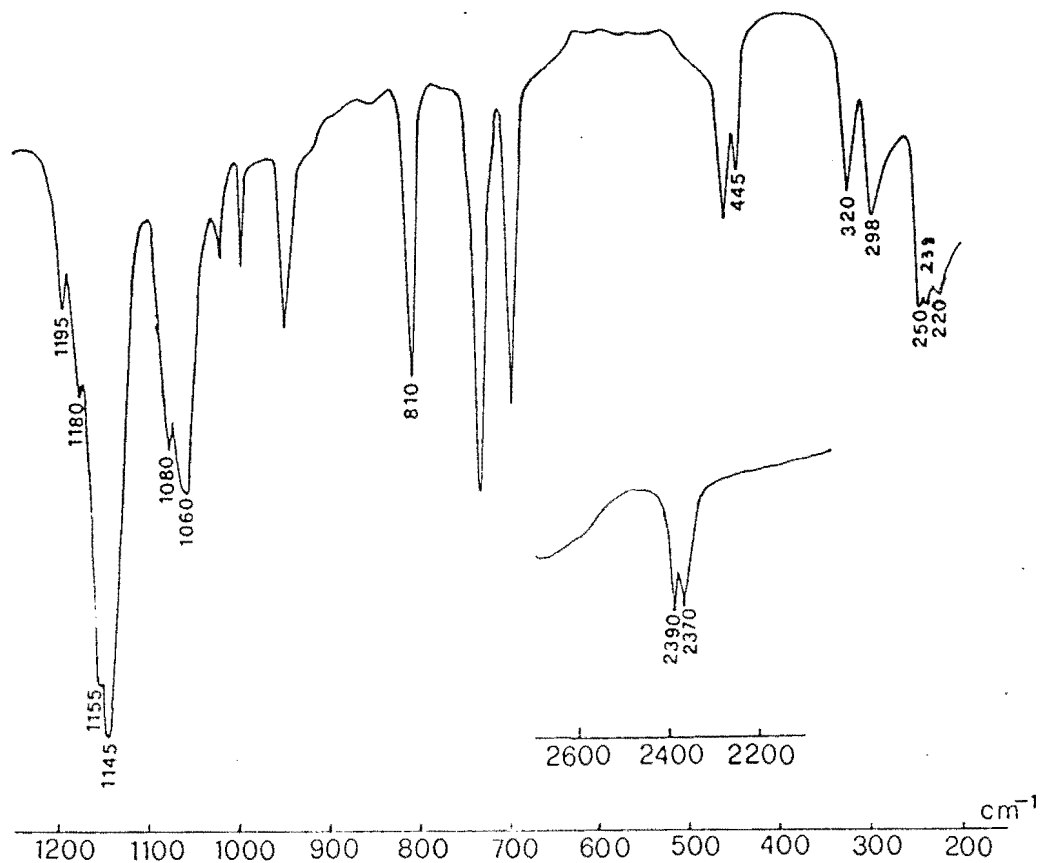


figure 16a: Spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}$

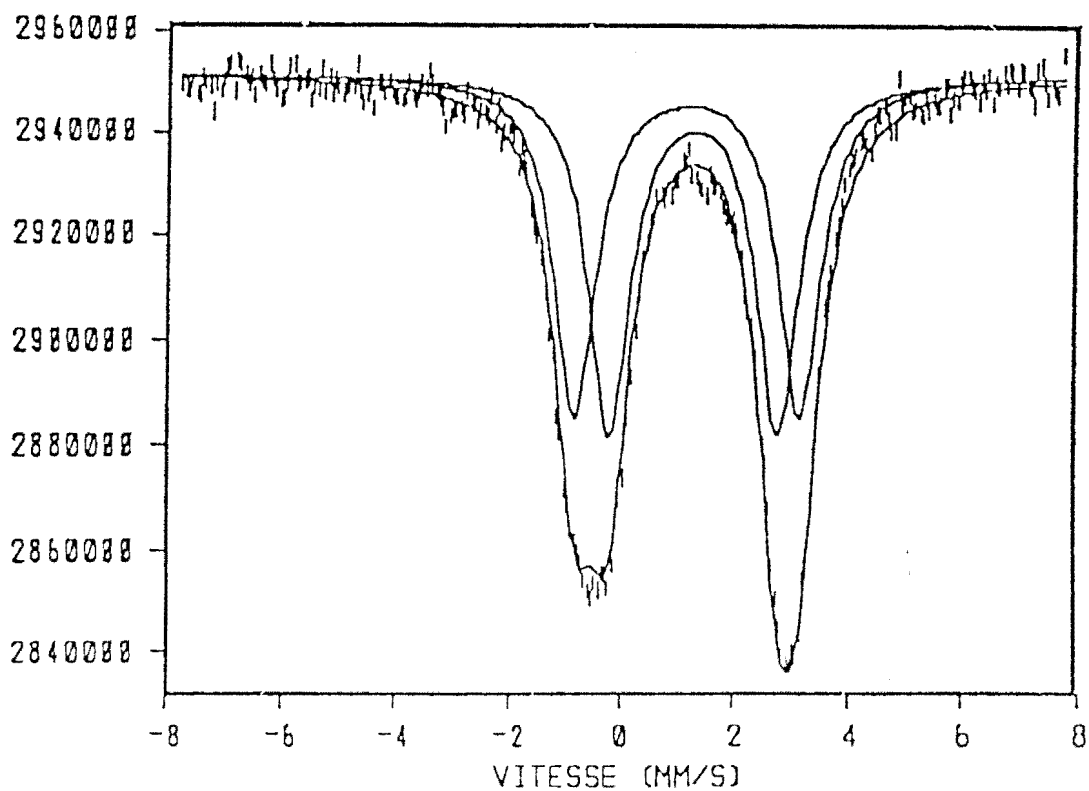


figure 16b: Spectre Mössbauer de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}$

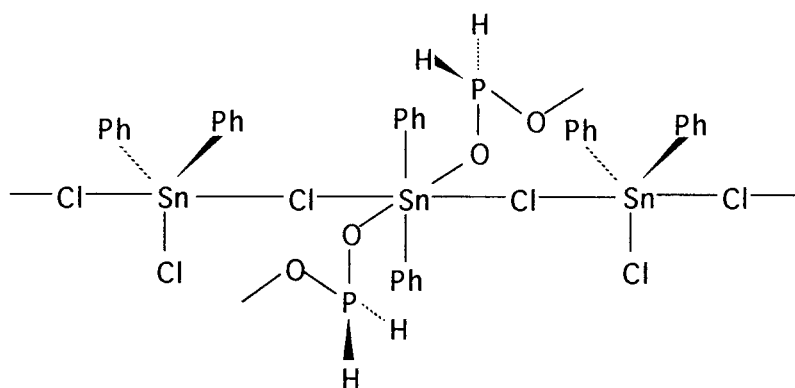


schéma 16

### III-11°/ $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl} (\text{X}_3)$

Le complexe est particulier en ce sens que  $\text{SnBu}_2(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2$  n'a pas été isolé alors que  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnMe}_2$  existe. Ce complexe peut être considéré comme le produit de l'addition de  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$  et de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2$ .

Les données i.r. sont reportées sur le tableau XIV et les spectres i.r., Raman et Mössbauer représentés respectivement sur les figures 17a et 17b et 17c.

$\nu\text{SnC}_2$  apparaît sur le spectre i.r. sous forme d'une bande intense à  $606 \text{ cm}^{-1}$  (raie intense à  $606 \text{ cm}^{-1}$ ) et montre que le groupement  $\text{SnBu}_2$  est coudé.  $\nu\text{SnO}$  est localisée à  $215 \text{ cm}^{-1}$  sous forme d'une bande faible et  $\nu\text{SnCl}$  apparaît à  $240 \text{ cm}^{-1}$ .

Les paramètres Mössbauer sont ( $\delta = 1,23 \text{ mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 3,61 \text{ mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,93 \text{ mms}^{-1}$ ). La valeur de l'éclatement quadripolaire traduit une transcoordination octaédrique non symétrique des groupements  $\text{SnBu}_2$  (89).

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure discrète contenant un anion bi-unidentate et un atome de chlore servant de ponts et deux anions monochélatants, l'environnement autour de l'étain étant octaédrique et distordu avec des distances longues et courtes des liaisons  $\text{SnO}$  et  $\text{SnCl}$  (schéma 17).

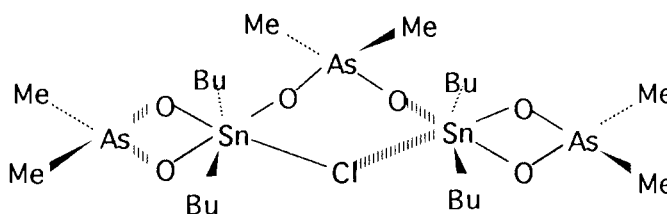


schéma 17



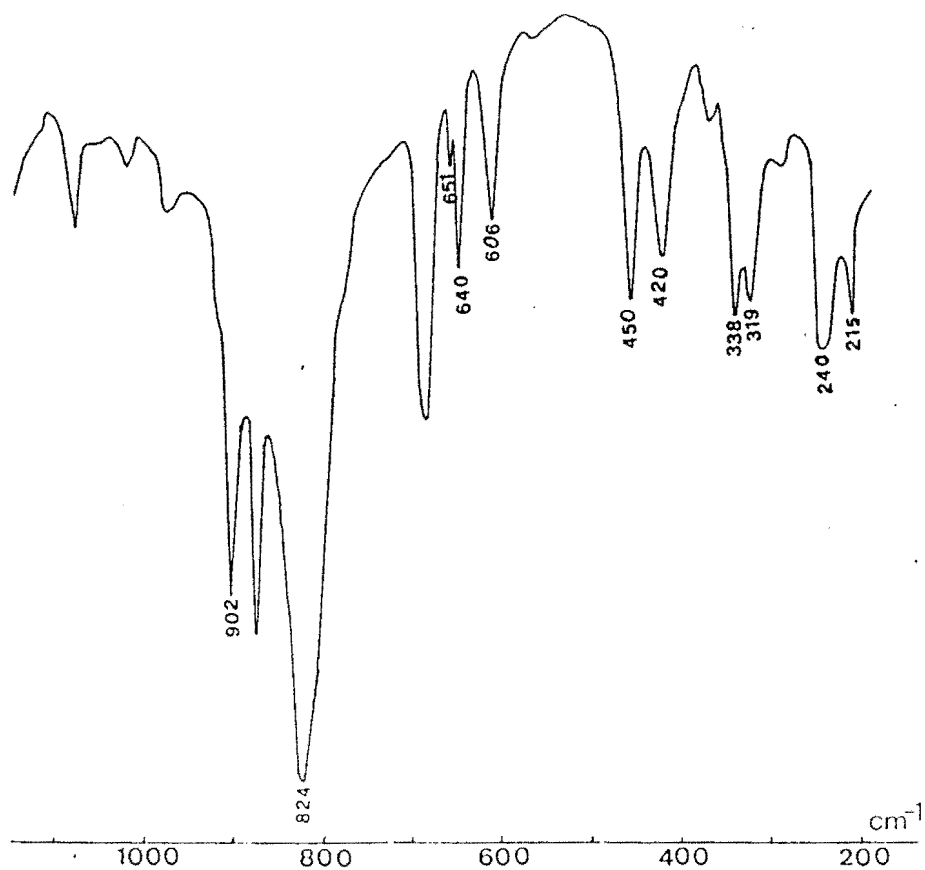


figure 17a: Spectre infrarouge de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

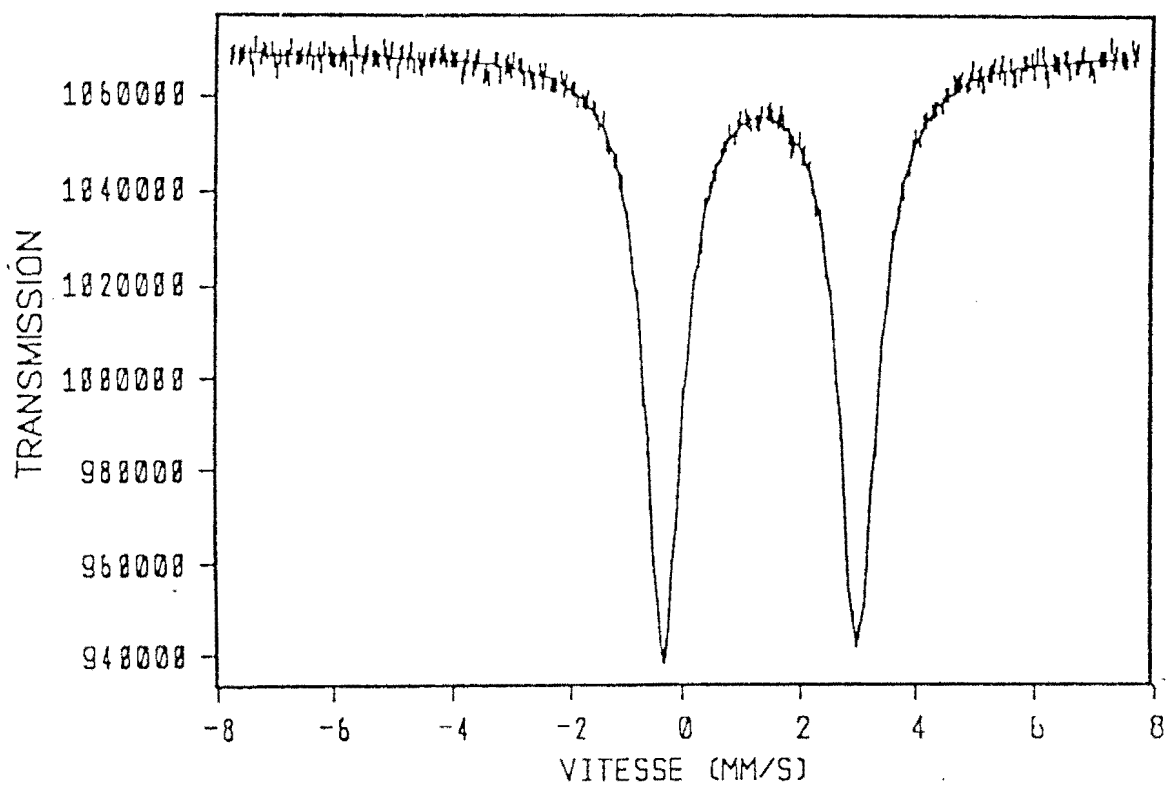


figure 17b: Spectre Mössbauer de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

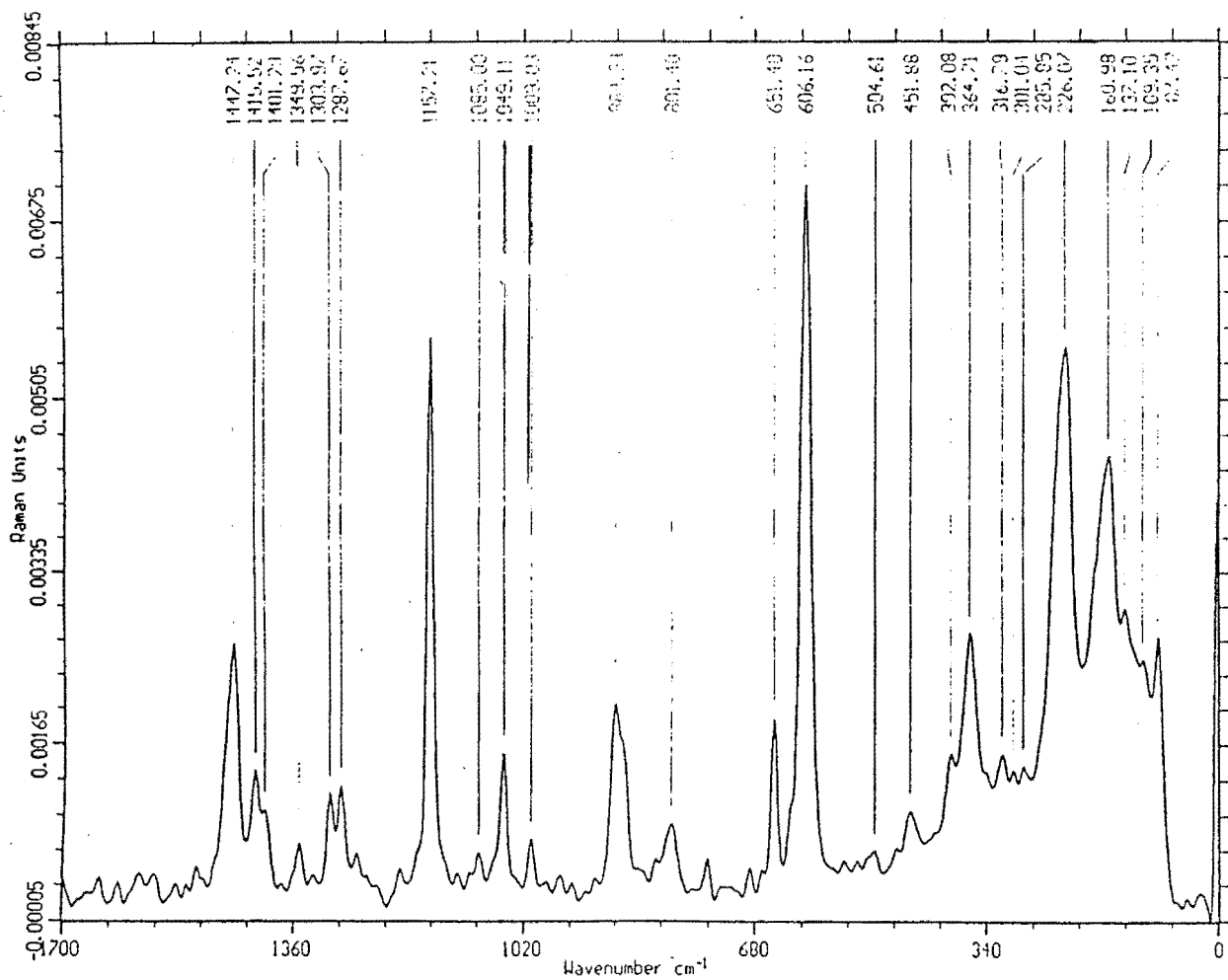


figure 17c: Spectre Raman de  $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de synthétiser de nouveaux dérivés organostanniques avec des oxoanions substitués. Les études spectroscopiques nous ont permis de mettre en évidence la nature chélatante et/ ou poly-unidentate des oxoanions. L'environnement octaédrique ou tétraédrique autour de l'étain est déterminé à partir des valeurs de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E$ ) de ces composés. Dans le cas du dérivé  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$  l'étude RMN nous a permis de confirmer l'environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain.

La tendance des anions disubstitués à favoriser la polymérisation soulignée par MOLLOY (57) a été confirmée mais l'existence de composés à structure discrète a aussi été prouvée.

**IV°/ COMPLEXES AVEC  $\text{SnX}_4$   
(X = Cl, Br)**

Plusieurs études spectroscopiques (i.r., Raman et Mössbauer) sur les complexes de type  $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$  (L = DMSO, DMF, PhAsO,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ...) ont été réalisées (101- 108). Ces études ont tenté de différencier les isomères *cis* ou *trans* parmi ces complexes.

Dans notre laboratoire des complexes de  $\text{SnX}_4$  avec les oxoanions tétraédriques ou pyramidaux ont été isolés et caractérisés par les mêmes techniques spectroscopiques; il s'agit de:  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnX}_4$  (16);  $\text{SeO}_3(\text{TMN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$ (20);  $\text{SeO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$  (18).

Dans ce travail nous avons synthétisé des complexes de  $\text{SnX}_4$  avec des oxoanions tétraédriques substitués et pyramidaux tels que  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{PhAsO}_3^{2-}$  et  $\text{IO}_3^-$  en utilisant comme cations antagonistes le tétraméthyl et le tétraéthylammonium; sur la base des données spectroscopiques des structures ont été proposées.

#### IV- $\text{R}'_2\text{A}'\text{O}_2\text{NR}_4\text{SnX}_4$ ( $\text{R}' = \text{H, Ph, Me}$ ; $\text{A}' = \text{P, As}$ ; $\text{R} = \text{Me, Et}$ ; $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) ( $\text{A}_4^- \text{H}_4$ )

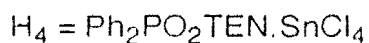
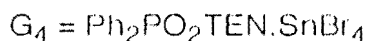
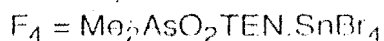
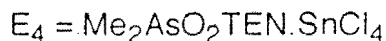
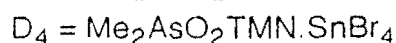
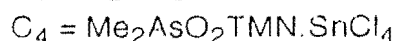
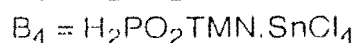
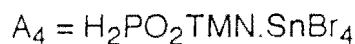
Les données infrarouge et Mössbauer de ces complexes sont respectivement reportées sur les tableaux XVa et XVb. Les spectres i.r., Mössbauer et Raman des complexes  $\text{A}_4$  et  $\text{H}_4$  sont représentés respectivement sur les figures (18a, 18b, 18c) et (18a', 18b', 18c').

Sur les spectres i. r. et Raman de l'isomère *trans*  $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$  dans lequel la molécule de  $\text{SnX}_4$  est de symétrie  $\text{D}_{4h}$ ,  $\nu\text{SnX}_4$  doit faire apparaître trois modes de vibration de valence qui sont  $\text{A}_{1g}$ ,  $\text{B}_{1g}$  et  $\text{Eu}$ . En infrarouge seule la vibration d'espèce  $\text{Eu}$  apparaît sous forme d'une bande intense et en Raman les vibrations d'espèce  $\text{A}_{1g}$  et  $\text{B}_{1g}$  apparaissent sous forme de deux bandes intenses.

Dans l'isomère *cis* la molécule de  $\text{SnX}_4$  est de symétrie  $\text{C}_{2v}$ ; la vibration de valence d'espèce  $\text{A}_1$  apparaît en Raman sous forme d'une raie intense et l'autre vibration de valence d'espèce  $\text{T}_2$  éclate en  $\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$  et apparaît sous forme de trois raies de faible intensité.

Sur les spectres infrarouge de nos composés, la forme des bandes dues à  $\nu\text{SnX}$  ne nous permet pas de nous prononcer clairement sur la géométrie de la molécule de  $\text{SnX}_4$  puisque l'éclatement dans le cas de la symétrie  $\text{C}_{2v}$  peut ne pas être net d'une part, et d'autre part  $\text{Eu}$  par effet de cristal peut se dédoubler.

Sur les spectres Raman de ces composés ( $\text{A}_4^- \text{G}_4$ )  $\nu\text{SnX}_4$  apparaît sous forme d'une raie intense d'espèce  $\text{A}_1$  et de deux ou trois raies moyennes ou faibles provenant de l'éclatement  $\text{T}_2$  en  $\text{A}_1$ ,  $\text{B}_1$  et  $\text{B}_2$ .



**Tableau XVa: Données infrarouge des complexes A<sub>4</sub>- H<sub>4</sub>**

| Attributions       | A <sub>4</sub>             | B <sub>4</sub>                 | C <sub>4</sub>                   | D <sub>4</sub>               | E <sub>4</sub>                   | F <sub>4</sub>               | G <sub>4</sub>                     | H <sub>4</sub>                   |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| vA'R' <sub>2</sub> | 2420m<br>2360f             | 2430m<br>2330f                 | 657F<br>610f                     | 655m<br>605f                 | 656F<br>610m                     | 655m<br>606f                 | 755m<br>690f                       | 750F<br>675m                     |
| vA'O <sub>2</sub>  | 1150ep<br>1112tF<br>1054tF | 1150ep<br>1110tF<br>1060tF     | 900tF<br>872tF<br>855tF<br>830tF | 895F<br>870F<br>850F<br>830F | 896tF<br>871tF<br>855tF<br>831tF | 890m<br>843m<br>826F<br>811F | 1179tF<br>1160ep<br>1130F<br>1045F | 1193F<br>1181F<br>1130F<br>1045F |
| δA'O <sub>2</sub>  | 518m<br>453f<br>357F       | 526m<br>470f<br>368ep<br>327ep | 466tF<br>413F                    | 466tF<br>405tF               | 465tF<br>412F                    | 471F<br>412F<br>340F         | 552tF<br>530tF<br>448f<br>371m     | 556F<br>529F<br>426f<br>372m     |
| ρA'O <sub>2</sub>  | -                          |                                | 275F                             | 279tF                        | 275tF                            | 288F                         | 321m                               | 328F                             |
| δA'R' <sub>2</sub> |                            |                                | -                                | -                            | -                                | -                            | 301m                               | 311F                             |
| vSnX <sub>4</sub>  | 210tF<br>(189tF)           | 300tF<br>(313tF)               | 300tF<br>(296tF)                 | 209tF<br>(187tF)             | 299tF<br>(308F)                  | 214tF<br>(184tF)             | 207F<br>(205F)                     | 299tF<br>(337F)<br>(308F)        |
| vSnO               | 227ep                      | 226m                           | 234F                             | 236F                         | 233F                             | 232ep                        | 224tF                              | 240f                             |

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement

A' = P, As; R' = H, Me, Ph; X = Cl, Br

ωPH<sub>2</sub> et ρPH<sub>2</sub> sont localisés respectivement vers 1110 cm<sup>-1</sup> et 810 cm<sup>-1</sup>

Les valeurs entre parenthèses sont les fréquences des raies Raman

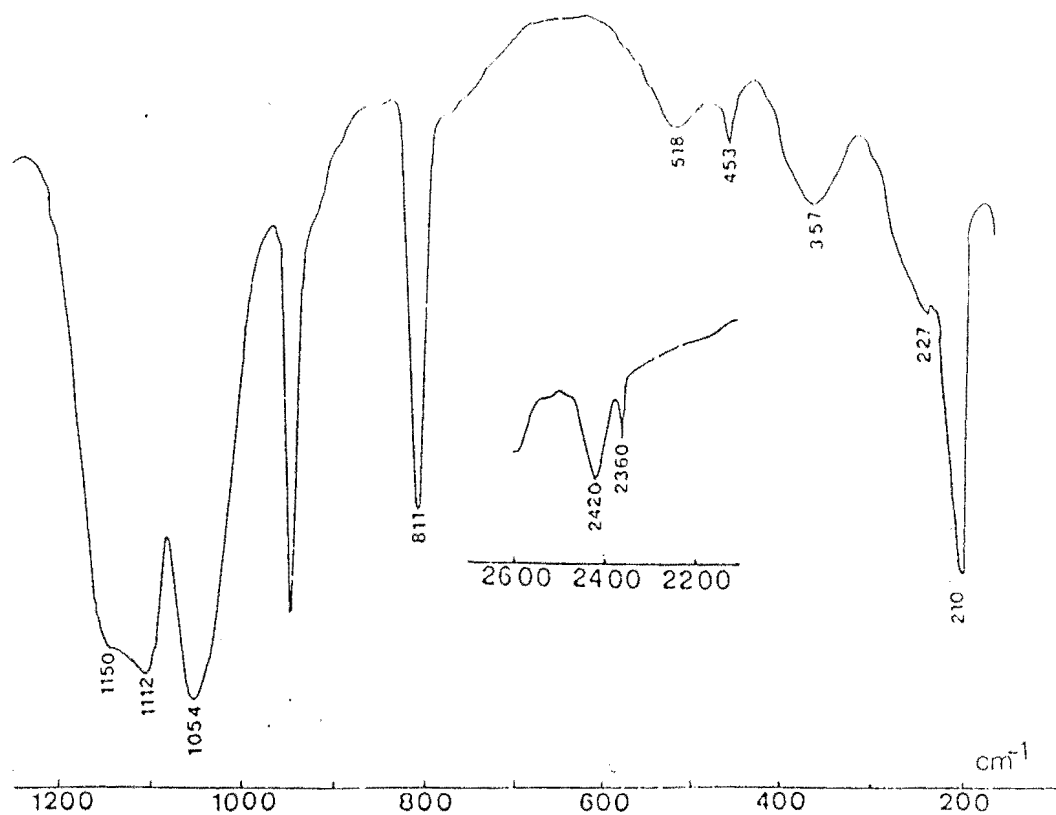
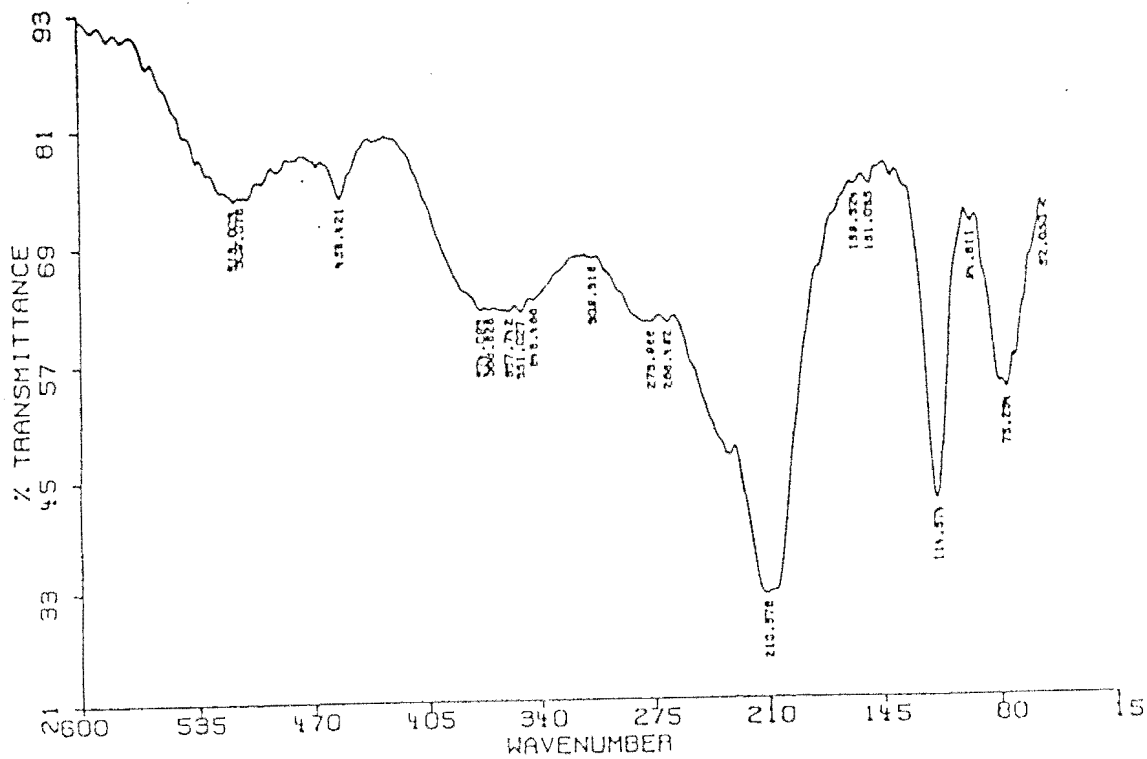


Figure 18a: Spectre Infrarouge de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnBr}_4$



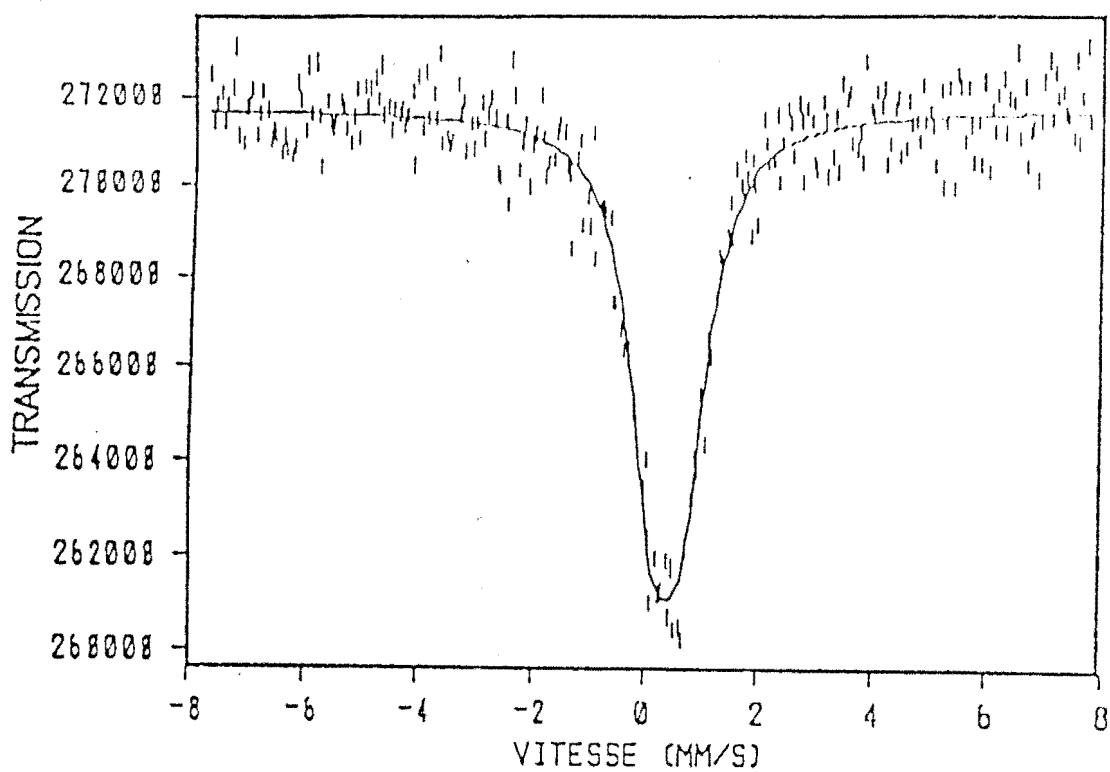


Figure 18b: Spectre Mössbauer de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnBr}_4$

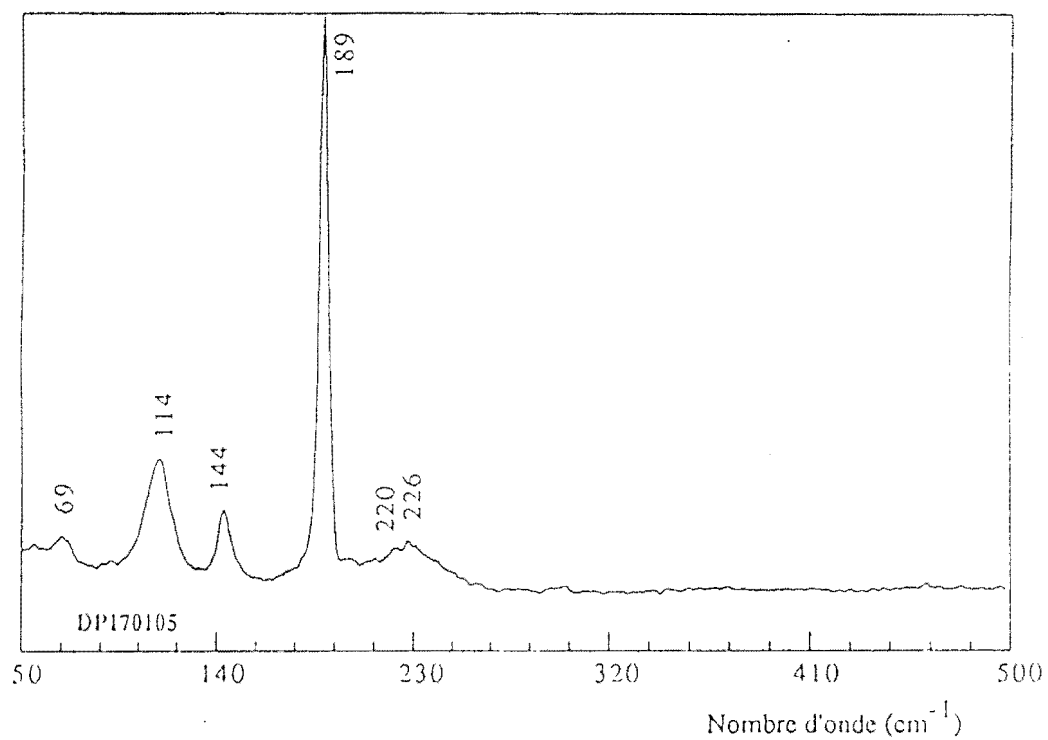


Figure 18c: Spectre Raman de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnBr}_4$



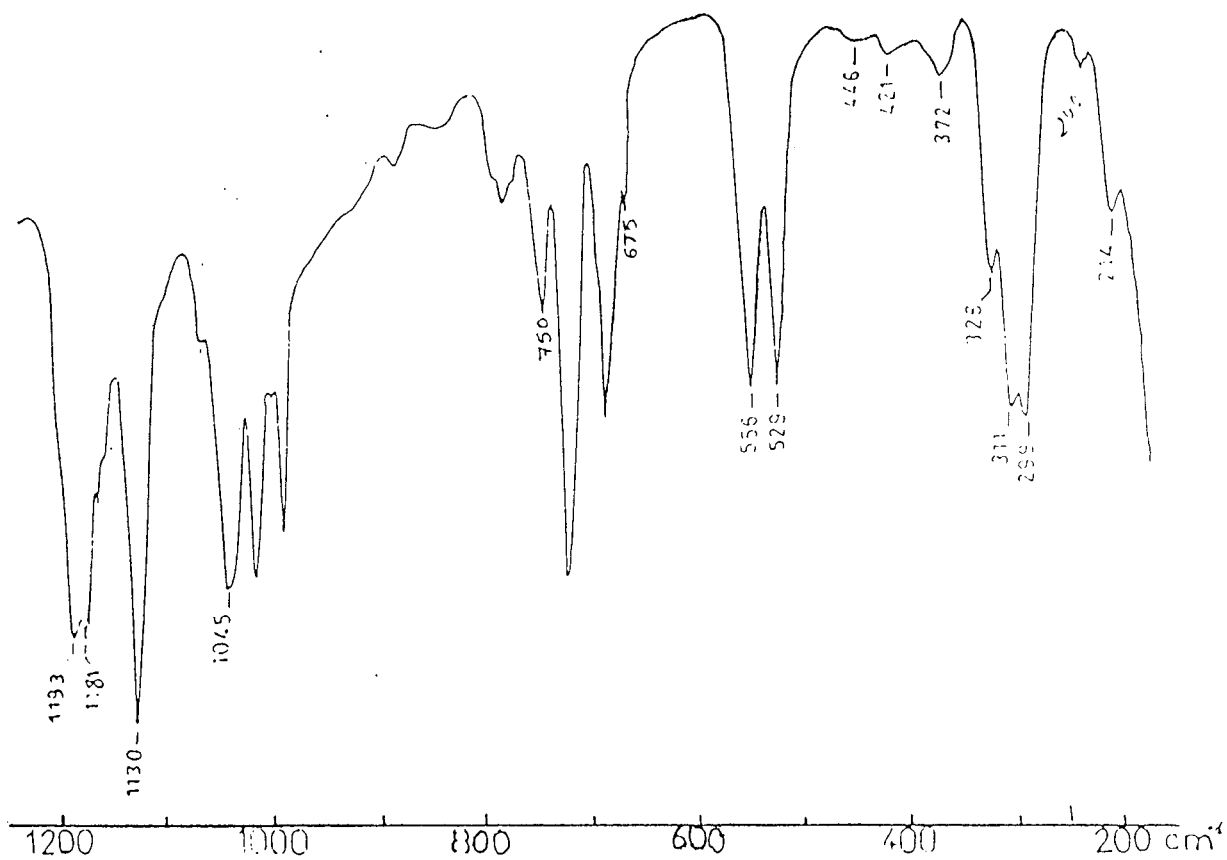


figure 18a' : Spectre infrarouge de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TENSnCl}_4$

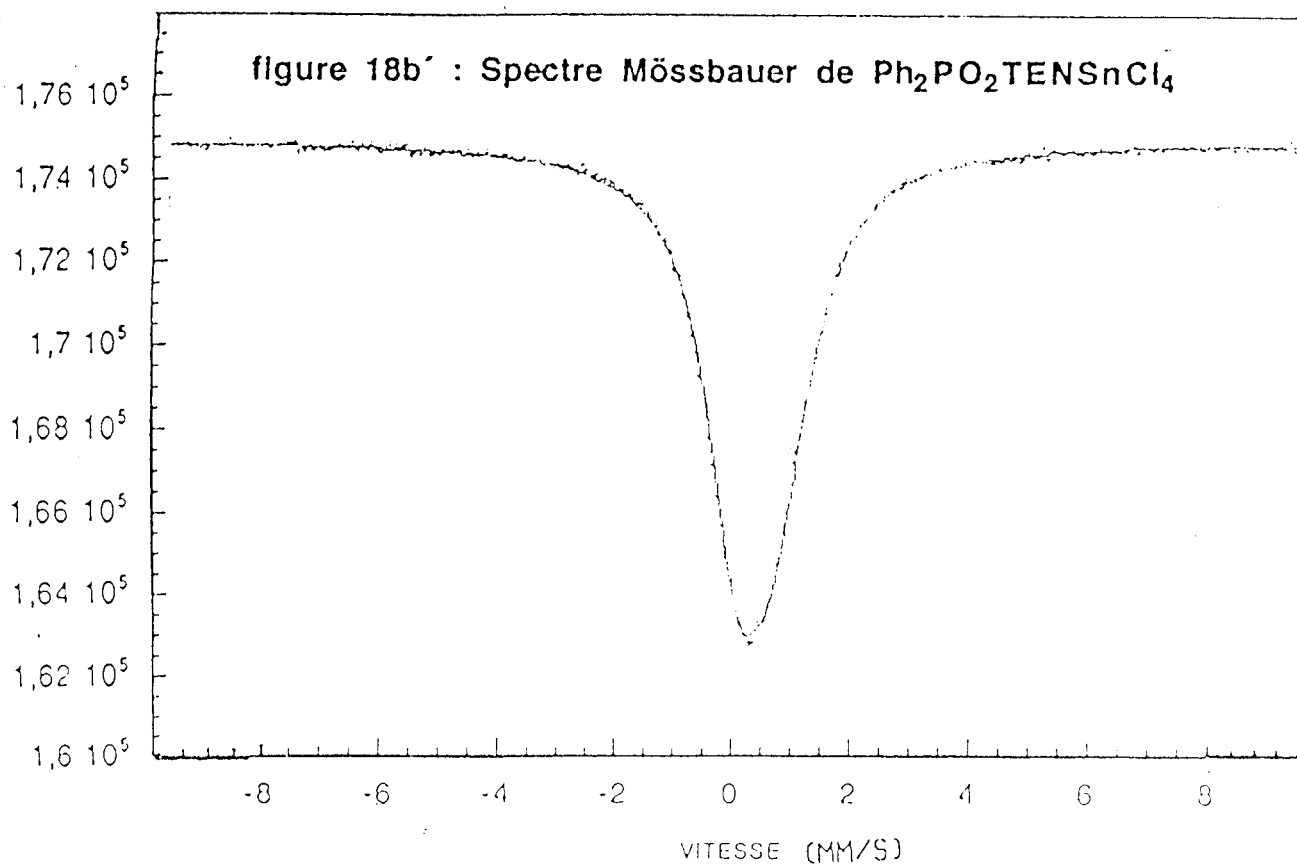


figure 18b' : Spectre Mössbauer de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TENSnCl}_4$

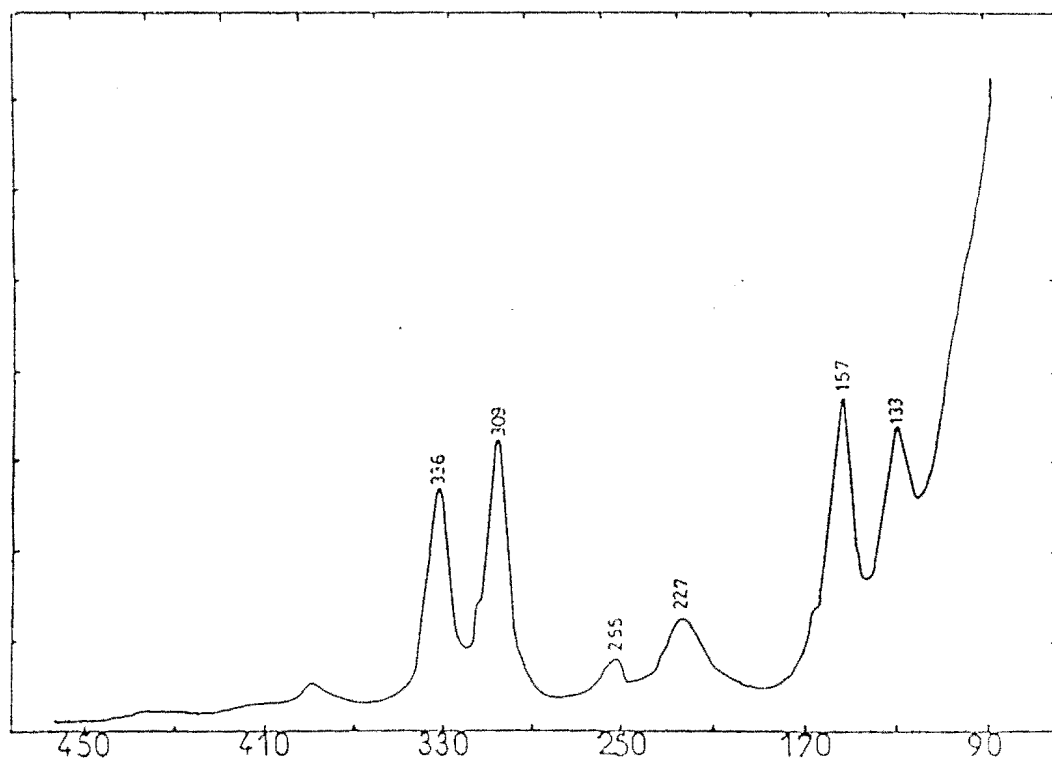


figure 18c' : Spectre Raman de  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TENSnCl}_4$

La faiblesse des valeurs de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E \leq 0,57\text{mms}^{-1}$ ) et la bande unique due à  $\nu_{\text{SnX}_4}$  en Raman indiquent une coordination *cis* de la molécule de  $\text{SnX}_4$  d'où une symétrie  $C_{2v}$ .

La valeur de l'éclatement quadripolaire du complexe  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN.SnBr}_4$  ( $\Delta E = 0,64\text{mms}^{-1}$ ) similaire à celle trouvée par TUDELA et coll. (109) dans le cas de *cis*  $\text{SnBr}_4(\text{OPPh}_3)_2$  ( $\Delta E = 0,64\text{mms}^{-1}$ ) confirme la coordination *cis*.

Sur le spectre infrarouge de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TEN.SnCl}_4$  ( $\text{H}_4$ ), les bandes à  $328\text{cm}^{-1}$  et  $311\text{cm}^{-1}$  sont dues respectivement à  $\delta\text{PO}_2$  et  $\rho\text{PO}_2$ . Ces bandes apparaissent à  $321\text{cm}^{-1}$  et  $301\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TEN.SnBr}_4$  ( $\text{G}_4$ ).

Sur le spectre Raman  $\nu\text{SnCl}_4$  qui apparaît sous forme de deux bandes intenses à  $336$  et  $308\text{cm}^{-1}$  dues aux vibrations d'espèce  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  indique une transcoordination et une molécule de  $\text{SnCl}_4$  de symétrie  $D_{4h}$ . TUDELA et coll. (109) ont trouvé dans le cas du complexe *trans*  $\text{SnCl}_4(\text{thf})_2$  une valeur de  $\Delta E = 0,35\text{mms}^{-1}$  similaire à celle du complexe  $\text{H}_4$  ( $\Delta E = 0,39\text{mms}^{-1}$ ).  $\nu\text{SnO}$  présente sur les spectres infrarouge est la preuve de la liaison entre le métal et le ligande.

Sur le tableau XVc nous avons regroupé les données Mössbauer en fonction de la température et sur la figure 18d la courbe  $\ln A(T)$  en fonction de la température. La valeur de  $10^2 a$  de  $0,96\text{K}^{-1}$  traduit une structure polymère de ces complexes (50, 110- 111).

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons dans le cas des complexes *cis* une chaîne infinie avec un anion bi-unidentate (schéma 18a) et dans le cas du complexe *trans* une structure de type chaîne infinie avec un anion bi-unidentate (schéma 18b).

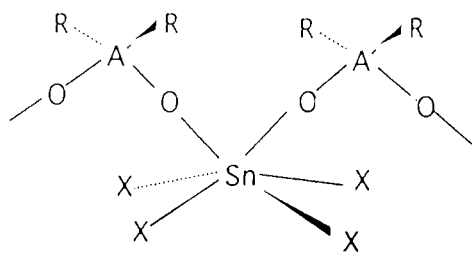


schéma 18a

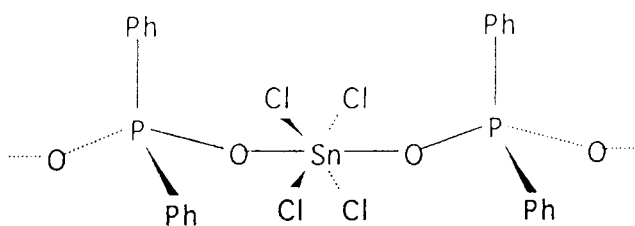


schéma 18b

**Tableau XVb: Données Mössbauer des complexes A<sub>4</sub>- H<sub>4</sub>**

| Complexes              | A <sub>4</sub> | B <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> | D <sub>4</sub> | E <sub>4</sub> | F <sub>4</sub> | G <sub>4</sub> | H <sub>4</sub> |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| δ(mms <sup>-1</sup> )  | 0,58           | 0,18           | 0,25           | 0,40           | 0,26           | 0,43           | 0,46           | 0,30           |
| ΔE(mms <sup>-1</sup> ) | 0,50           | 0,00           | 0,00           | 0,64           | 0,00           | 0,00           | 0,00           | 0,39           |
| Γ                      | 1,04           | 1,15           | 1,09           | 0,93           | 1,06           | 1,10           | 1,18           | 1,04           |

**Tableau XVc: Données Mössbauer en fonction de la Température**

|                        |         |         |         |         |         |         |         |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| δ(mms <sup>-1</sup> )  | 0,58    | 0,59    | 0,56    | 0,54    | 0,57    | 0,52    | 0,53    |
| ΔE(mms <sup>-1</sup> ) | 0,50    | 0,54    | 0,45    | 0,56    | 0,48    | 0,37    | 0,40    |
| lnA(T)                 | -4,2418 | -4,3378 | -4,4338 | -4,5298 | -4,6258 | -4,8178 | -5,0098 |
| T(K)                   | 80      | 90      | 100     | 110     | 120     | 140     | 160     |

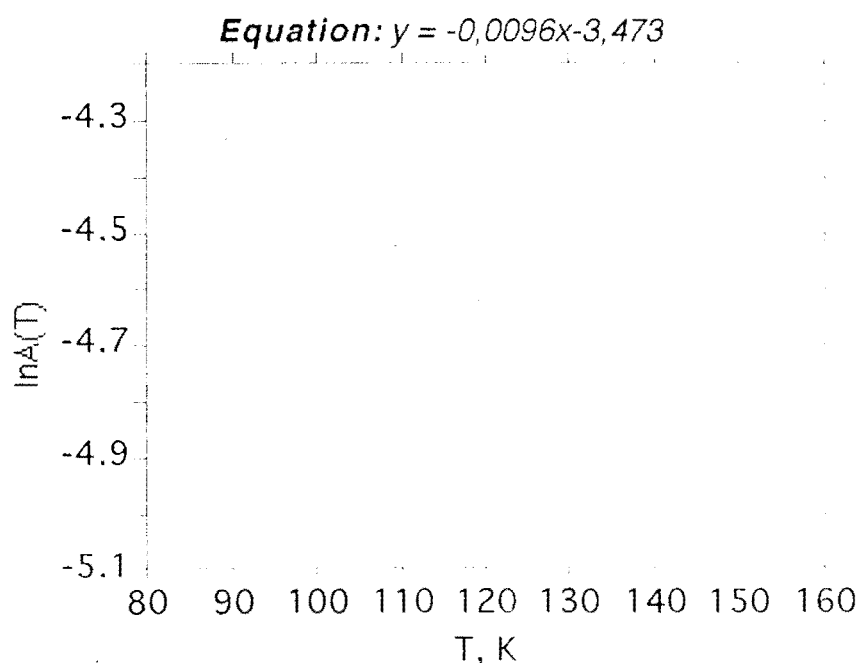


figure 18d: courbe  $\ln(A) = f(T)$  de  $H_2PO_2TMN.SnBr_4$

#### IV-2 (IO<sub>3</sub>TEN)<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (I<sub>4</sub>)

Les spectres infrarouge, Mössbauer et Raman du composé sont respectivement reportées sur les figures 19a, 19b et 19c. Sur le spectre i. r. νH<sub>2</sub>O, δH<sub>2</sub>O et ρH<sub>2</sub>O apparaissent respectivement à 3200, 1642 et 474 cm<sup>-1</sup>. L'éclatement

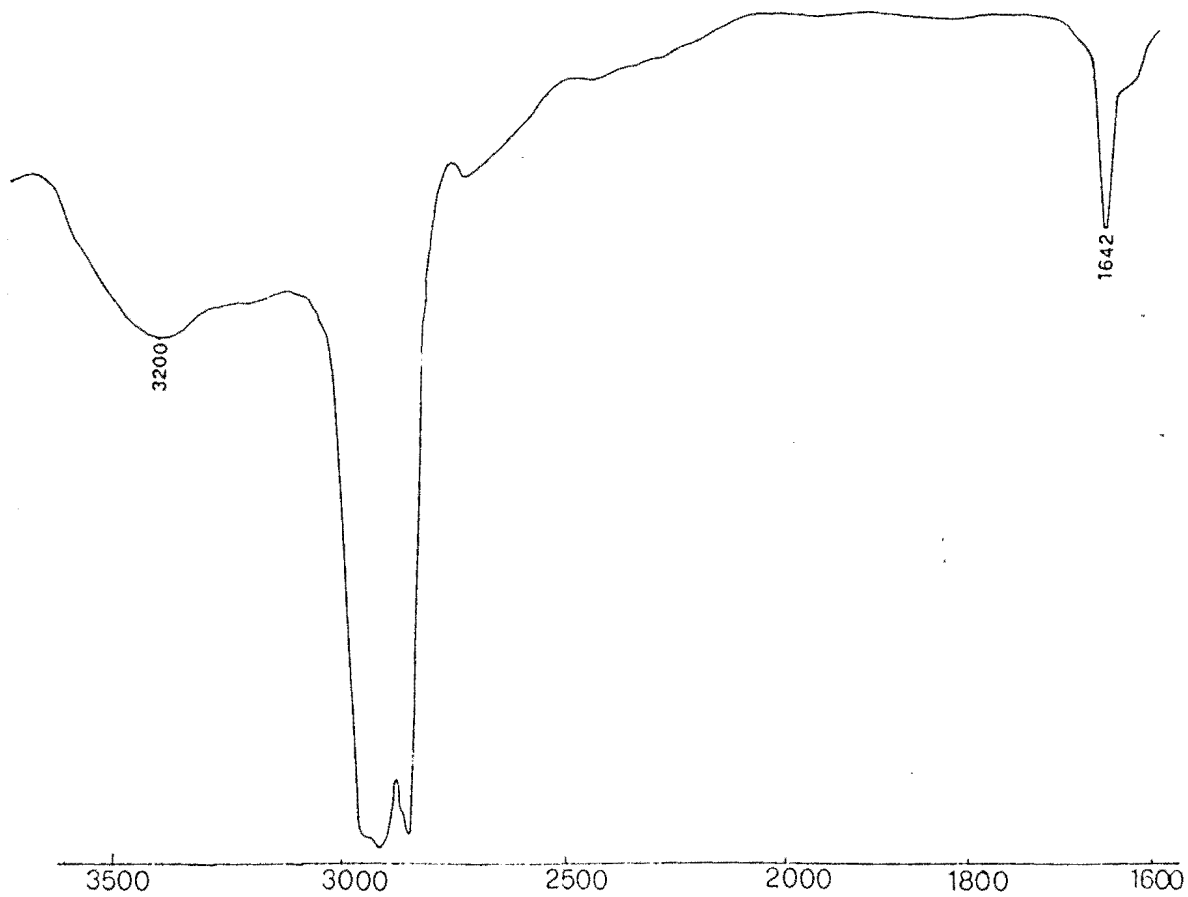
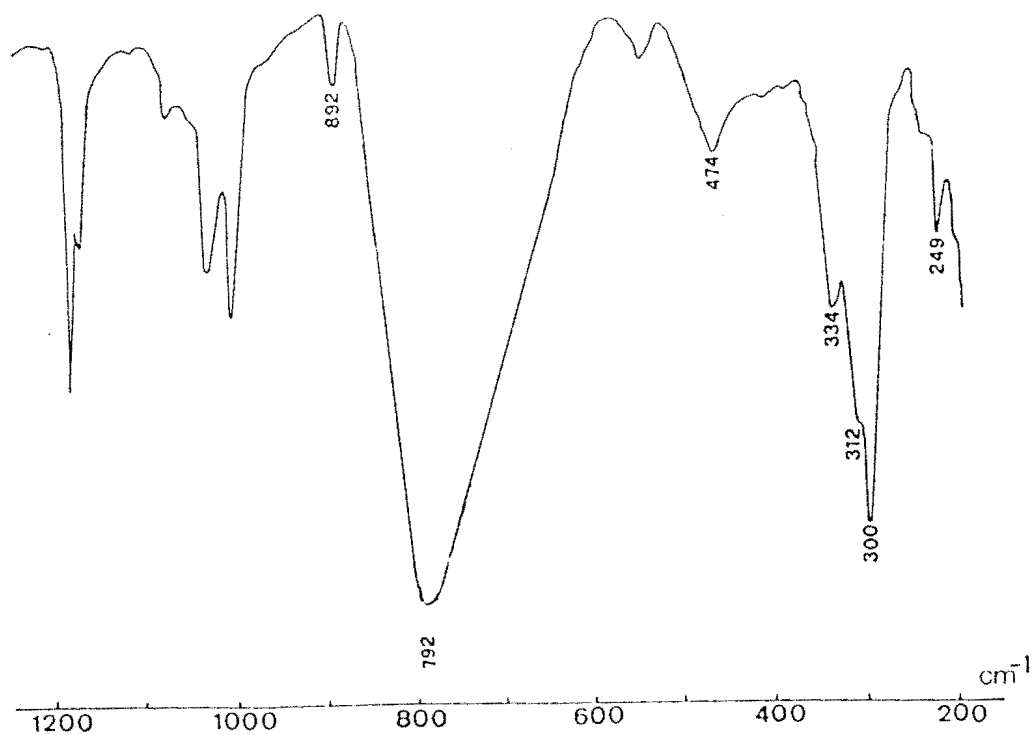


figure 19a: Spectre infrarouge de  $(\text{IO}_3\text{TEN})_2\text{SnCl}_4$



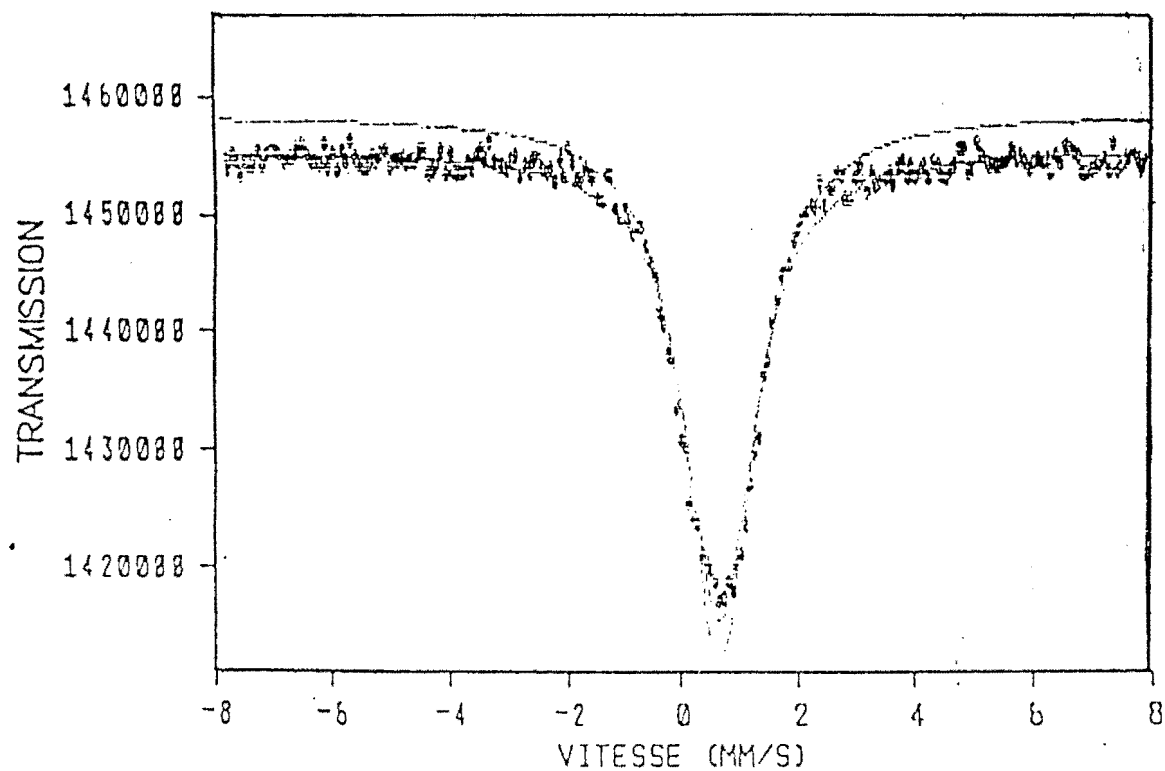


figure 19b: Spectre Mössbauer de  $(\text{IO}_3\text{TEN})_2\text{SnCl}_4$

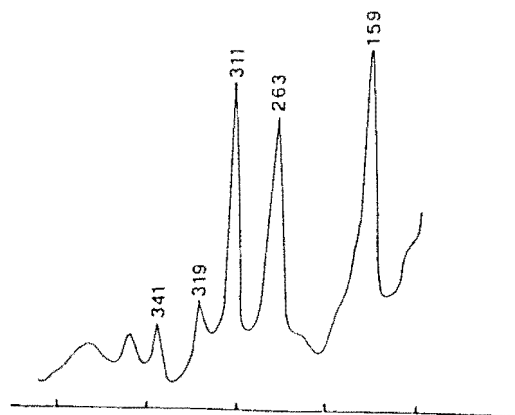


figure 19c: Spectre Raman de  $(\text{IO}_3\text{TEN})_2\text{SnCl}_4$

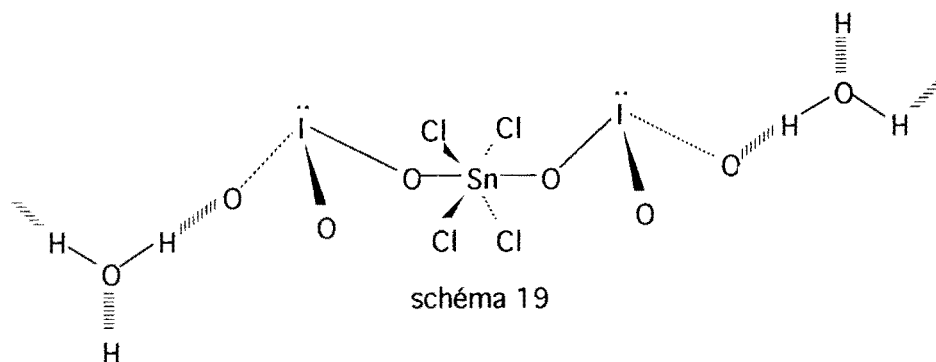
de  $\nu_4$  sous forme de deux bandes à 334 et 312  $\text{cm}^{-1}$  en infrarouge et à 341 et 319  $\text{cm}^{-1}$  en Raman indique que l'iodate est de symétrie  $C_s$  ou  $C_1$ : l'iodate est O donneur.  $\nu_{\text{SnO}}$  est localisée à 249  $\text{cm}^{-1}$ .

Sur le spectre Raman (figure 19c)  $\nu_{\text{SnCl}_4}$  qui apparait sous forme de deux raies intenses dues aux vibrations d'espèce  $A_{1g}$  et  $B_{1g}$  à 311 $\text{cm}^{-1}$  et 263 $\text{cm}^{-1}$  indique une molécule de  $\text{SnCl}_4$  de symétrie  $D_{4h}$  et nous permet d'attribuer à  $\nu_{\text{SnCl}_4}$  d'espèce  $E_u$  la bande intense qui apparaît en i.r. à 300 $\text{cm}^{-1}$ .

Données Mössbauer ( $\delta = 0,41\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 0,58\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,91$ );  $\Delta E$  se situe à la limite des valeurs de  $\Delta E$  des complexes *cis* et *trans* (0,53-0,57) et similaire à celui de *trans*  $\text{SnCl}_4(\text{dmsO})_2$  ( $\delta = 0,41\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 0,57\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,92$ ).

La molécule d'eau toujours présente à  $T > 150^\circ\text{C}$  et en présence d'un puissant déshydratant comme le 2, 2' diméthoxypropane montre qu'elle assure fortement la cohésion du cristal, sûrement sous forme de liaison hydrogène.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure contenant une molécule de  $\text{SnCl}_4$  transcoordinée par deux anions de symétrie  $C_s$  ou  $C_1$ , la molécule d'eau assurant la cohésion à l'état solide (schéma 19).



#### IV-3 $(\text{TMN})_2\text{PhAsO}_3(\text{SnCl}_4)_{1,5}(\text{J}_4)$

Les spectres infrarouge, Raman et Mössbauer sont reportées sur les figures 20a, 20b et 20c. La bande intense à 877  $\text{cm}^{-1}$  est due à  $\nu_{\text{AsO}_3}$ ;  $\nu_{\text{SnO}}$  apparaît à 250  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu_{\text{SnCl}_4}$  qui apparaît en Raman sous forme d'une raie intense à 308  $\text{cm}^{-1}$  et les données Mössbauer ( $\delta = 0,21\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 0,48\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 0,89$ ) indiquent une *cis* coordination et une molécule de  $\text{SnCl}_4$  de symétrie  $C_{2v}$ .

Sur la base de ces données spectroscopiques deux structures sont possibles: une structure de type couche infinie contenant un anion tri-unidentate et une molécule de  $\text{SnCl}_4$  *cis* coordonnée de symétrie  $C_{2v}$  (schéma 20a) ou une structure dimère contenant des anions monochélatants et unidentates (schéma 20b).

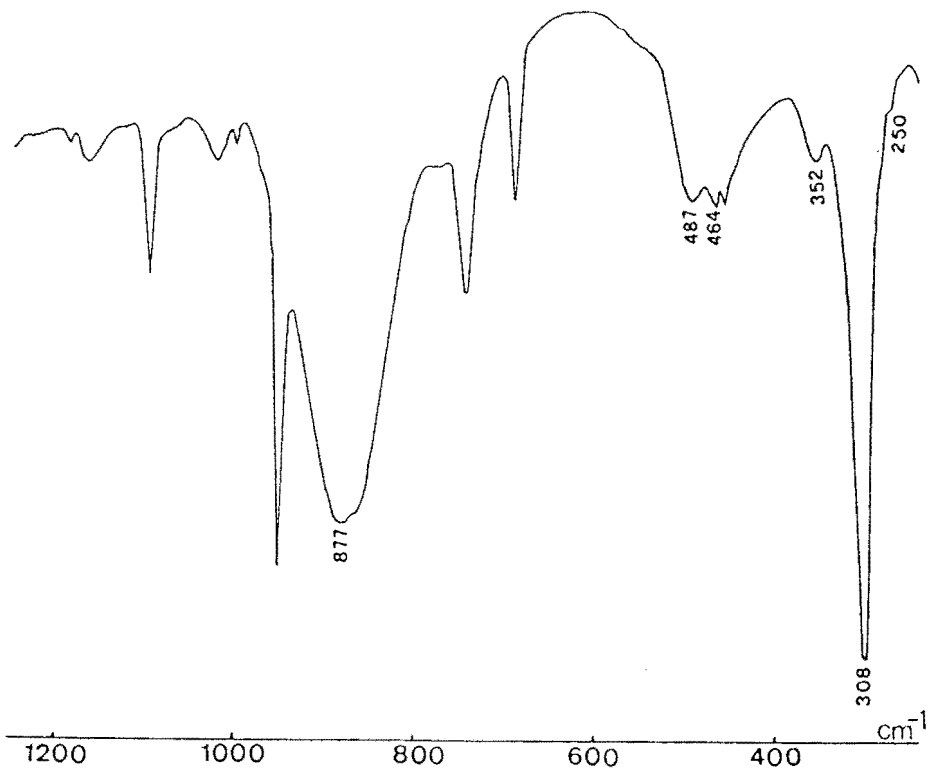


figure 20a: Spectre infrarouge de  $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$

X: 1.0E+01

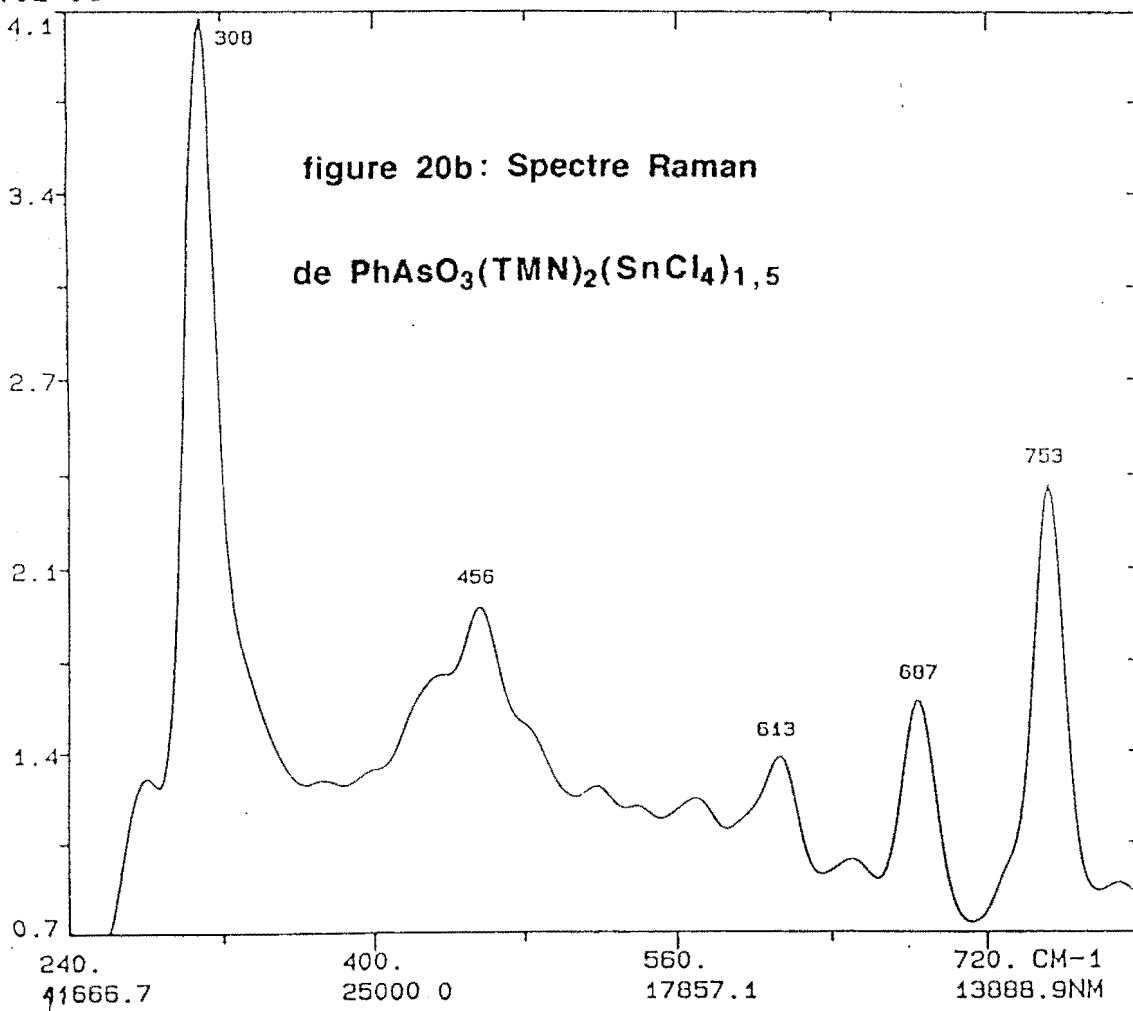


figure 20b: Spectre Raman  
de  $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$



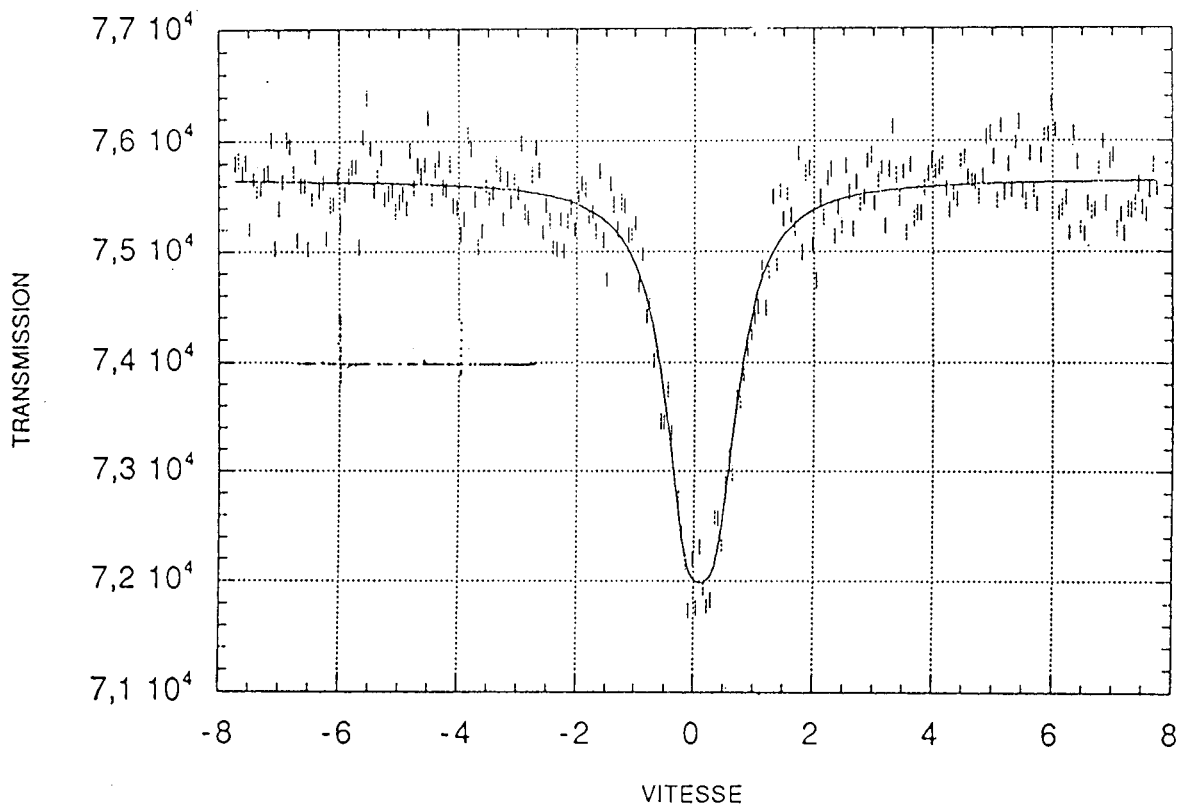
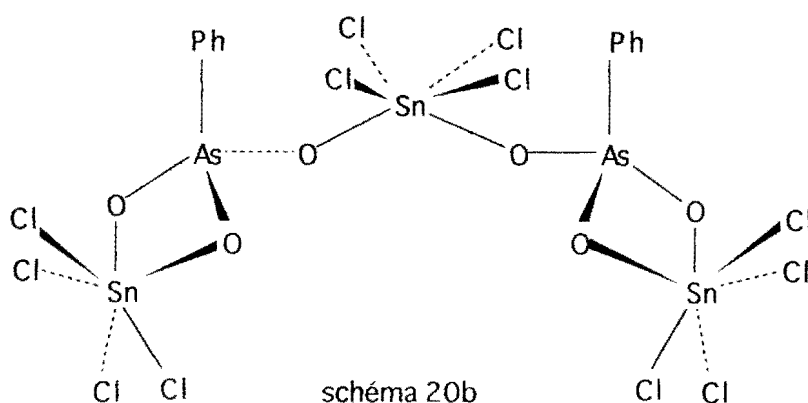
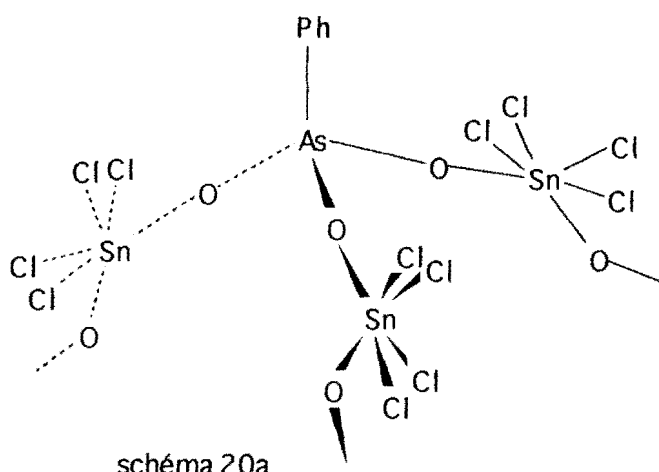


figure 20c : Spectre Mössbauer de  $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$

|  |  |                          |             |
|--|--|--------------------------|-------------|
| HA0655   | $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{PhAsO}_3(\text{SnCl}_4)_{1,5}$ | 167 BS                   |             |
| CHI2= 1.0023                                   |  |                          |             |
| VALUES OF PARAMETERS                           |  |                          |             |
|  | INITIAL  | FINAL                    | ERROR       |
| YD=  | 75672.7188   | 75659.8672               | + - 22.2347 |
| Q.S.   | 0.5000   | 0.4978                   | + - 0.0361  |
| Prof   | 0.0800   | 0.0627                   | + - 0.0031  |
| Larg   | 0.8500   | 0.9241                   | + - 0.0659  |
| I.S.   | 0.1000   | 0.1148                   | + - 0.0148  |
| VMAX = -7.7700                                 |  | FOLDING POINT = 257.5988 |             |
| AIRE TOTALE = 0.10916E+06 (UNITES ARBITRAIRES) |  |                          |             |



#### IV-4 $(\text{TEN})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{SnCl}_4)_2 (\text{K}_4)$

Les spectres infrarouge et Mössbauer de ce composé sont respectivement reportés sur les figures 21a et 21b.

*Données infrarouge:*  $3340\text{cm}^{-1}$  (F),  $3325\text{cm}^{-1}$ (m)  $\nu\text{NH}_2$ ;  $1594\text{cm}^{-1}$ (tF)  $\delta\text{NH}_2$ ;  $1035\text{cm}^{-1}$  (F)  $\omega\text{NH}_2$ ;  $514\text{cm}^{-1}$ (F)  $\rho\text{NH}_2$ ;  $885\text{cm}^{-1}$ (F),  $825\text{cm}^{-1}$ (ep)  $\nu\text{AsO}_3$ ;  $641\text{cm}^{-1}$ (m)  $\nu\text{AsC}$ ;  $466\text{cm}^{-1}$ (F)  $\delta\text{AsO}_3$ ;  $301\text{cm}^{-1}$ (tF)  $\nu\text{SnCl}_4$ ;  $249\text{cm}^{-1}$ (f)  $\nu\text{SnO}$ .

La largeur de la bande de vibration due à  $\nu\text{SnCl}_4$  ne nous permet pas de nous prononcer avec certitude sur la géométrie de la molécule de  $\text{SnCl}_4$ .

*Données Mössbauer :* ( $\delta = -0,02\text{mms}^{-1}$ ;  $\Delta E = 0,53\text{mms}^{-1}$ ;  $\Gamma = 1,01\text{mms}^{-1}$ ). La valeur de  $\Delta E$  qui est inférieure à  $0,57\text{mms}^{-1}$  permet de penser que  $\text{SnCl}_4$  est *cis* coordonnée. La structure rendant compte de ces données spectroscopiques est discrète avec un anion bichélatant; l'environnement autour de l'étain est octaédrique (schéma 21).

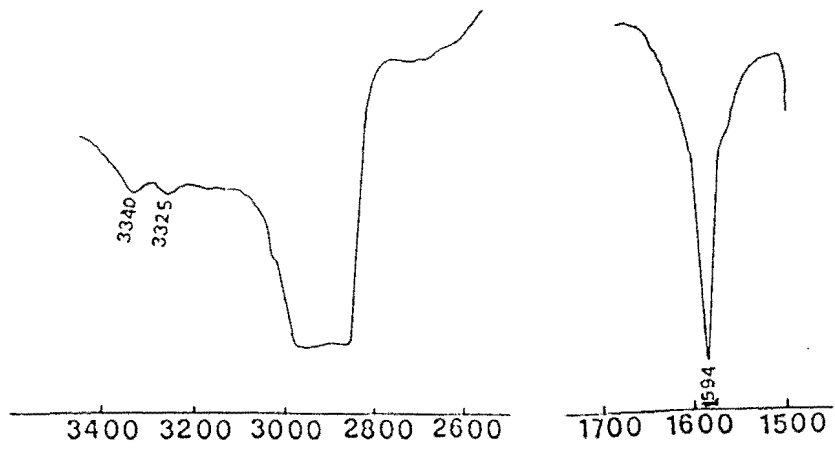
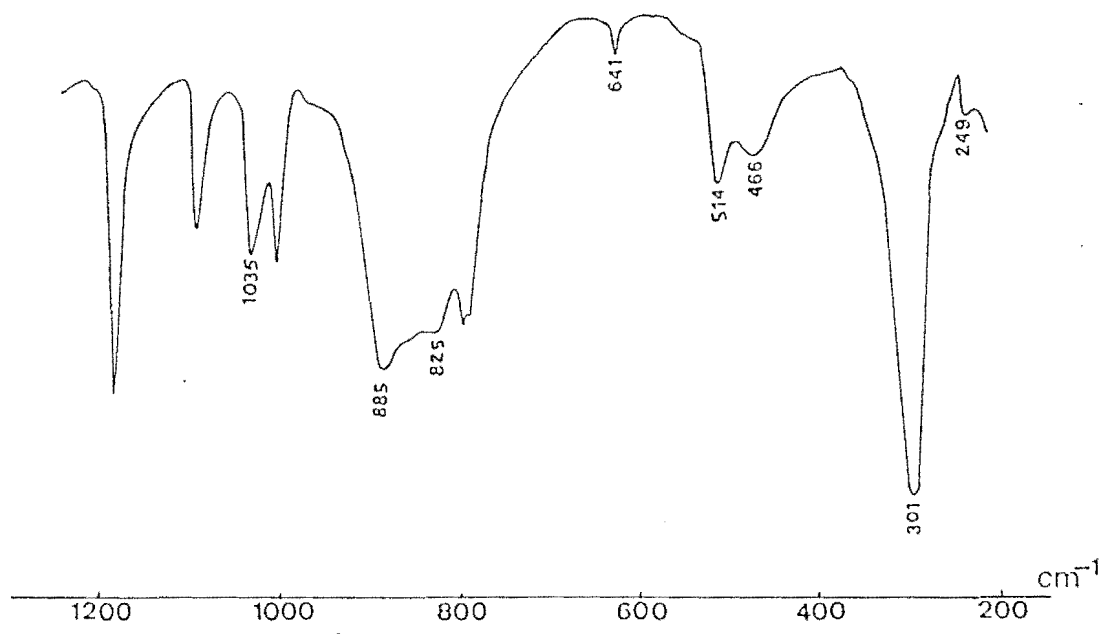


figure 21a: Spectre infrarouge de  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{TEN})_2(\text{SnCl}_4)_2$



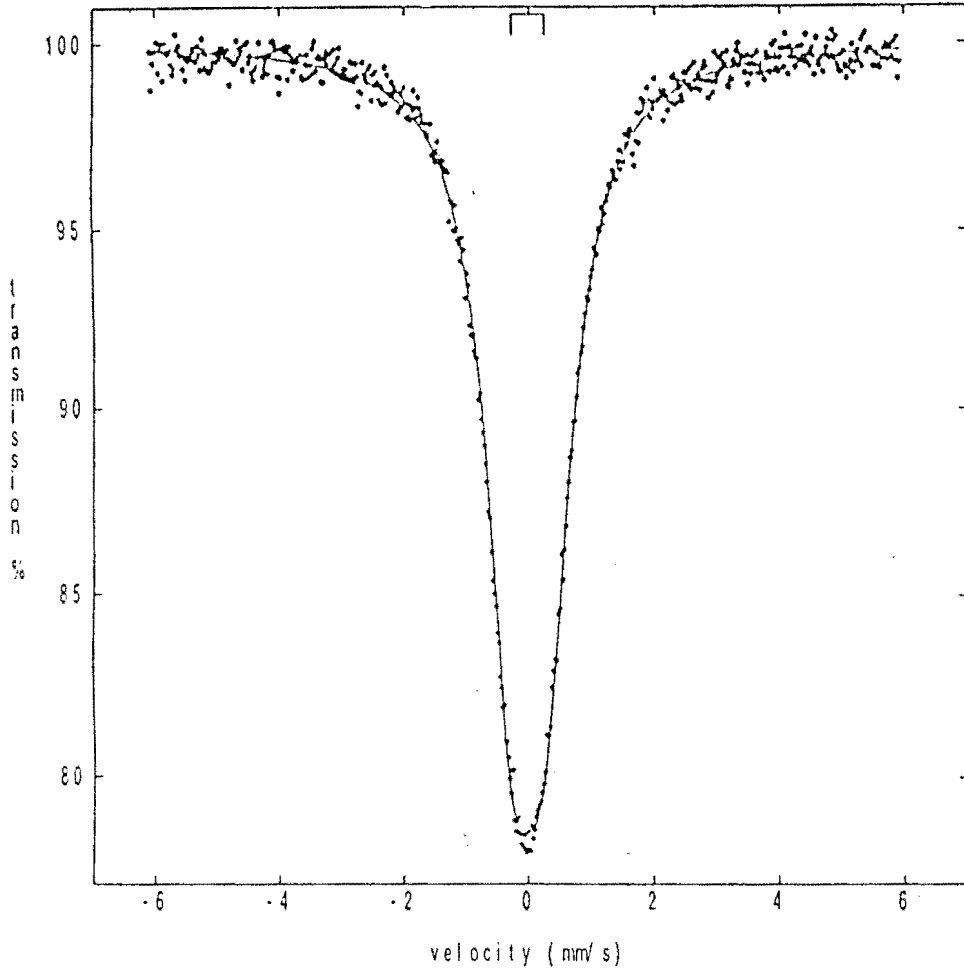
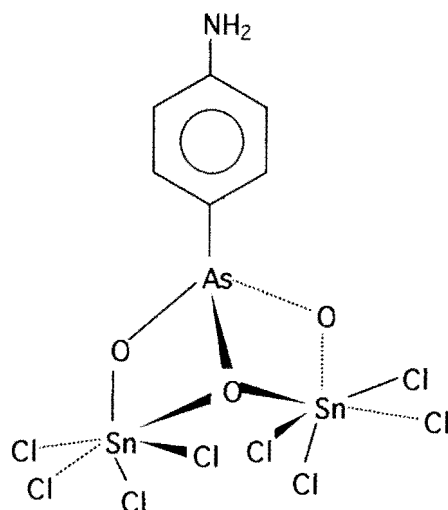


figure 21b: Spectre Mössbauer de  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{TEN})_2(\text{SnCl}_4)_2$



shéma 21

#### IV-5 $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnX}_4)_{1,5}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ( $\text{L}_4, \text{M}_4$ )

Les données infrarouge de ces complexes sont reportées sur le tableau XVI et les spectres i. r., Mössbauer et Raman du complexe  $\text{M}_4$  sont représentés respectivement sur les figures 22a, 22b et 22c.

Ces complexes ont été obtenus par oxydation de l'anion  $\text{HPO}_3^-$  en  $\text{HPO}_4^-$ . Cette oxydation se manifeste par la disparition de la bande de vibration due à  $\nu\text{PH}$  vers  $2380 \text{ cm}^{-1}$  comme dans le cas de  $(\text{TMN})_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ .  $\nu\text{POH}$  et  $\delta\text{POH}$  sont localisées respectivement à  $840 \text{ cm}^{-1}$  et  $465 \text{ cm}^{-1}$  pour les spectres des deux complexes.

Sur les spectres Raman de ces complexes  $\nu\text{SnX}_4$  apparaît sous forme d'une raie intense d'espèce  $\text{A}_1$  à  $308 \text{ cm}^{-1}$  pour le complexe chloré et à  $191 \text{ cm}^{-1}$  pour le complexe bromé.

Données Mössbauer :  $\text{L}_4$ :  $\delta = 0,13 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E = 0,00 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Gamma = 1,46 \text{ mms}^{-1}$ ;

$\text{M}_4$ :  $\delta = 0,28 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E = 0,74 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Gamma = 1,17 \text{ mms}^{-1}$

La faiblesse de la valeur de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E < 0,57 \text{ mms}^{-1}$ ) dans le cas du complexe chloré et la forme de la bande due à  $\nu\text{SnX}_4$  en Raman pour les deux complexes indiquent une coordination *cis* de la molécule de  $\text{SnX}_4$  d'où une symétrie  $\text{C}_{2v}$ . (30- 33)

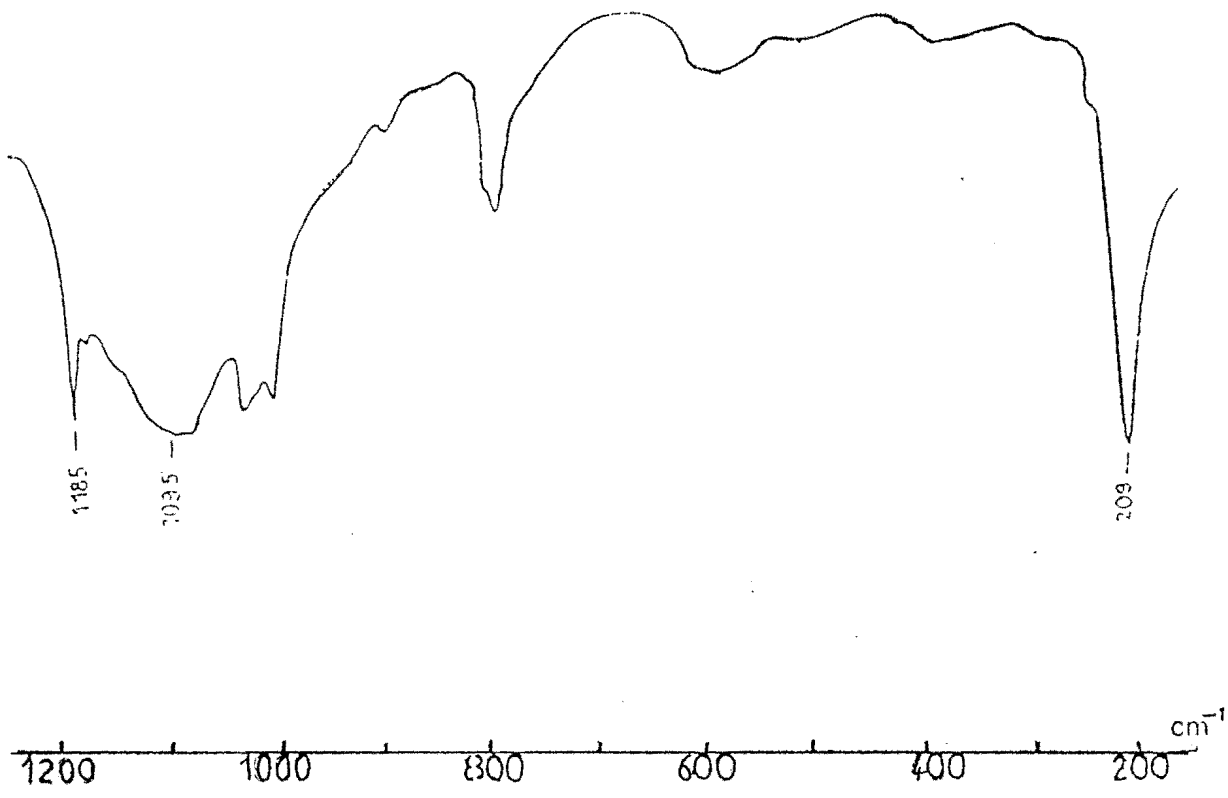
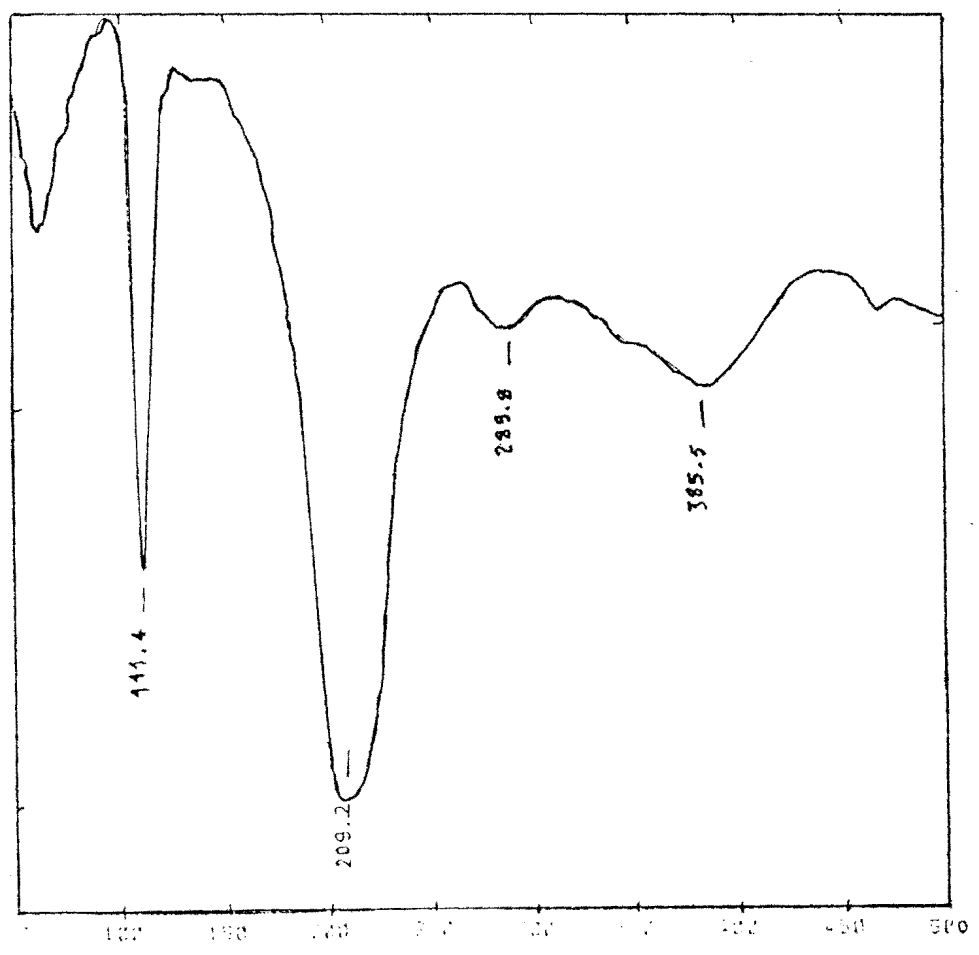


figure 22a: Spectre infrarouge de  $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnBr}_4)_{1,5}$



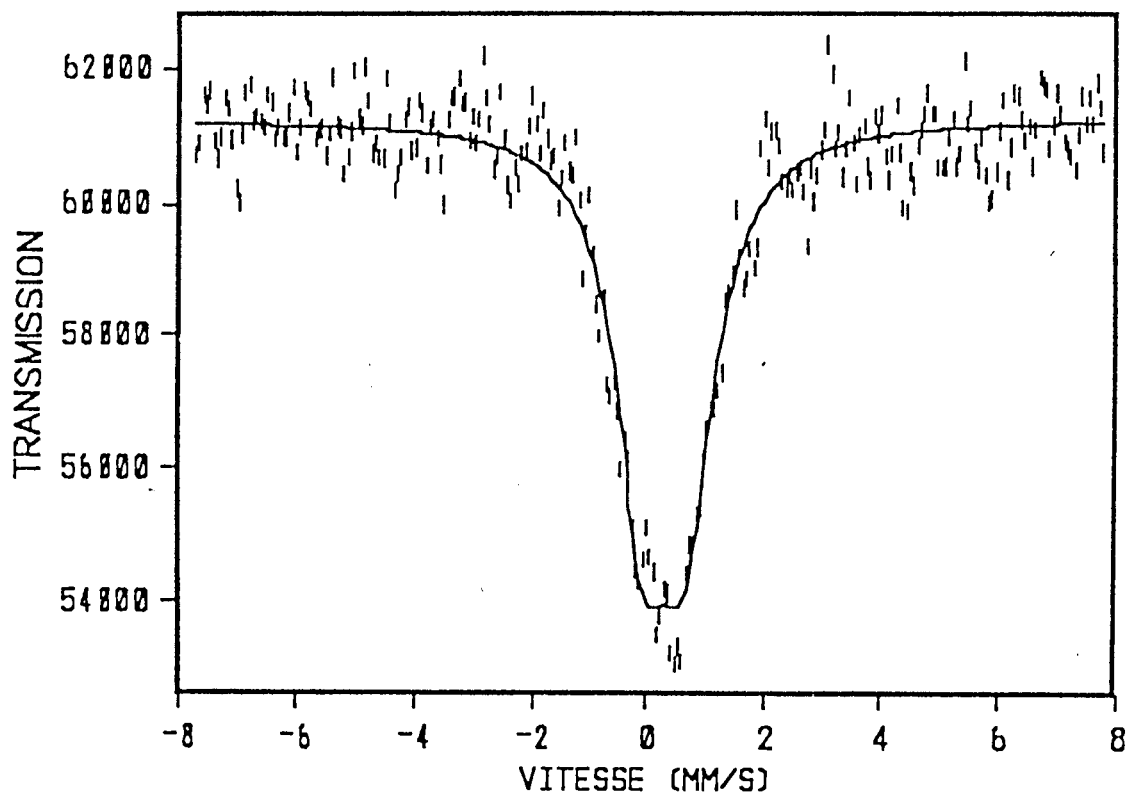


figure 22b: Spectre Mössbauer de  $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnBr}_4)_{1,5}$

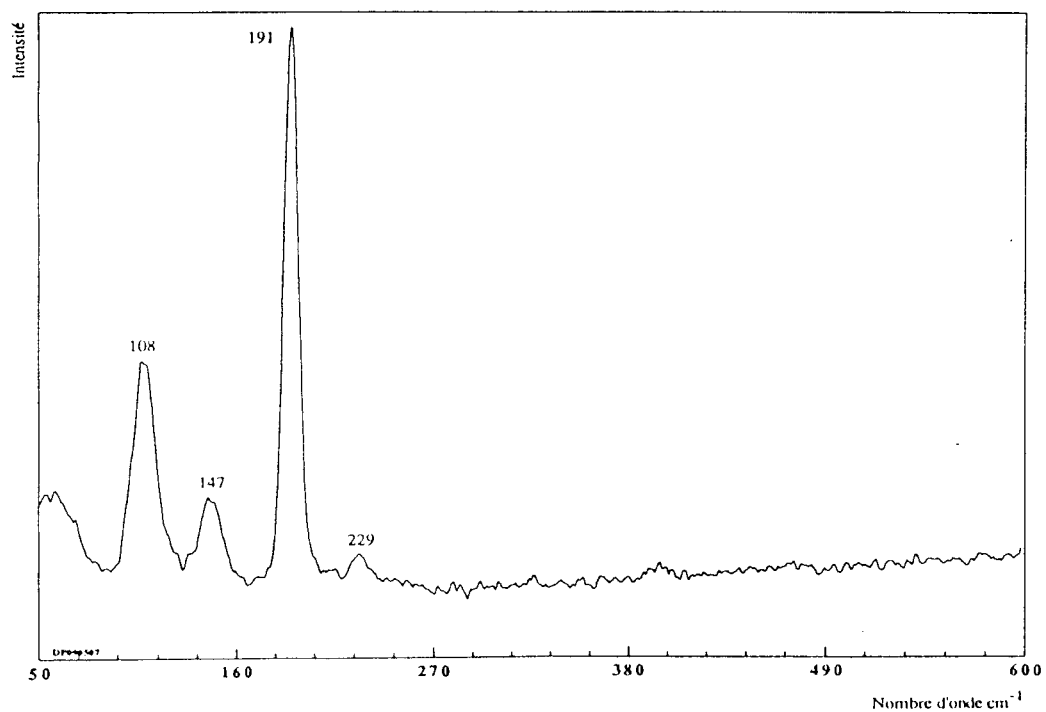


figure 22c: Spectre Raman de  $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnBr}_4)_{1,5}$

La valeur de l'éclatement quadripolaire dans le cas du complexe bromé, identique à celle trouvée par TUDELA et coll. (109) dans le cas du complexe *cis*  $\text{SnBr}_4(\text{OPh}_3)_2$  confirme la coordination *cis*. La structure proposée sur la base de ces données spectrales est une couche infinie avec un anion tri- unidentate et une molécule de  $\text{SnX}_4$  *cis* coordonnée (schéma 22).



**Tableau XVI: Données infrarouge des complexes  $\text{L}_4$ -  $\text{M}_4$**

|   | $\nu\text{POH}$ | $\nu\text{PO}_3$         | $\delta\text{PH}$ | $\delta\text{PO}_3$ | $\nu\text{MX}_2$ | $\nu\text{MO}$ |
|---|-----------------|--------------------------|-------------------|---------------------|------------------|----------------|
| A | 840m            | 11875m<br>1170f<br>1100F | 395f              | 595m<br>550m        | 270F             | 280m           |
| B | 840m            | 1185m<br>1095F           | 385f              | 595m<br>550f        | 300tF            | 289f           |

F = forte, m = moyenne, f = faible, ép = épaulement

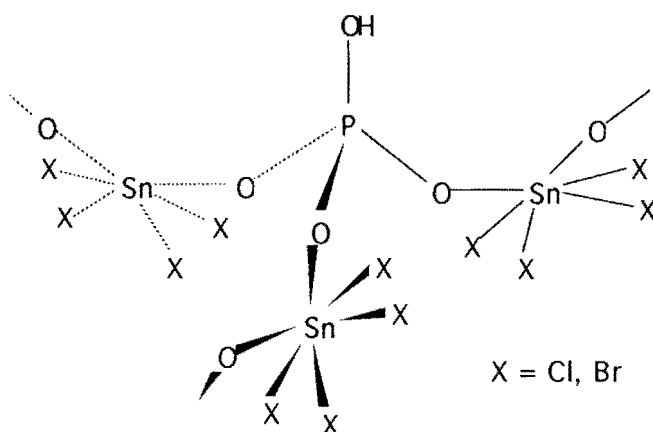


schéma 22

## CONCLUSION

Dans ce travail une série de complexes de  $\text{SnX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) a été synthétisée. La tendance poly-unidentate des anions a été mise en évidence. Les études spectroscopiques (i.r., Raman et Mössbauer) nous ont permis de préciser la géométrie *cis* ou *trans* de la molécule de  $\text{SnX}_4$ . **L'insuffisance de la seule étude par spectroscopie i. r. pour différencier les géométries *cis* et *trans* de  $\text{SnX}_4$  a été montrée.**



# **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail nous a permis de synthétiser près d'une centaine de nouveaux complexes et dérivés.

L'ion  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$  a été étudié en tant que ligande par spectroscopie infrarouge pour la première fois dans ce travail.

Les composés synthétisés au cours de ce travail sont:

-des complexes mono et polynucléaires d'addition directe tels que  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN}.n\text{MX}_2$

-des complexes de substitution- addition, complexes dont la formation s'accompagne de la présence in situ du sel neutre  $(\text{NR}_4)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_2\text{M}.n\text{MX}_2$  (R = Me, Et; M = Zn, Hg, Cd; X = Cl, Br)

-des complexes de substitution totale avec les métaux comme  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{M})_n$  (M = Zn, Cd).

-des complexes organostanniques de substitution totale  $[\text{SnR}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2]$

-des complexes organostanniques de substitution- addition comme  $(\text{TMN})_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_4\text{SnPh}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$

-des complexes organostanniques d'addition directe tels que  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN}.2\text{SnPh}_3\text{Cl}$

-dans le cas où le composé est soluble (cas de  $\text{SnMe}_3\text{O}_2\text{PPh}_2$ ) l'étude RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , et  $^{119}\text{Sn}$  a été menée complètement.

La nature poly- unidentate et/ ou polychélatante des oxoanions a été mise en évidence.

Dans le cas des complexes d'halogénures métalliques, les oxoanions substitués ont tendance à donner des complexes à structure discrète.

Nous avons constaté dans ce travail que le complexe  $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN}.n\text{ZnX}_2$  correspondant de  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN}.n\text{ZnX}_2$  n'a pu être isolé mais représente la base de la formation des complexes obtenus et explique la similitude spectrale des complexes cacodylato.

Le rôle du cation a été mis en évidence dans le cas de l'anion  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$  par la difficulté à obtenir des complexes d'addition avec l'ion tétraéthylammonium utilisé comme cation antagoniste.

Dans le cas des complexes organométalliques, l'environnement octaédrique ou tétraédrique autour de l'étain est déterminé à partir des valeurs de l'éclatement quadripolaire de ces composés.

Dans le cas du dérivé  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$ , l'étude RMN nous a permis de confirmer l'environnement bipyramidal trigonal autour de l'étain.

Dans le cas des complexes de  $\text{SnX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), les études spectroscopiques (i. r., Raman et Mössbauer) complétée par la spectroscopie Mössbauer à température variable nous ont permis de préciser la géométrie *cis* et *trans* de la molécule de  $\text{SnX}_4$  et la polymérisation.

L'insuffisance de l'étude par spectroscopie i. r. seule pour différencier les géométries *cis* et *trans* de  $\text{SnX}_4$  a été montrée.

Contrairement aux composés de la littérature qui sont des composés de substitution totale, les composés obtenus dans ce travail sont pour l'essentiel des additions directes, des substitution- additions et quelques substitutions totales dans le cas des organostanniques et de l'anion  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$ . Les organostanniques d'après la littérature s'avèrent avoir un potentiel réel d'activité biologique.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- °/- B. J. HATHAWAY *Proc. Chem. Soc.*, (1958)344
- °/- B. J. HATHAWAY *Struct. Bond. (Berlin)*, 14 (1973) 19
- °/- B. J. HATHAWAY et A. E. UNDERHILL *J. Chem. Soc.*, (1960) 648
- °/- B. J. HATHAWAY in *Comprehensive Coordination Chemistry; ligands;*  
*Pergamon Press; vol. 2, 1ère ed;* (1987) 413
- °/- CHAABOUNI, J. L. PASCAL, A. C. PAVIA, J. POTIER et A. POTIER  
a°/ *C. R. Acad. Sci. Paris*, 287; (1978) 419  
b°/ *J. Chim. Phys.*, 74 ; 1083 (1977)
- °/- C. BELIN, M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, J. POTIER et J. ROZIERE *J. C. S.*  
*Chem. Comm.*, (1980) 105
- °/- T. CHAUSSE, J. L. PASCAL et J. POTIER, *Nouv. J. de Chim.*, 5, (1960) 261
- °/- Z. K. NIKITINA et U. YA ROSOLOVSKII *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Trans.)*,  
25, (1980) 715
- °/- S. V. LOGINOV, Z. K. NIKITINA et V. YA ROSOLOVSKII *Russ. J. Inorg.*  
*Chem. (Eng. Trans.)*, 25 ; 508 (1980)
- 0°/- R. E. La VILLA et S. H. BAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, (1963) 3597
- 1a°/- C. D. GARNER et S. C. WALLWORK, *J. Chem. Soc.*, (A), (1966) 1496
- 1b°/- D. ARGELES, J. P. SILVESTRE et M. QUARTON, *Acta Crystallogr.*, Sect. B,  
38, (1982) 1690
- 2a°/- G. G. MESSMER et G. J. PALENIK, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2750
- 2b°/- A. BINO et F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 18, (1979) 3562
- 3a°/- S. TAGAKI, M. JOESTEN et P. GALEN-LENHERT, *Acta Crystallogr.*, Sect. B,  
31 (1975) 1968
- 3b°/- B. KOJIC-PRODIC, M. SLJUKIC et Z. RUSIC-TOROS, *Acta Crystallogr.*,  
Sect. B, 38, (1982) 67
- 4°/- B. N. FIGGIS, P. A. REYNOLDS et S. WRIGHT, *J. Am. Chem.*, 105, (1983) 434
- 5a°/- T. CHIVERS, J. H. G. VAN ROODE, J. N. R. RUDDICK et J. R. SAMS, *Can.*  
*J. Chem.*, 51 (1973) 3702
- 5b°/- A. C. SKAPSKI, J. E. GUERCHAIS et J. Y. CALVES, *C. R. Acad. Sci.*, 278c,  
(1974) 1377
- 6°/- A. S. SALL *Thèse de doctorat d'état ès sciences* (1989) Dakar
- 7°/- A. DIASSE SARR *Thèse de doctorat 3ème cycle ès sciences* (1994) Dakar
- 8°/- O. SARR *Thèse de doctorat d'état ès sciences* (1988) Dakar
- 9°/- I. CISSE *Thèse de doctorat 3ème cycle ès sciences* (1995) Dakar
- 0°/- O. GUEYE *Thèse de doctorat d'état ès sciences* (1988) Dakar

- 48°/- R. M. GOLDING, F. JACKSON et E. SINN, *Theor. Chim. Acta* 15, (1969) 123
- 49°/- G. M. BANCROFT, V. G. KUMAR DAS et T. K. SHAM *J. S. C. Dalton*, (1976) 643
- 50°/- K. C. MOLLOY et K. QUILL, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1985) 1417
- 51°/- J. HOLECEK, M. NADVORNIK, K. HANDLIR et A. LYCKA, *J. Organomet. Chem.* 41, (1983) 177
- 52°/- M. ABENOZA et V. TABACIK, *J. Mol. Struct.*, 26, (1975) 95
- 53°/- D. E. C. CORBRIDGE et E. J. LOWE *J. App. Chem.*, 6, (1956) 456
- 54°/- M. TSUBOI *J. Am. Soc.*, 79; (1957) 1351
- 55°/- R. I. BICKLEY, H. G. M. EDWARDS, A. KNOWLES, J. K. F. TAIT, R. E. GUSTAR, D. MIHARA et S. J. ROSE, *Spectrochim. Acta*, 50A, 7, (1994) 1285
- 56°/- R. E. RIDENOUR et E. E. FLAGG, *J. Organomet. Chem.*, 16, (1969) 393
- 57°/- K. C. MOLLOY, F. A. K. NASSER et J. J. ZUCKERMAN *Inorg. Chem.*, 21, 5, (1982) 1710
- 58°/ P. B. SIMONS and W. A. G. GRAHAM, *J. Organomet. Chem.*, 8, (1967) 479
- 59°/- H. SCHUMANN, P. JUTZI, A. ROTH, PSCHWABE et E. SHAUER, *J. Organomet. Chem.*, 10, (1967) 71
- 60°/- N. W. G. DEBYE, D. E. FENTON, S. E. ULRICH et J. J. ZUCKERMAN, *J. Organomet. Chem.*, 28, (1971) 339
- 61°/- B. F. E. FORD, J. R. SAMS, R. G. GOEL et D. R. RIDLEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, (1971) 23
- 62°/- K. C. MOLLOY, K. QUILL. et I. W. NOWELL, *J. Organomet. Chem.*, 289, (1985) 271
- 63°/- D. W. ALLEN, I. W. NOWELL, J. S. BROOKS et R. W. CLARKSON, *J. Organomet. Chem.*, 219(1981) 29
- 64°/- T. P. LOCKHART, J. C. CALABRESE et F. DAVIDSON, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1987) 2479
- 65°/- G. K. SANDHU, N. SHARMA et E. R. T. TIEKINK, *J. Organomet. Chem.*, C1 (1989) 371
- 66°/- E. R. T. TIEKINK, G. K. SANDHU et S. P. VERMA, *Acta Cryst.*, (1989) C45, 1810
- 67°/- S. WENG Ng, V. G. KUMAR DAS, B. W. SKELTON et A. H. WHITE, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 221
- 68°/- G. K. SANDHU, S. P. VERMA, et E. R. T. TIEKINK, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 195
- 69°/- G. K. SANDHU, R. HUNDAL, et E. R. T. TIEKINK, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 31

- 70°/- E.R.T. TIEKINK, *Trends in Organomet. Chem.*, 1(1994)71
- 71°/- S. J. BLUNDEN, M. F. MAHON, K. C. MOLLOY et P. C. WATERFIELD, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1994)
- 72°/- L. EE KHOO, N. K. GOH, L. LIN KOH, Y. XU, S. LUO BAO et T. C. W. MAK, *Polyhedron*, 14, 15 (1995) 2281
- 73°/- C. J. EVANS et S. KARPEL, *Organotin Compounds in Modern Technology*, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 16, Elsevier, Amsterdam, (1985)
- 74°/- K. C. MOLLOY et T. G. PURCELL, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 167
- 75°/- M. GIELEN, M. ACHEDDAD, B. MAHIEU et R. WILLEM, *Main Group Met. Chem.*, 14, 2 (1991) 73
- 76°/- L. MOENS, H. MARAITE, B. MAHIEU, A. EL KHLOUFI, R. WILLEM et M. GIELEN, *Main Group Met. Chem.*, 15, 6 (1992) 275
- 77°/- J. M. HOOK, B. M. LINAHAN, R. L. TAYLOR, E. R. T. TIEKINK, L. VAN GORKOM et L. K. WEBSTER, *Main Group Met. Chem.*, 17, 5 (1994) 293
- 78°/- M. GIELEN, *Coordination Chem. Reviews*, 151 (1996) 41
- 79°/- S. WENG Ng, V. G. KUMAR DAS, M. GIELEN et E. R. T. TIEKINK, *Applied Organomet. Chem.*, 6 (1992) 19
- 80°/- M. GIELEN, R. WILLEM, J. HOLECEK et A. LYCKA, *Main Group Chem.*, 16, 1 (1993) 29
- 81°/I. W. NOWELL, J. S. BROOKS, G. BEECH et R. HILL, *J. Organomet. Chem.*, 244, (1983)119
- 82°/- E. O. SCHLEMPER et W. C. HAMILTON, *Inorg. Chem.*, 5, (1966) 995
- 83°/- A. S. SALL, L. DIOP et U. RUSSO *Main Group Met. Chem.*, 18, 5 (1995) 243
- 84°/- A. DIASSE-SARR, L. DIOP, M. F. MAHON et K. C. MOLLOY, *Main Group Met. Chem.*, 20 (1997) 223.
- 85°/- L. DIOP, M. F. MAHON, K. C. MOLLOY et M. SIDIBE, *Main Group Met. Chem.*, 20, 10, (1997) 649
- 86a°/- G. M. BANCROFT and R. H. PLATT, *Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Structure and Bonding in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry"*, vol 15 édité par H. J. EMELEUS et A. G. SHARPE Academic Press New York (1972)
- 86b°/- A. G. DAVIES, H. J. MILLEDGE, D. C. PUXLEY et P. J. SMITH, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2862
- 86c°/- N. E. ERICKSON *Chem. Commun.* (1970) 1349
- 86d°/- B. A. GOODMAN et N. N. GREENWOOD *J. Chem Soc., A*, (1971) 1862

- 87a°/- R. V. PARISH et R. H. PLATT, *Inorg. Chim. Acta*, 4, (1970)
- 87b°/- H. A. STÖCHLER et H. SANO *Trans Faraday Soc.* 64, (1968) 577
- 88°/- H. A. STÖCHLER, H. SANO et R. HERBER *J. Chem. Phys.*, 47, (1967) 1567
- 89°/- J. F. SAWYER, *Acta Cryst.*, 44 (1988) 633
- 90°/- H. S. CHENG et R. H. HERBER *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1686
- 91°/- M. CORDEY HAYES, R. D. PEACOCK et M. J. VUCELIC *Inorg. Nucl. Chem.* 29, (1967) 1177
- 92°/- B. GASSENHEIMER, R. H. HERBER *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1686
- 93°/- J. DEVOOGHT, M. GIELEN et S. LEJEUNE, *J. Organomet. Chem.*, 21, (1970) 333
- 94°/- DAVIES et P. J. SMITH, *Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds, vol 2, 1ère ed* édité par G. WILKINSON, F. G. A. STONE et E. W. ABEL Pergamon Press (1982) 519
- 95°/ K. C. MOLLOY, F. A. K. NASSER et J. J. ZUCKERMAN, *Inorg. Chem.*, 21, 5, (1982) 1711
- 96°/ V. S. PETROSYAN, *Prog. Nucl. Magn. Reson., Spectrosc.*, 11, (1977) 115
- 97°/ M. J. BEGLEY, D. B. SOWERBY, P. KAPOOR et R. KAPOOR, *Polyhedron*, 14, 13, (1995) 1937
- 98°/ E. R. T. TIEKINK *Appl. Organomet. Chem.*, 5, (1991) 1
- 99°/ K. C. MOLLOY, K. QUILL, S. J. BLUNDEN et R. HILL, *Polyhedron*, 5, (1986) 959
- 100°/ L. E. KHOO, N. K. GOH, L. L. KOH, Y. XO, S. L. BAO et T. C. W. MAK, *Polyhedron*, 14- 16, (1995) 2281
- 101a°/ I. R. BEATTIE et L. RULE *J. Chem. Soc.*, (1964) 3267
- 101b°/ I. R. BEATTIE et L. RULE *J. Chem. Soc.*, (1965) 2995
- 102°/ J. PHILIP, M. A. MULLINS et C. CURRAN *Inorg. Chem.*, (1986) 1895
- 103°/ P. A. YEATS, J. R. SAMS et F. AUBKE *Inorg. Chem.*, 9 (4), (1970) 740
- 104°/ P. G. HARRISON, B. C. LANE et J. J. ZUCKERMAN *Inorg. Chem.*, 11 (7), (1972) 1537
- 105°/ N. OHKAKU et K. NAKAMOTO *Inorg. Chem.*, 12, (1973) 2440
- 106°/ S. J. RUZICKA et A. E. MERBACH *Inorg. Chim. Acta*, 60, (1976) 221
- 107°/ C. U. DAVANZO et Y. GUSHIKEM *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1981) 843
- 108°/ C. U. DAVANZO et Y. GUSHIKEM *Inorg. Chim. Acta*, 60, (1982) 219
- 109°/ D. TUDELA, V. FERNANDEZ et J. TORNERO *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1985) 1281



- 110°/ R. BARBIERI, A. SILVESTRI, A. BARBIERI, G. RUISI, F. HUBER et C. D. HAGER, *Gazzetta Chimica Italiana*, 124 (1994) 187.
- 111°/ R. V. PARISH, "Structure and Bonding in Tin compounds": "Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry" dans G. L. Long, Ed., Plenum Press, New York, Vol 1, (1984) 549.

Dans ce travail nous avons synthétisé de nouveaux dérivés organostanniques et de complexes d'halogénures métalliques de l'ion iodato et d'anions tétraédriques tels que les ions diméthylarséniate, diphénylphosphinate, hypophosphite, phosphite, phénylarséniate et amino 4 phénylarséniate en utilisant comme cations antagonistes les ions tétraméthyl et tétraéthylammonium. Nous avons ainsi obtenu des composés d'addition, de substitution- addition et de substitution totale. Leurs analyses élémentaires et les études par spectroscopie infrarouge, Raman, Mössbauer et RMN ont été réalisées. Sur la base de ces données spectroscopiques des structures discrètes ou en chaîne infinie ont été proposées, les anions étant chélatants et/ ou poly- unidentates. Dans le cas des complexes de dihalogénures métalliques, les structures ont été déterminées sur la base de la présence des bandes de vibration des anions, des dihalogénures métalliques et celles dues aux liaisons métal- ligande. L' environnement autour de l'étain dans le cas des dérivés organostanniques est déterminé à l'aide des paramètres Mössbauer (éclatement quadripolaire). Les valeurs des constantes de couplage  $J(\text{Sn}-^{13}\text{C})$  et  $2J(\text{Sn}-^{13}\text{C}-^1\text{H})$  en spectroscopie RMN dans le cas du dérivé  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$  ont permis de mieux préciser la géométrie de la molécule. L' étude Mössbauer à température variable a permis dans le cas des complexes de  $\text{SnX}_4$  avec les anions  $\text{R}_2\text{MO}_2^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{M} = \text{As}, \text{P}$ ) de préférer une structure polymérique.