

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, BARAMÉ 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^{ème} 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
INTRODUCTION GENERALE	4
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
-SYNTHESE DES LIGANDES ET DES COMPLEXES	7
-INSTRUMENTATION	42
<u>METHODE D'ATTRIBUTION</u>	43
-Spectroscopie infrarouge et Raman	44
-Spectroscopie Mössbauer	46
-Spectroscopie Mössbauer à température variable	47
-Spectroscopie RMN	48
<u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE</u>	49
I°/ COMPLEXES D'ADDITION	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; 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
II°/ COMPLEXES DE SUBSTITUTION - ADDITION	68
IIa-1°/ $NR_4(R'_2A'O_2)_3M.nMX_2$ (R = Me, Et; R' = Me, Ph; A' = P, As; 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; 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; M = Zn, Hg, Cd; n = 2, 6; X = Cl, Br)	76
IIa-4°/ $(TMN)_2R'AsO_3(R'AsO_3M).2MX_2$ (R' = Ph, $NH_2C_6H_4$; M = Hg, Cd; X = Cl, Br)	80

IIa-5°/ $(R_4N)_2(NH_2C_6H_4AsO_3)_2M.nMX_2$ (R = Me, Et; M = Zn, Hg, Cd; X = Cl, Br; n = 1, 2, 3, 4)	80
IIb°/ COMPLEXES DE SUBSTITUTION TOTALE	84
IIb-1 $(Ph_2PO_2)_2Hg$	85
IIb-2 $RAso_3Hg$ (R = Ph, $NH_2C_6H_4$, M = Hg, Cd, Zn)	85
III°/ DERIVES ORGANOSTANNIQUES	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°/ $H_2PO_2TMN.2SnPh_3Cl$	109
III-8°/ $(TMN)_2(R'_2A'O_2)_4SnR_2(SnR_2Cl_2)_2$ (R' = H, Me; A' = P, As; 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
IV°/ COMPLEXES AVEC SnX_4 (X = Cl, Br)	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
CONCLUSION GENERALE	145
BIBLIOGRAPHIE	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 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 H_2PO_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 SO_4^{2-} (16, 17), SeO_4^{2-} (18), MoO_4^{2-} (19), WO_4^{2-} , SO_3^{2-} (20), IO_3^- (21, 22), d'oxoanions tétraédriques substitués tels que PhSO_3^- (18, 23), PhAsO_3^- (22, 24), HPO_3^{2-} (22, 25), H_2PO_2^- (16), Ph_2PO_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 séléniaté et la nature mono et bi-unidentate de l'anion 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 H_2PO_2^- , Ph_2PO_2^- , 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 H_2PO_2^- , Ph_2PO_2^- , PhAsO_3^- , HPO_3^{2-} , $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3^-$ et 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 $\text{H}_2\text{PO}_2\text{H}$, $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$, $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{H}$, PhAsO_3H_2 , HPO_3H_2 , $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$ et IO_3H respectivement par les bases TMNOH et 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 P_2O_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_xCl_{4-x} (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 P₂O₅. 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 SnX₄ (X = Cl, Br), les tétrahalogénures d'étain sont dissous dans le benzène. Les analyses élémentaires de ces composés donnent les résultats suivants:

H₂PO₂TMN.ZnCl₂

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

H₂PO₂TMN.ZnBr₂

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

H₂PO₂TMN.CdBr₂

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



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_4	2,675	éthanol	poudre	blanche	%C: 17,33(17,60) %H: 04,33(03,99) %N: 03,37(02,82) %Br: 25,64(25,10)
ZnCl_2	2,675	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_4	1,216	éthanol	poudre	blanche	%C: 13,13(12,82) %H: 03,28(03,13) %N: 02,55(02,29) %Br: 43,76(43,76)
ZnBr_2	4,864	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_4	2,180	éthanol	poudre	blanche	%C: 11,62(11,25) %H: 02,90(02,80) %N: 02,25(02,26) %Br: 38,73(38,66)
CdBr_2	2,180	éthanol			



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



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



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

Me₂AsO₂TEN.2CdBr₂

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

Me₂AsO₂TEN.2SnCl₂

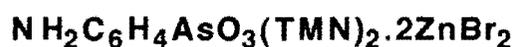
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₅	1,100	éthanol	poudre	blanche	%C: 18,56(18,43) %H: 04,02(04,28) %N: 02,17(02,35) %Cl: 21,97(21,76)
SnCl ₂	2,200	éthanol			

PhAsO₃TMN₂.2ZnBr₂

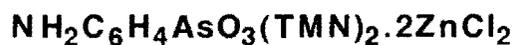
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₆	1,600	éthanol	poudre	blanche	%C: 21,05(21,24) %H: 03,63(03,48) %N: 03,50(03,63) %Br: 40,10(39,98)
ZnBr ₂	3,200	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_9	1,326	éthanol	poudre	blanche	%C: 21,74(21,54) %H: 04,64(04,38) %N: 03,17(03,45) %Cl: 16,08(16,21)
HgCl_2	2,652	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_{10}	0,780	éthanol	poudre	blanche	%C: 20,66(20,33) %H: 03,69(03,47) %N: 05,16(05,04) %Br: 39,36(39,02) %Zn: 15,99(16,29)
ZnBr_2	2,340	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_{10}	1,230	éthanol	poudre	blanche	%C: 26,43(26,72) %H: 04,72(04,66) %N: 06,60(06,73) %Cl: 22,34(22,36) %Zn: 20,45(20,97)
ZnCl_2	6,150	éthanol			

Me₂AsO₂TMN.3CdCl₂

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

Me₂AsO₂TEN.3HgCl₂

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

PhAsO₃(TMN)₂.3CdCl₂

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

PhAsO₃(TEN)₂.3CdCl₂

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

HPO₃(TMN)₂.3CdBr₂

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

NH₂C₆H₄AsO₃(TMN)₂.3CdBr₂

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

PhAsO₃(TMN)₂.4HgBr₂

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

Me₂AsO₂TEN.4CdCl₂

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

PhAsO₃(TEN)₂.4HgBr₂

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

PhAsO₃(TMN)₂.4CdCl₂

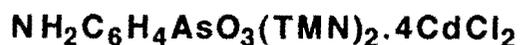
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₆	1,150	éthanol	poudre	blanche	%C: 15,53(15,17) %H: 02,68(03,16) %N: 02,59(02,99) %Cl: 26,26(26,85) %Cd: 41,57(41,74)
CdCl ₂	4,600	éthanol à chaud			

HPO₃(TEN)₂.4CdCl₂

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

HPO₃(TMN)₂.4CdBr₂

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



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



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



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

TEN(Ph₂PO₂)₃Zn.ZnCl₂

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

TEN(Ph₂PO₂)₃Zn.ZnBr₂

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

TMN(Me₂AsO₂)₃Mn.3MnCl₂

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

TMN(Me₂AsO₂)₃Mn.2MnBr₂

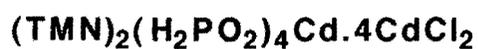
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₄	1,880	éthanol	poudre	blanche	%C: 12,37(12,72) %H: 03,10(03,19) %N: 01,44(01,86) %Br: 33,01(33,14)
MnBr ₂	1,880	éthanol			

TMN(Me₂AsO₂)₃Mn.3MnBr₂

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

(TMN)₂(H₂PO₂)₄Cd.2CdCl₂

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



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_1	1,583	éthanol	poudre	blanche	%C: 07,65(07,94)
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.)
L_4	2,489	éthanol	poudre	blanche	%C: 12,45(12,89)
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.)
L_4	2,820	éthanol	poudre	blanche	%C: 11,56(11,54)
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.)
L_6	1,343	éthanol	poudre	blanche	%C: 19,91(19,81) %H: 02,82(02,92) %N: 02,32(02,12) %Br: 26,55(26,65) %Cd: 27,98(27,88)
CdBr_2	1,343	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_6	0,717	éthanol	poudre	blanche	%C: 13,64(13,78) %H: 01,93(01,89) %N: 01,59(01,39) %Cl: 24,19(23,99) %Cd: 44,68(44,95)
CdBr_2	2,868	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_6	1,150	éthanol	poudre	blanche	%C: 18,44(18,22) %H: 02,30(02,55) %N: 01,65(01,97) %Cl: 08,39(08,77) %Hg: 47,42(47,90)
HgCl_2	4,600	éthanol			



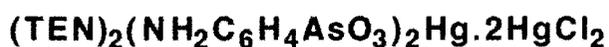
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₁	1,132	éthanol	poudre	blanche	%C: 24,36(24,69)
CdBr ₂	1,132	éthanol			%H: 03,46(03,94)
					%N: 04,18(04,07)
					%Br: 19,11(18,98)
					%Cd: 26,85(26,48)



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₀	1,320	éthanol	poudre	blanche	%C: 27,65(27,42)
ZnBr ₂	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 ₁₀	0,692	éthanol	poudre	blanche	%C: 26,28(26,08)
ZnCl ₂	2,080	éthanol			%H: 03,93(03,57)
					%N: 06,11(06,23)
					%Cl: 15,51(15,44)
					%Zn: 21,30(21,79)



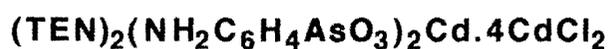
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₁	1,044	éthanol	poudre	blanche	%C: 23,44(23,02) %H: 03,62(03,88) %N: 03,90(03,60) %Cl: 09,90(09,93) %Hg: 41,98(42,00)
HgCl ₂	1,044	éthanol			



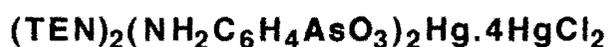
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₁	1,077	éthanol	poudre	blanche	%C: 19,70(19,54) %H: 03,04(02,96) %N: 03,28(03,18) %Cl: 12,49(12,57) %Hg: 47,06(46,91)
HgCl ₂	3,230	éthanol			



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



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



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



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

PhAsO₃Hg

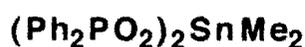
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₇	1,320	éthanol	poudre	blanche	%C: 17,97(17,42) %H: 01,24(01,39) %N: -(-) %Br: -(-) %Hg: 50,08(49,94)
HgBr ₂	1,320	éthanol			

NH₂C₆H₄AsO₃Zn

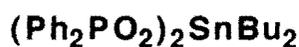
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₁	1,460	éthanol	poudre	blanche	%C: 25,72(25,42) %H: 02,14(02,39) %N: 4,98(04,52) %Br: -(-) %Zn: 23,22(14,76)
ZnBr ₂	4,380	éthanol			

NH₂C₆H₄AsO₃Cd

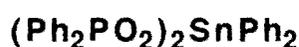
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₁	1,520	éthanol	poudre	blanche	%C: 21,99(21,42) %H: 01,83(02,04) %N: 04,27(04,52) %Br: -(-) %Cd: 34,33(34,76)
CdBr ₂	4,560	éthanol à chaud			



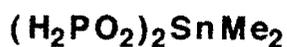
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_3	6,106	éthanol	poudre	blanche	%C: 53,54(53,96) %H: 04,46(04,51) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn:20,37(20,58)
SnMe_2Cl_2	3,053	éthanol			



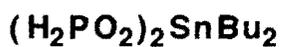
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_3	2,460	éthanol	poudre	blanche	%C: 57,59(57,73) %H: 05,59(05,99) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn:17,80(17,59)
SnBu_2Cl_2	1,230	éthanol			



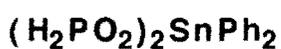
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_3	2,720	éthanol	poudre	blanche	%C: 61,13(60,90) %H: 04,24(04,24) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn: 16,79(16,54)
SnPh_2Cl_2	1,360	éthanol			



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



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



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

(Me₂AsO₂)₂SnMe₂

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

Me₂AsO₂SnMe₂Cl

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

Me₂AsO₂SnBu₂Cl

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

HPO₃SnMe₂

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

HPO₃SnBu₂

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

NH₂C₆H₄AsO₃SnMe₂

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

NH₂C₆H₄AsO₃SnBu₂

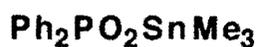
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₁₁	1,330	éthanol	poudre	blanche	%C: 37,53(37,79) %H: 05,80(05,61) %N: 3,12(3,20) %Cl: -(-) %Sn: 26,31(26,54)
SnBu ₂ Cl ₂	1,330	éthanol			

PhAsO₃SnMe₂

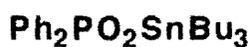
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₆	1,930	éthanol	poudre	blanche	%C: 27,53(27,41) %H: 03,15(03,42) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn: 34,04(34,42)
SnMe ₂ Cl ₂	1,930	éthanol			

PhAsO₃SnBu₂

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



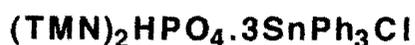
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_3	2,520	éthanol	poudre	blanche	%C: 47,28(47,39) %H: 04,99(04,89) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn: 31,18(31,29)
SnMe_3Cl	2,520	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_3	3,800	éthanol	poudre	blanche	%C: 56,83(56,74) %H: 07,30(07,24) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn: 23,42(23,36)
SnBu_3Cl	3,800	éthanol			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_{12}	2,400	éthanol	poudre	blanche	%C: 41,16(41,24) %H: 02,85(02,85) %N: -(-) %Cl: -(-) %Sn: 22,62(22,46)
SnPh_3Cl	4,800	éthanol à chaud			



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



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



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



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



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



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

(Me₂AsO₂)₂SnBu₂.Me₂AsO₂SnBu₂Cl

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

H₂PO₂TMN.SnCl₄

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

H₂PO₂TMN.SnBr₄

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

Me₂AsO₂TMN.SnCl₄

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

Me₂AsO₂TMN.SnBr₄

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

Me₂AsO₂TEN.SnCl₄

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

Me₂AsO₂TEN.SnBr₄

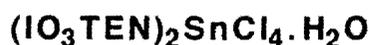
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₅	1,500	éthanol	poudre	jaune	%C: 17,02(16,89) %H: 03,69(03,34) %N: 01,98(01,70) %Br: 45,37(45,57) %Sn: 16,82(16,41)
SnBr ₄	1,500	benzène			

Ph₂PO₂TEN.SnCl₄

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

Ph₂PO₂TEN.SnBr₄

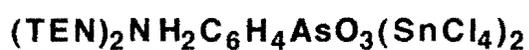
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L ₃	1,245	éthanol	poudre	jaune	%C: 30,57(30,58) %H: 03,84(04,02) %N: 01,78(01,69) %Br: 40,67(40,22) %Sn: 15,11(15,37)
SnBr ₄	1,245	benzène			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_{12}	5,104	éthanol	poudre	blanche	%C: 21,60(21,38) %H: 04,72(04,60) %N: 03,15(03,10) %Cl: 15,98(15,80) %Sn: 13,35(13,28)
SnCl_4	2,552	benzène			



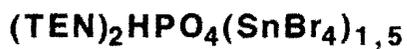
Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_6	1,650	éthanol	poudre	blanche	%C: 22,73(22,51) %H: 03,92(03,70) %N: 03,79(03,51) %Cl: 28,82(28,94) %Sn: 24,09(24,31)
SnCl_4	3,300	benzène			



Réactifs	Quantités (mmoles)	Solvants utilisés	Nature du composé obtenu	Couleur	Analyses Élémentaires calc.(trouv.)
L_{11}	1,650	éthanol	poudre	blanche	%C: 26,49(26,30) %H: 04,61(05,23) %N: 04,21(04,18) %Cl: 28,50(28,04) %Sn: 23,82(23,44)
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) %H: 05,49(05,58) %N: 03,74(03,64) %Cl: 28,51(28,35) %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) %H: 04,04(03,81) %N: 02,76(02,58) %Br: 47,36(47,71) %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 cm^{-1}) et d'un spectrophotomètre FTIR NICOLET basse fréquence (600 - 50 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 δ (déplacement isomérique), ΔE (éclatement quadripolaire) et Γ (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}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 : ν_1 ; ν_2 ; ν_3 et ν_4 dont deux de valence (ν_3 et ν_1) et deux de déformation (ν_4 et ν_2). On a : $\Gamma_{vib} = 2T_2 + A_1 + E$ pour l'ion libre.

Les vibrations ν_3 et ν_4 d'espèce T_2 sont actives en infrarouge et en Raman alors que ν_1 et ν_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 . ν_3 et ν_4 apparaissent sous forme d'une seule bande et ν_1 est absente.

L'absence de ν_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, ν_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; ν_1 devient active en infrarouge. Ainsi ν_3 et ν_4 apparaissent chacune sous forme de deux bandes, ν_1 et ν_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 ; ν_2 éclate en $A_1 + A_2$ mais seule A_1 est active en infrarouge, ν_1 est aussi active en infrarouge. ν_3 et ν_4 apparaissent chacune sous forme de trois bandes actives en infrarouge, ν_1 et ν_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} , ν_3 et ν_4 apparaissent sous forme de trois bandes ; ν_2 apparaît dans le cas de C_s ou de C_1 sous forme de deux bandes.

La présence des deux bandes dues à ν_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	ν_1	ν_2	ν_3	ν_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

ν_3 et ν_1 sont respectivement des vibrations de valence antisymétrique et symétrique alors que ν_2 et ν_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: ν_1 et ν_2 d'espèce A_1 , ν_3 et ν_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.; ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_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 ν_3 et ν_4 éclatent en deux composantes A' et A'' toutes deux actives en infrarouge. ν_1 et ν_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 ν_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 ν_sSnX_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 ν_sSnR_2 ou ν_sSnR_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 δ et l'éclatement quadripolaire ΔE .

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 ρ 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 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}Sn le nombre de pics nous permet de connaître les différents types d'étain contenu dans la molécule.

La référence pour les spectres ^1H et ^{13}C est le TMS, celle des spectres ^{119}Sn , SnMe_4 et celle des spectres ^{31}P , H_3PO_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}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 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 H_2PO_2^- , HDPO_2^- et D_2PO_2^- . CORBRIDGE et LOW (53) ont étudié les spectres i.r. des phosphites $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_3 et PbHPO_3 . Ils ont montré que ν_{PH} apparaît sous forme d'une bande faible ou intense entre 2430 et 2400 cm^{-1} . Des études détaillées sur H_2PO_2^- et 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 HPO_3^{2-} , PhAsO_3^{2-} , H_2PO_2^- , $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$, Ph_2PO_2^- et 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 HPO_3^{2-} , PhAsO_3^{2-} , H_2PO_2^- , $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$, Ph_2PO_2^- et 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 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 Td) (27b).

La présence de ν_{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 ν_{ZnX_2} dû à l'effet de masse.

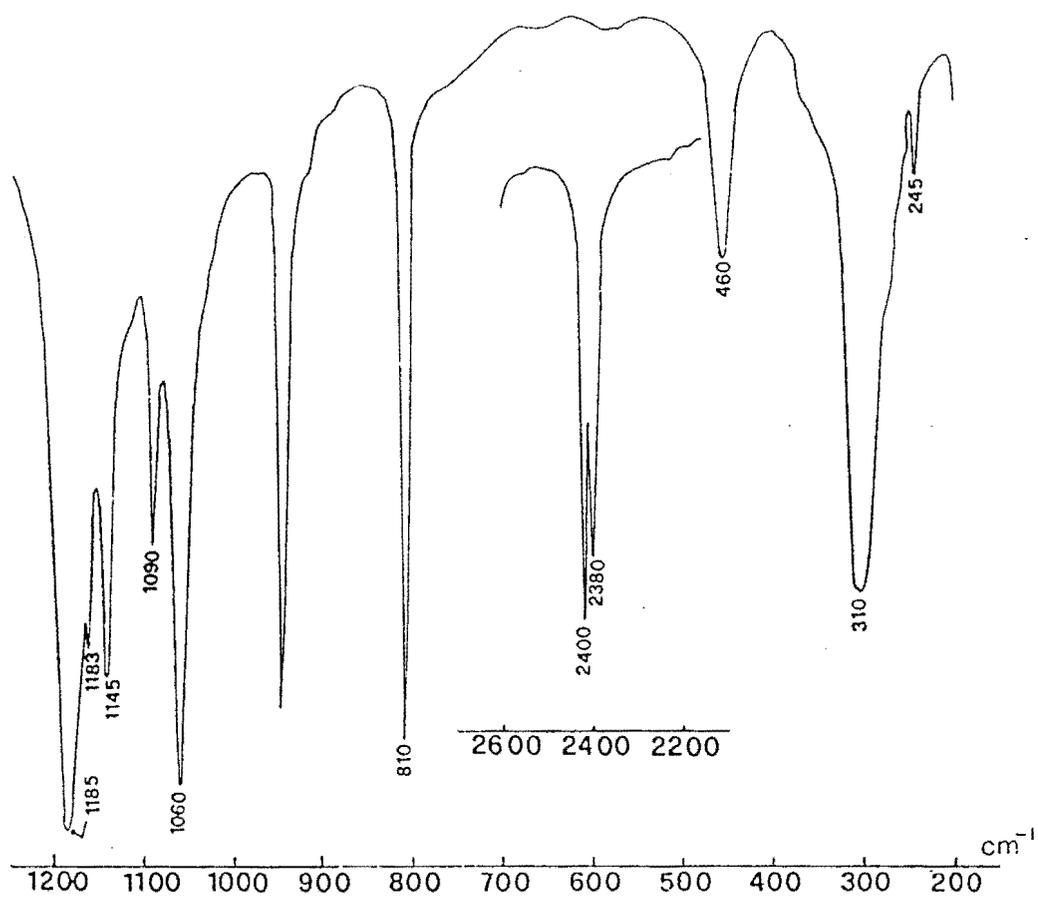


figure 1: Spectre infrarouge de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMN} \cdot \text{ZnCl}_2$

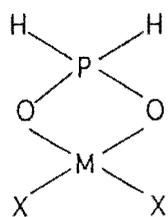


schéma 1a

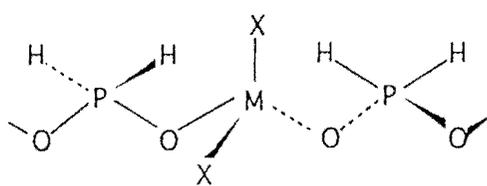


schéma 1b

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.

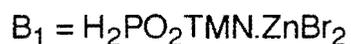
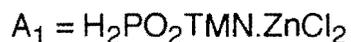


Tableau I: Données infrarouge des complexes A_1 - C_1

attributions	νPH_2	νPO_2	δPH_2	ωPO_2	ρPH_2	δPO_2	ρPO_2	νMX_2	νMO
A_1	2400tF 2380F	1185tF 1183f 1060tF	1145F	1090m	810tF	460m	-	310tF	245f
B_1	2395m 2385m	1183tF 1058F	1143m	1090m	810tF	455m	285m	207tF	234F
C_1	2380F 2410m	1175F 1062F	1140F	1110F	810F	455F	322m	178tF	241m

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

I - 2% / 2R'₂A'O₂TMN.3MX₂ (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).

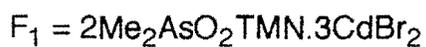
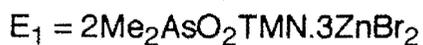
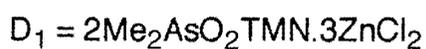
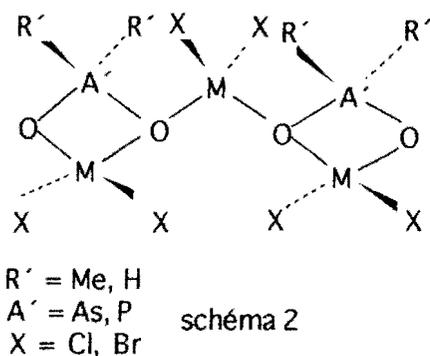


Tableau II: Données infrarouge des complexes D_1 - G_1

Attributions	$\nu A'R'_2$	$\nu A'O_2$	$\delta A'O_2$	$\rho A'O_2$	νMX_2	νMO
D_1	650F 610m	920m 886F 850f 832m 782tF	525tF 441F	325m	280tF	231m
E_1	652m 610f	920m 880F 850f 837m 785tF	517tF 441F	289F	206tF	241m
F_1	650m 605f	910f 837tF 785tF	400F 357m	322m	178tF	288m
G_1	2438m 2417m	1065tF 1030tF	455m	321m	178tF	281m

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible; $A' = \text{As, P}$; $R' = \text{Me, H}$; $X = \text{Cl, Br}$
 δPH_2 , ωPH_2 et ρPH_2 sont respectivement localisées à 1140(m), 1105(tF) et 825 cm^{-1} (F).

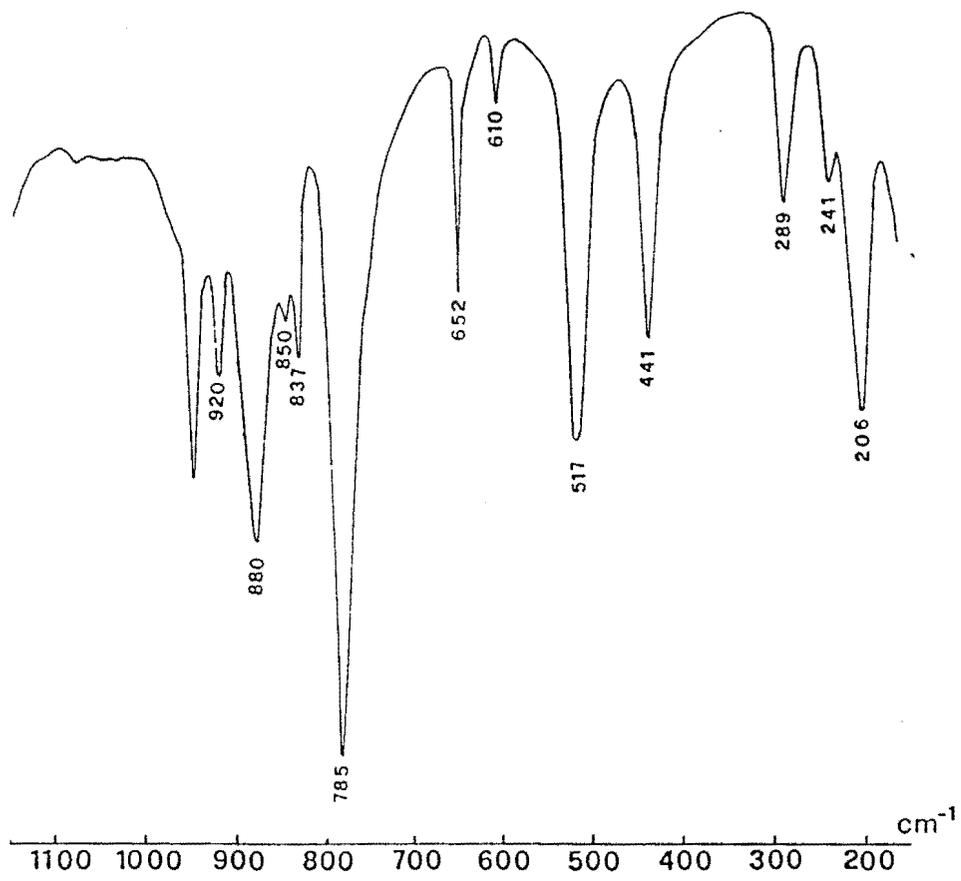
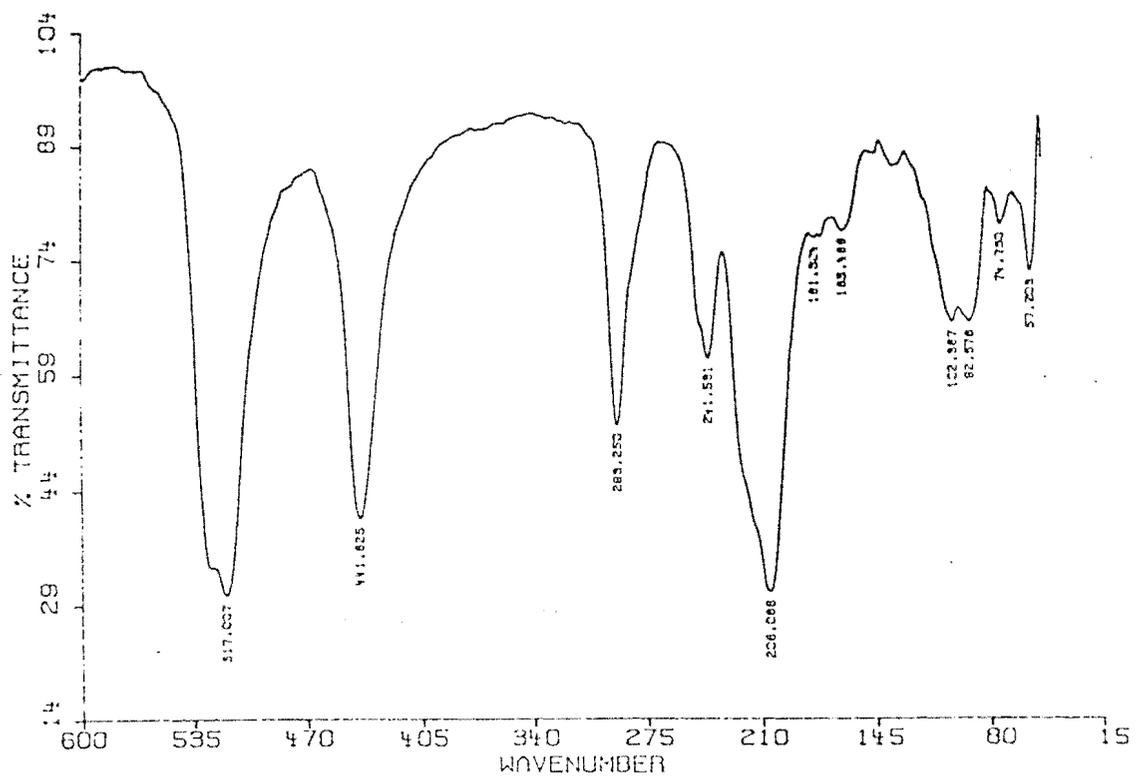


figure 2: Spectre infrarouge de 2Me₂AsO₂TMN.3ZnBr₂



**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) ($\text{H}_1\text{-M}_1$)**

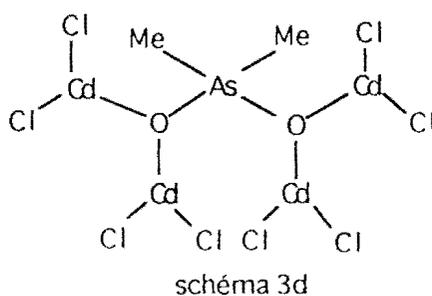
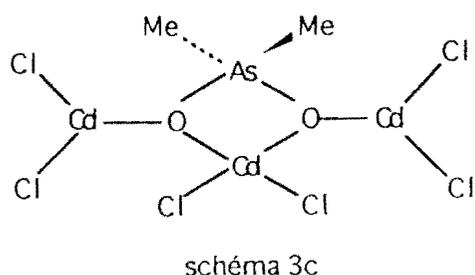
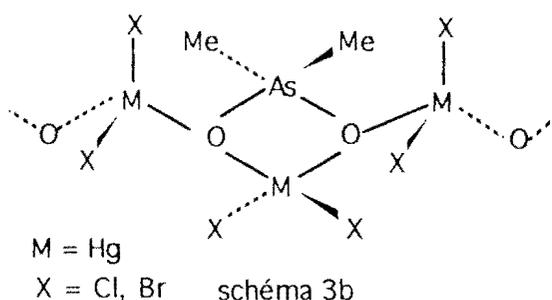
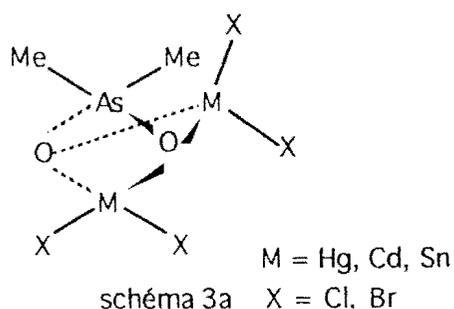
Les données i.r. sont regroupées sur le tableau III et le spectre de $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN} \cdot 2\text{HgBr}_2$ (H_1) reporté sur la figure 3.

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 (H_1 , I_1 , J_1 et 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 (L_1 , M_1) nous proposons une structure discrète contenant un anion bi-unidentate et monochélatant avec deux molécules de CdCl_2 dont le cadmium a un environnement triangulaire et une molécule de CdCl_2 dont le cadmium a un environnement tétraédrique (schéma 3c). (On aurait pu faire participer les chlorures de la molécule de CdCl_2 du milieu afin d'avoir un environnement tétraédrique).

Pour le complexe 1-4 (N_1) nous proposons une structure discrète avec un anion tétradentate (schéma 3d) avec un environnement triangulaire autour du cadmium.



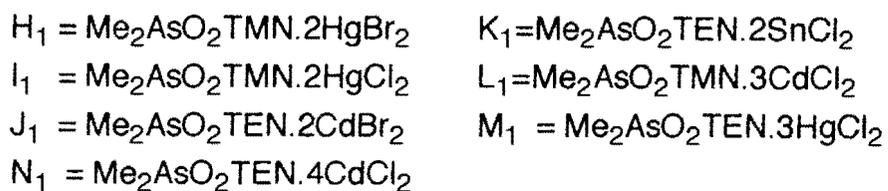


Tableau III: Données infrarouge des complexes H_1 - M_1

Attributions	νAsO_2	νAsC_2	δAsO_2	δAsC_2 ρAsO_2	νMX_2	νMO
H_1	920f 885m 815m 790F	640m 605f	405tF	316tF	235F	213m
I_1	920m 890m 832m 790F	645m 605f	462m 401tF	316F	356F	258m
J_1	908m 867f 842F	645f 606f	420F 400F	317m	180F	235m
K_1	915m 832F 820F	650m 602f	487F 437F	350f	315F	250f
L_1	920f 900f 840tf 788tf	650m 605f	419F 406F 365m	331f	201tF	291f
M_1	920f 890m 830m	645m 609f	470f 428f	285f	345F	258f
N_1	910f 870m 842F	650m 605f	450f 420F	370f	220F	232f

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

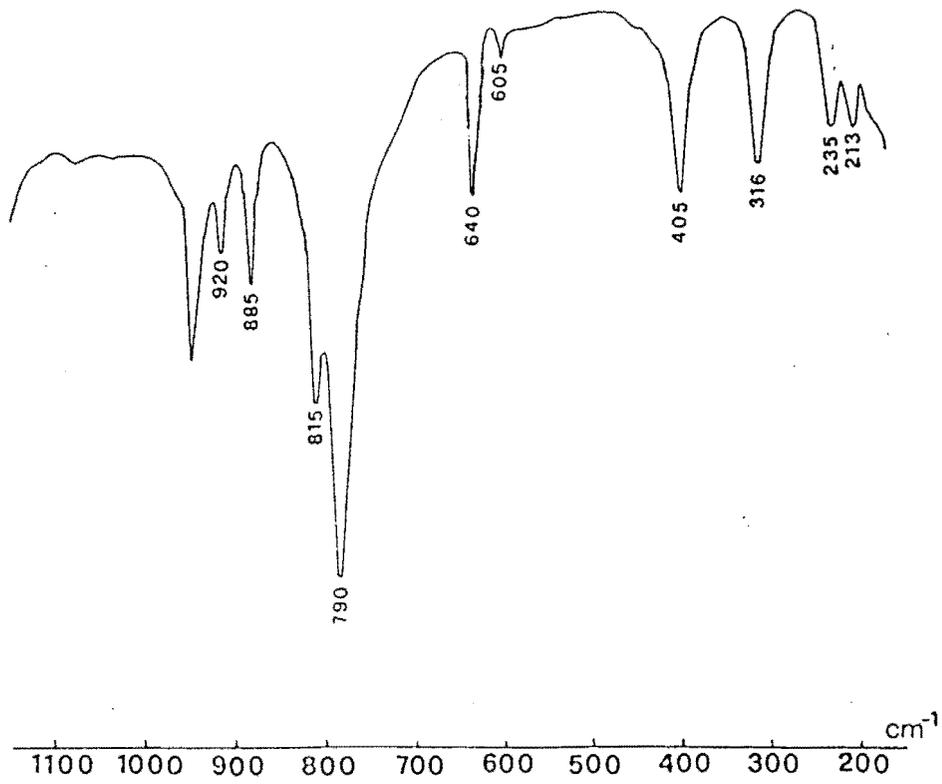
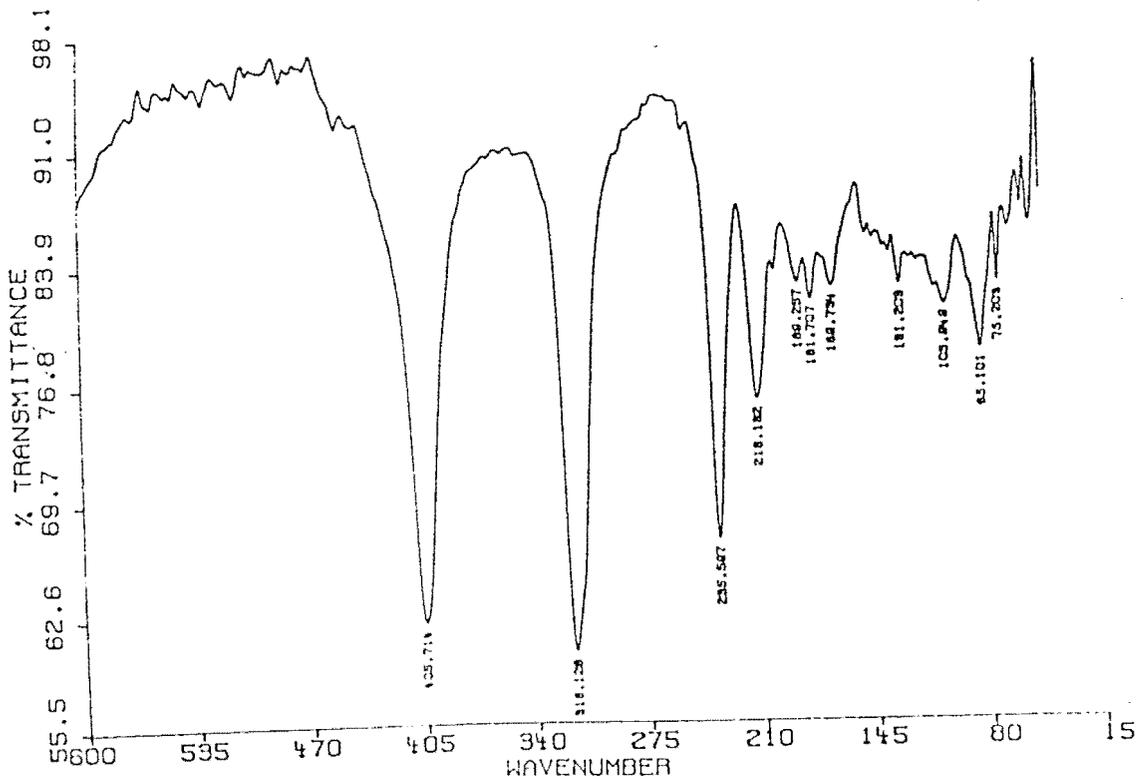


figure 3: Spectre infrarouge de $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{TMN} \cdot 2\text{HgBr}_2$



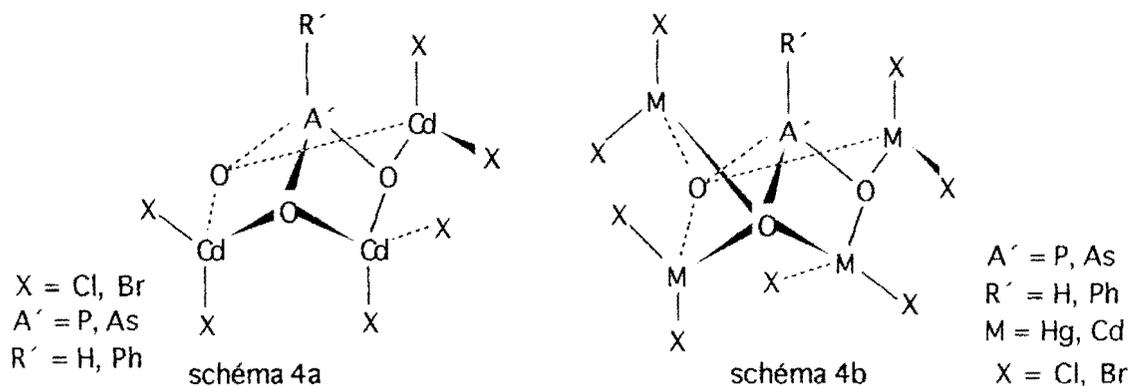
**I-4°/ $R'A'O_3NR_4 \cdot nMX_2$ ($R' = H, Ph$; $A' = P, As$; $R = Et, Me$; $n = 3, 4$;
 $M = Hg, Cd$; $X = Cl, Br$) (O_1 - V_1)**

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.

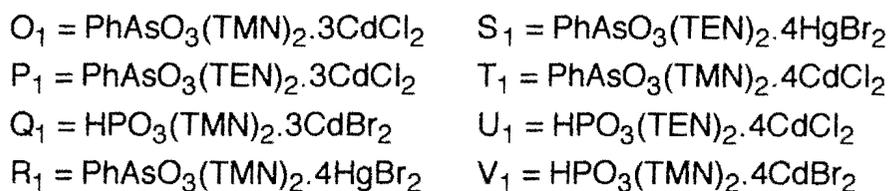


Tableau IV: Données infrarouge des complexes O₁- V₁

Attributions	$\nu A'O_3$	$\nu A'R'$	$\delta A'O_3$	νMX_2	νMO
O ₁	865tF 805ep 790F	690F	416m 393m 350f	202tF	248f
P ₁	870m 838m 781F	690F	429F 393m 356m	251tF	297f
Q ₁	1070F 1050f 1030m	2415f	587F 512m 455f	152F	268m
R ₁	839F 825F 785tF	690F	411f 362f 346m 320m	187F	227f
S ₁	870f 830m 790F	695m	421m 374F 339f 310m	191tF	220f
T ₁	865F 810m 790m	690m	416m 393m 350m	202F	278f
U ₁	1068tF 1040m	2400f	610F 520m	220tF	258m
V ₁	1075F 1055F 1030m	2415f	590m 510f 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 HPO³⁻ = νPH et δPH apparaissent respectivement aux environs de 2400 cm⁻¹ et 1010 cm⁻¹

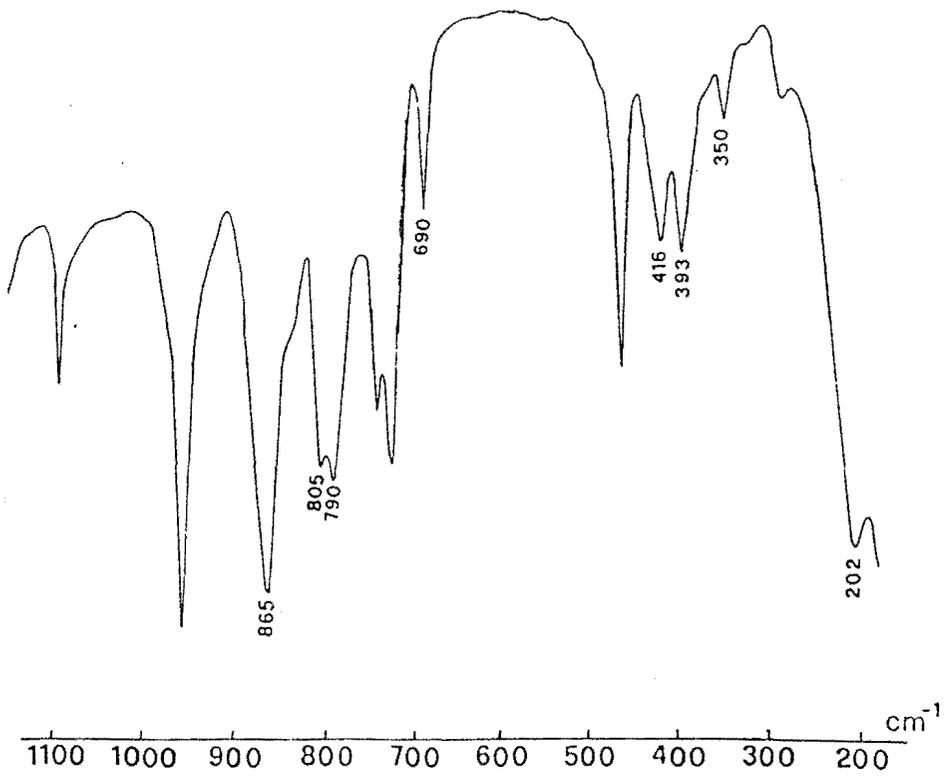
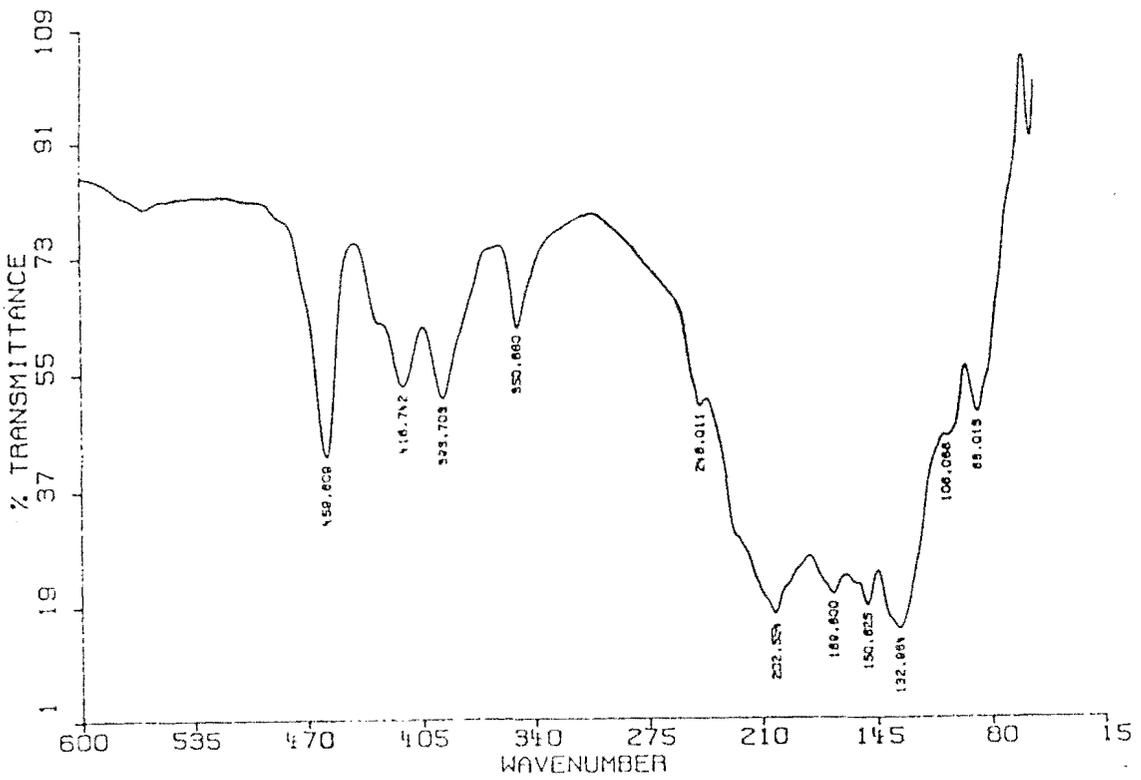


Figure 4a: Spectre infrarouge de $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{CdCl}_2$



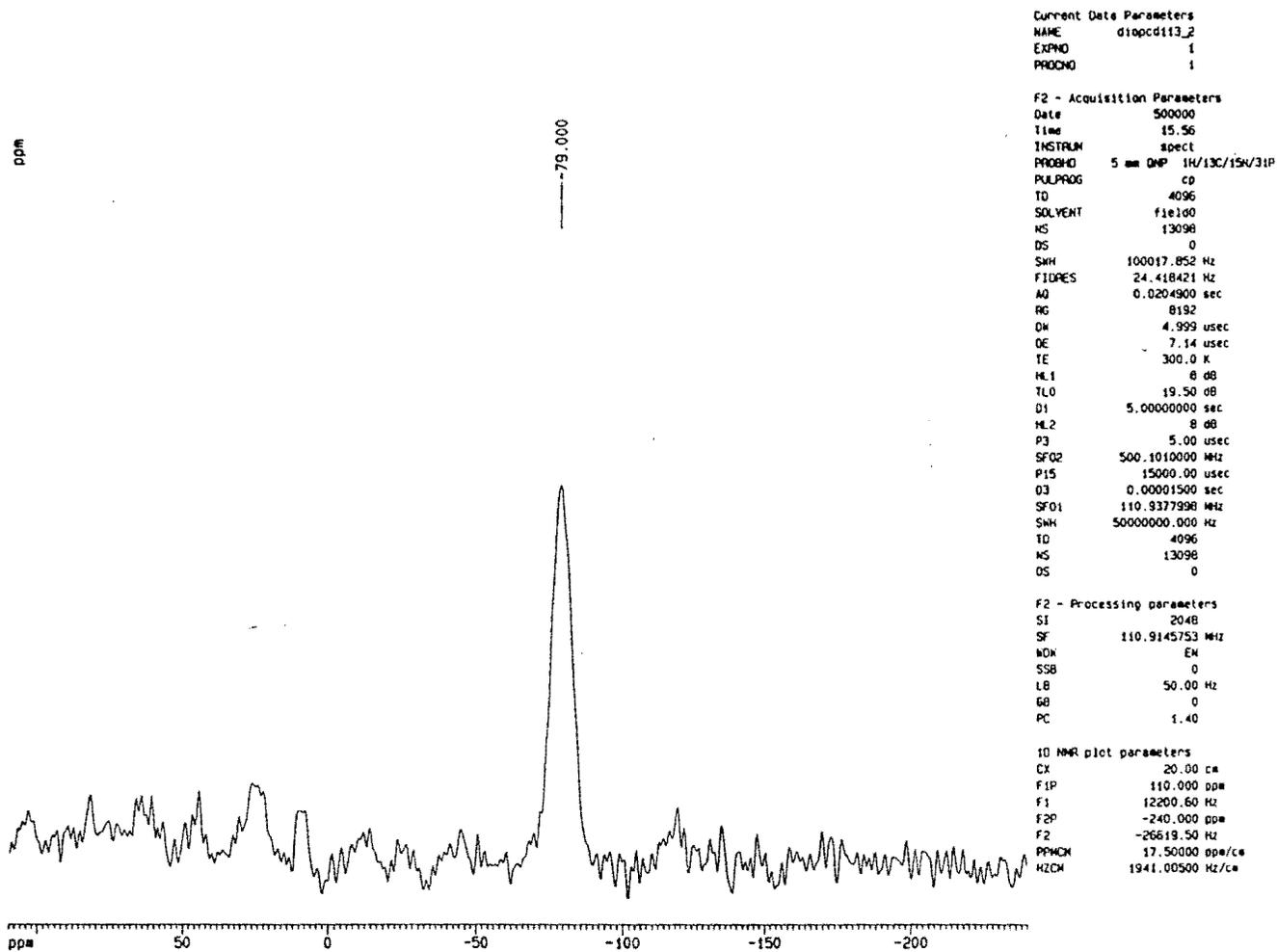


figure 4b: Spectre RMN ^{113}Cd à l'état solide de $(\text{TMN})_2\text{HPO}_3 \cdot 3\text{CdBr}_2$

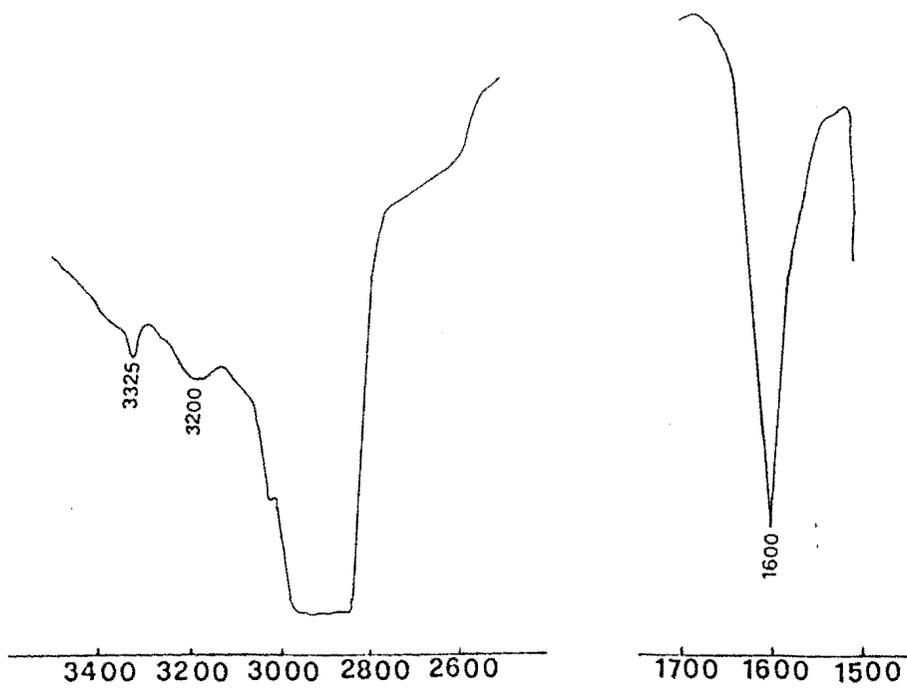
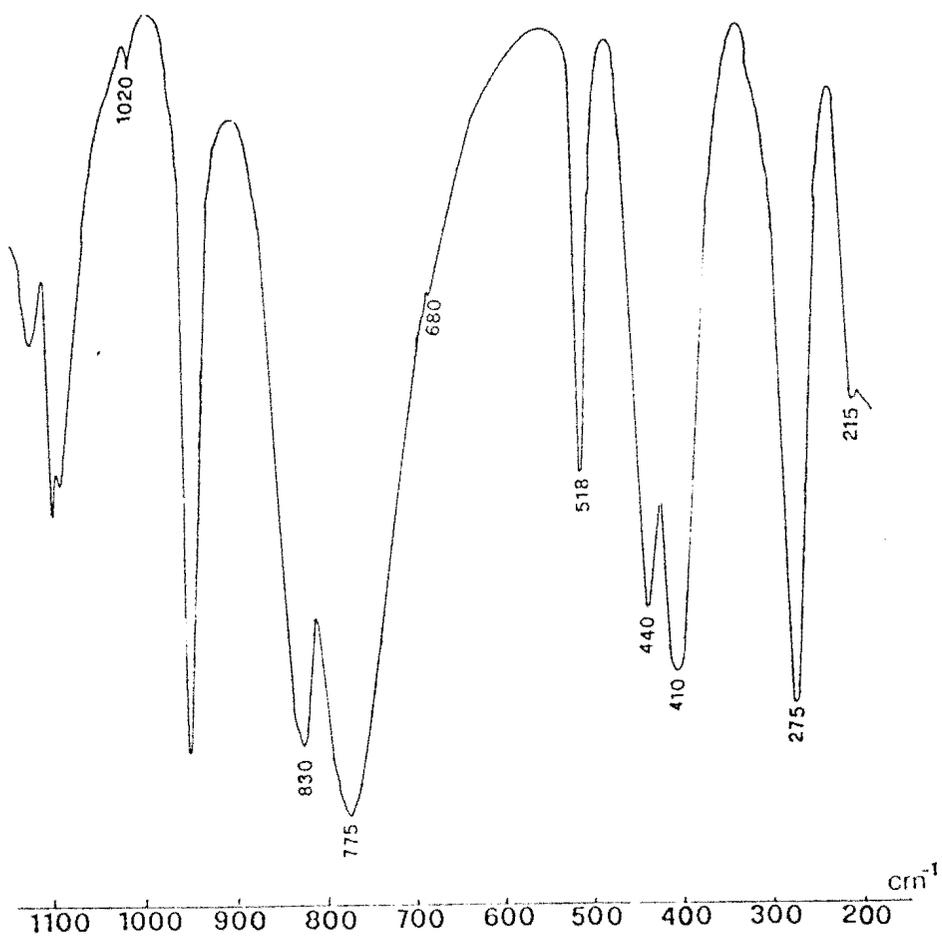


figure 5: Spectre infrarouge de $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{TMN})_2 \cdot 2\text{ZnCl}_2$



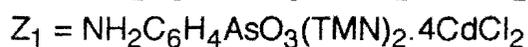
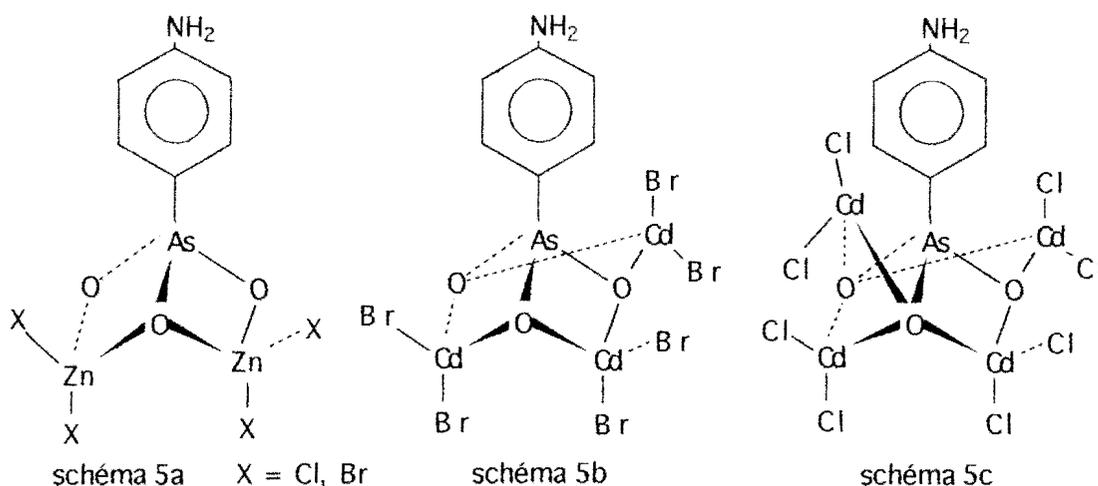


Tableau V: Données Infrarouge des complexes W_1 - Z_1

Attributions	νNH_2	δNH_2	ωNH_2	ρNH_2	νAsO_3	νAsC	δAsO_3	νMX_2	νMO
W_1	3325f 3200f	1600F	1020f	518F	830tF 775tF	680ep	440F 410tF	275tF	215ep
X_1	3330f 3200f	1600F	1020f	509F	825F 775tF	670f	435F 402tF	203tF	225ep
Y_1	3300f 3240f	1600F	1030f	515F	870F 830tF 776tF	670f	453m 424F	150tF	275m
Z_1	3300f 3240f	1600m	1040f	517m	870F 830tF 767F	670f	425F	201tF	250ep

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



I-6⁷/ $\text{IO}_3\text{TEN} \cdot n\text{HgCl}_2$ (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 ν_3 et de ν_4 sur les spectres infrarouge et Raman de ces complexes indique que l'anion IO_3^- est de symétrie C_s ou C_1 . νHgO présente à 225 cm^{-1} sur

les spectres i.r. des complexes 1-1 et 1-2 confirme la liaison entre le ligande et HgCl_2 . ν_{HgCl_2} est localisée à 350 cm^{-1} sur les deux spectres des complexes.

La multiplicité des bandes dues à ν_3 et ν_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.

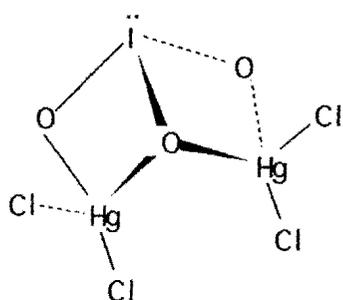


schéma 6a

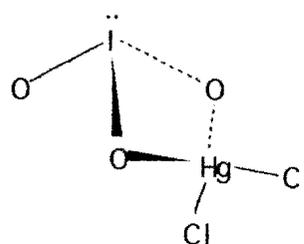


schéma 6b

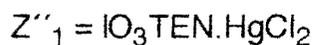


Tableau VI: Données infrarouge des complexes Z'_1 - Z''_1

Attributions	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_{MX_2}	ν_{HgO}
Z'_1	760F (758F)	460F (472m)	730F (717F) 695F (692F) 670ep (665f)	435F (415m) 400m (396m) 300m (324m)	350tF	225m
Z''_1	760tF (756tF)	460tF (467f)	740F (716F) 695F (690F) 670ep(664ep)	432F (412m) 400m (393ep) 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

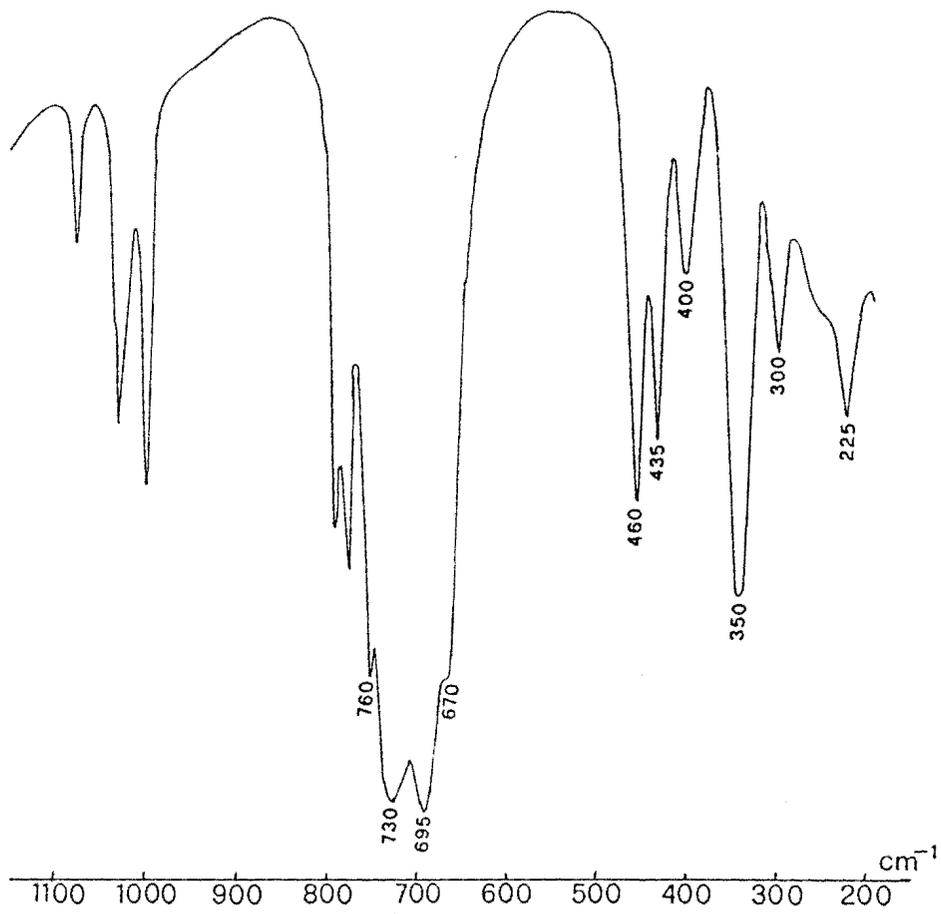


figure 6a: Spectre infrarouge de $\text{IO}_3\text{TEN}.2\text{HgCl}_2$

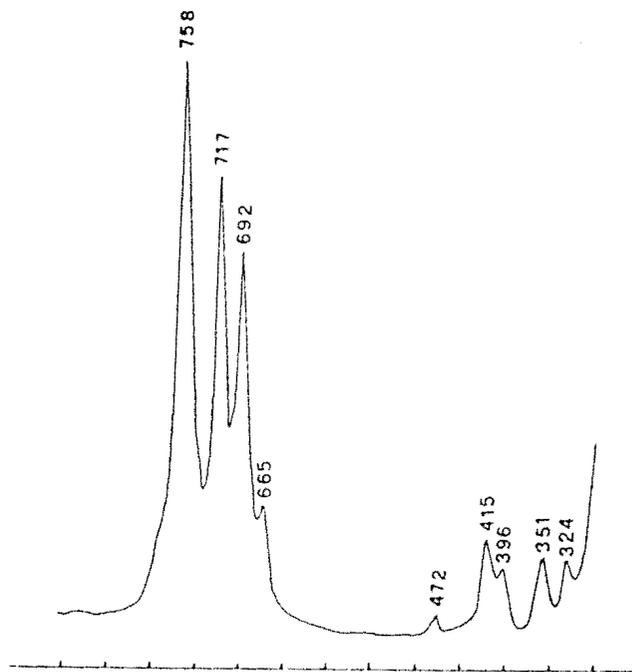


figure 6b: Spectre Raman de $\text{IO}_3\text{TEN}.2\text{HgCl}_2$

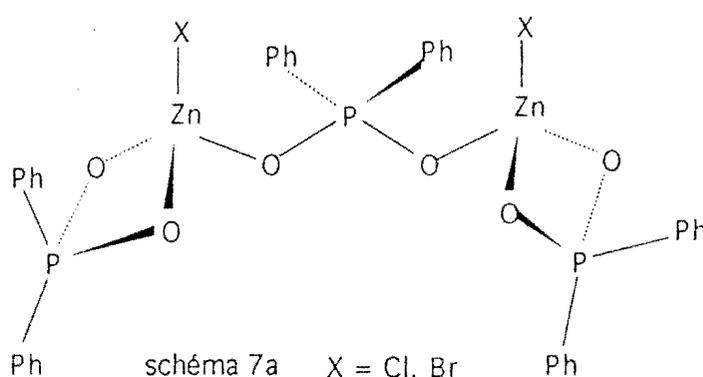
Ila°/ COMPLEXES DE SUBSTITUTION ADDITION

**IIa-1°/ NR₄(R'₂A'O₂)₃M.nMX₂ (R = Me, Et; R' = Me, Ph; A' = P, As;
n = 1, 2, 3; M = Zn, Mn; X = Cl, Br) (A₂-E₂)**

Les données infrarouge de ces composés sont regroupées sur le tableau VII et le spectre i.r. de TEN(Ph₂PO₂)₃Zn.ZnBr₂ (B₂) reporté sur la figure 7.

Notons la similitude spectrale entre les complexes chloré (A₂) et bromé (B₂) de l'ion diphénylphosphinate d'une part et les complexes cacodylate du mercure d'autre part. La présence de ν_{MO} est due à la liaison métal-ligande.

Les complexes A₂ et B₂ peuvent être considérés comme deux molécules de Ph₂PO₂ZnX qui se partagent un ion diphénylphosphinate. La structure proposée est discrète dans le cas des complexes A₂ et B₂ avec un anion bi-unidentate et deux anions monochélatants, l'environnement autour du Zn étant tétraédrique (schéma 7a).



Pour le complexe C₂ 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 D₂ et E₂ peuvent être considérés comme deux molécules de [Me₂AsO₂MnX] qui viennent se fixer au complexe TMNMe₂AsO₂.2MnX₂ (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).

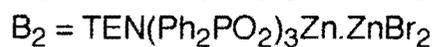
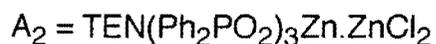


Tableau VII: Données infrarouge des complexes A₂- E₂

Attributions	$\nu\text{A}'\text{C}_2$	$\nu\text{A}'\text{O}_2$	$\delta\text{A}'\text{O}_2$	$\delta\text{A}'\text{C}_2$	$\rho\text{A}'\text{O}_2$ δAsC_2	νMX_2	νMO
A ₂	765F 703tF	1210tF 1160m 1130tF 1050tF	555tF 540F	301m	390m	310F	245f
B ₂	761F 701tF	1205tF 1170f 1160f 1130tF 1050tF	548F 535F	301F	387F	215F	231ep
C ₂	650F 612f	919F 902F 870m 840tF 785tF	405tF 370f	302m	327m	218tF	243ep
D ₂	647F 603f	920m 902m 875m 845tF 795tF	407F 367m	308f	332m	227F	248f
E ₂	650m 608f	920f 865ep 840tF 760tF	404F 374m	301f	329	209F	243m

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

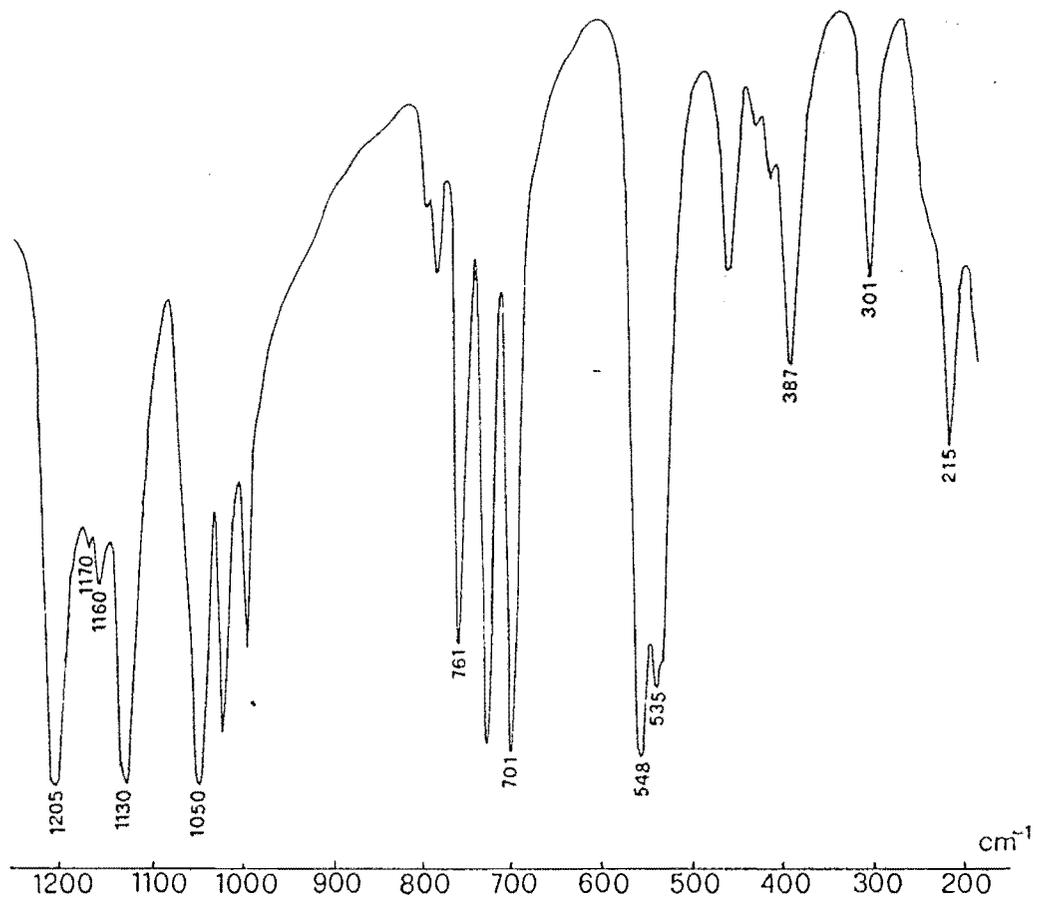
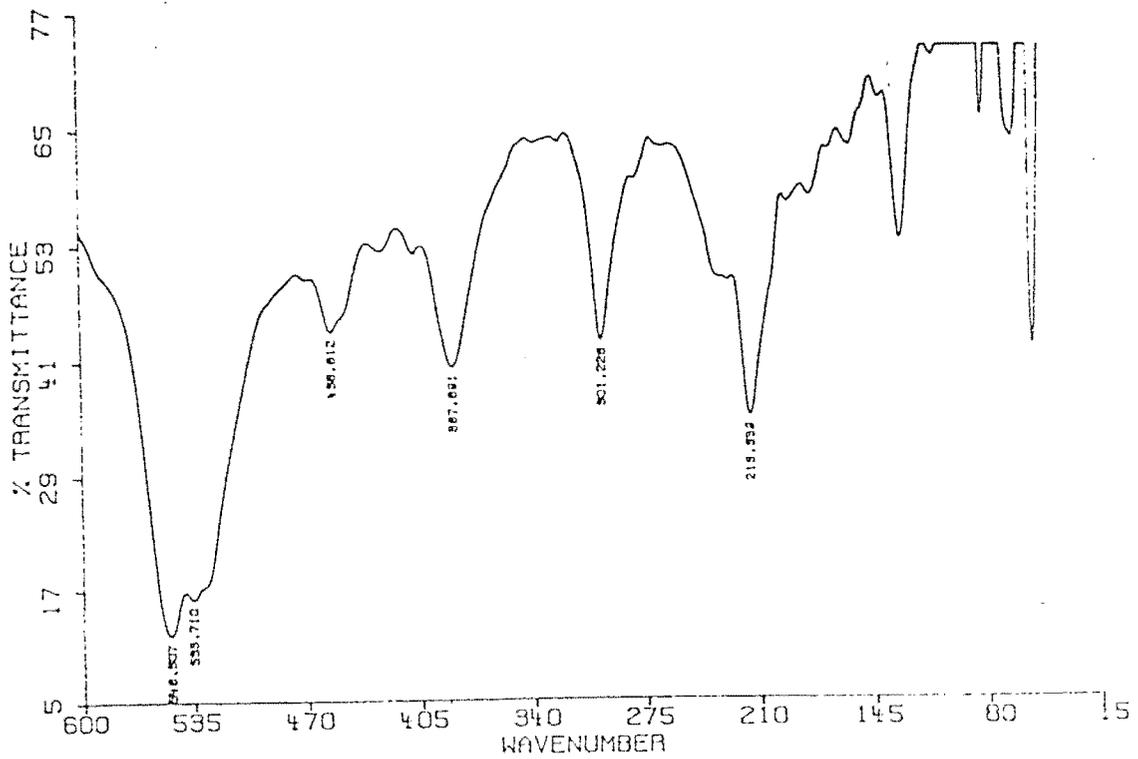
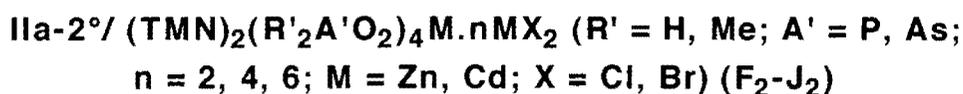
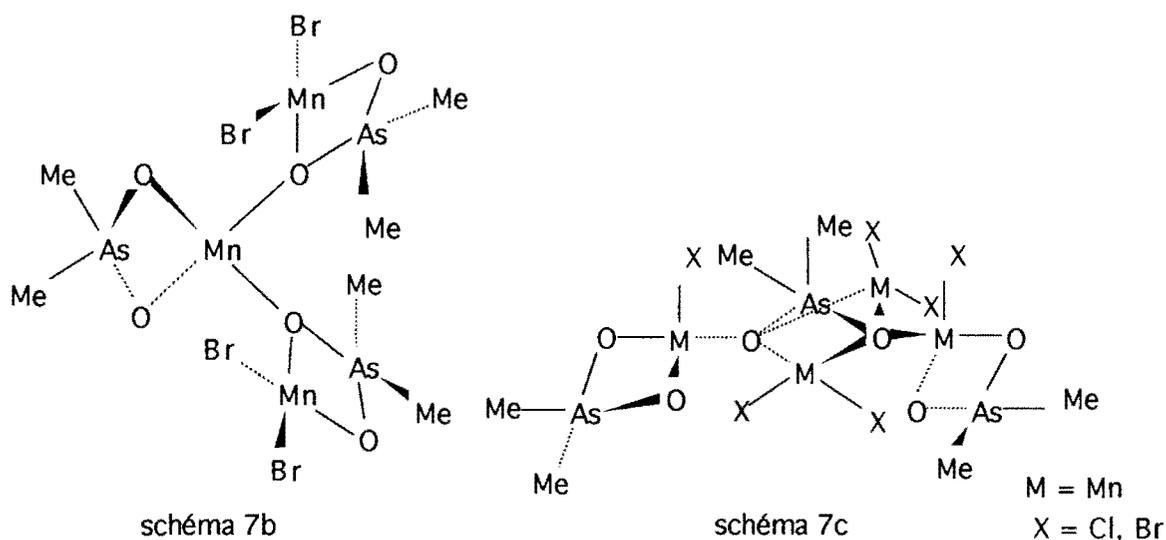


figure 7: Spectre infrarouge de $TEN(Ph_2PO_2)_3Zn.ZnBr_2$



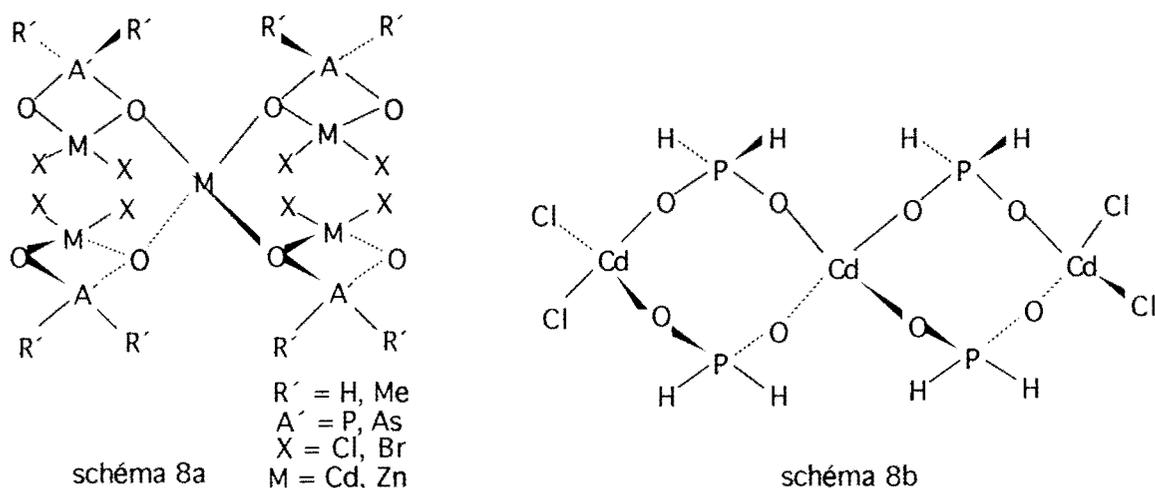


Les données infrarouge sont regroupées sur le tableau VIII et les spectres de F₂ et I₂ reportés respectivement sur les figures 8a et 8b.

Les complexes G₂, H₂ et I₂ peuvent être considérés comme une molécule de MX₄(TMN)₂ (27) dans laquelle les ions complexes [R'₂A'O₂MX₂]⁻ se sont substitués aux quatre halogénures. (Notons que contrairement à ce qu'on a l'habitude de voir ν ZnBr₂ dans le cas du complexe I₂ 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 F₂ 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.

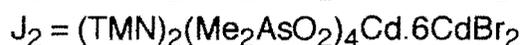
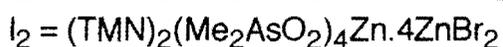
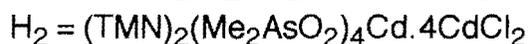
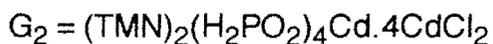
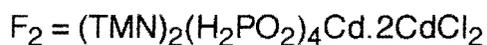


Tableau VIII: Données infrarouge des complexes F_2 - J_2

Attributions	νPH_2 νAsC_2	$\nu A'O_2$	$\delta A'O_2$	$\rho A'O_2$ δAsC_2	νMX_2	νMO
F_2	2420m 2400m	1115tF 1030tF	455m 329m	290m	209F	244ep
G_2	2380m 2340m	1120F 1025F	480m	290f	209F	244ep
H_2	645m 602f	915f 900f 870f 840F 790F	407tF 362F 328m	291m	208F	224ep
I_2	651m 610f	921m 882F 850f 835m 785tF	520tF 440F	292F	219F 207F	241m
J_2	650m 600f	920f 892ep 860ep 835F 775F	416tF 380F 323f	285f	177m	236f

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

Pour les complexes F_2 et G_2 δPH_2 , ωPO_2 et ρPH_2 apparaissent respectivement à 1140(m), 1080(tF) et 810(F) cm^{-1}

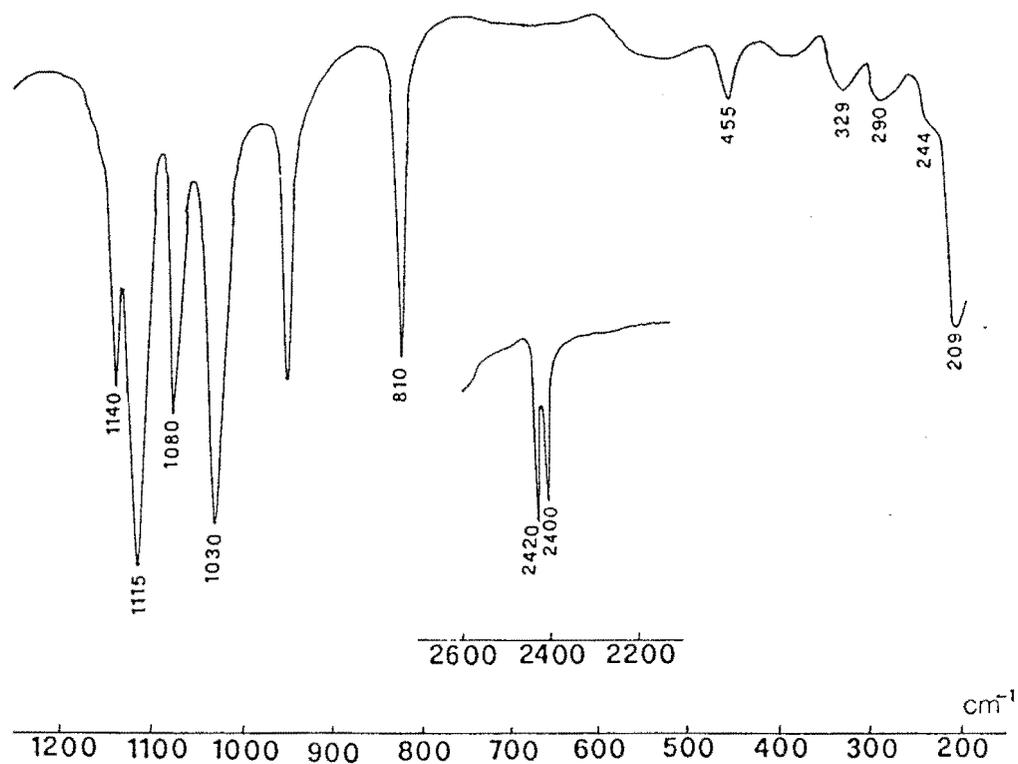
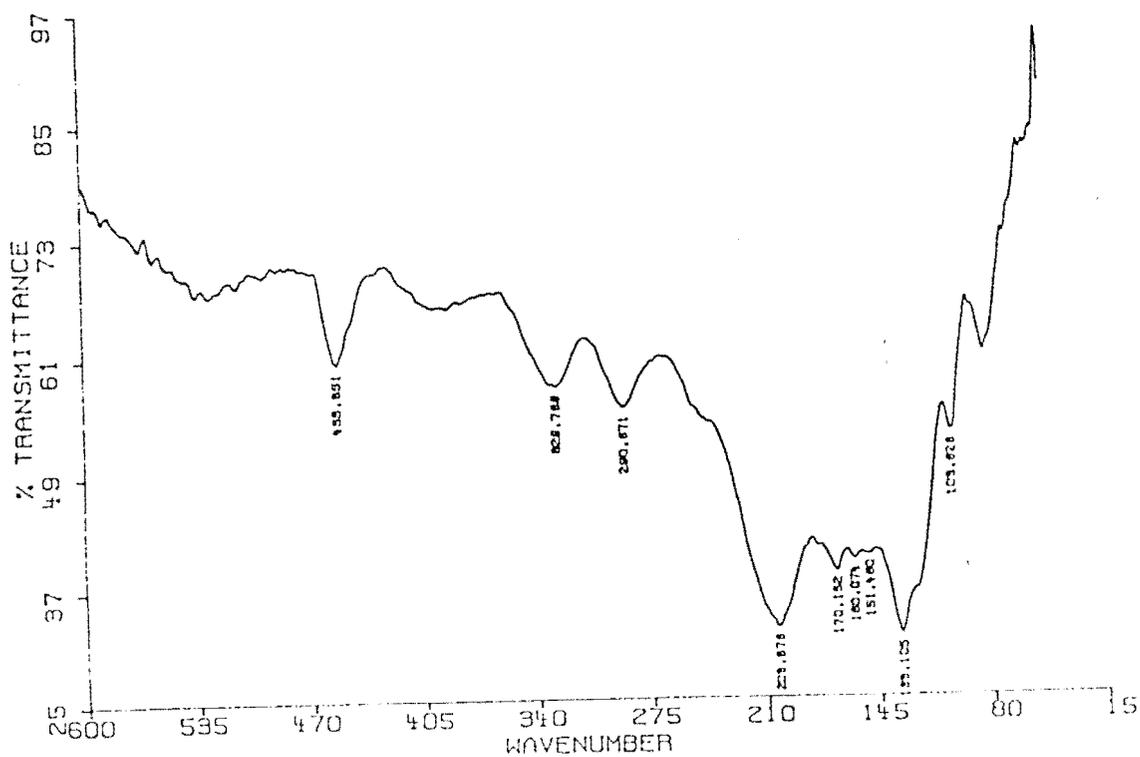


figure 8a: Spectre infrarouge de $(\text{TMN})_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_4\text{Cd} \cdot 2\text{CdCl}_2$



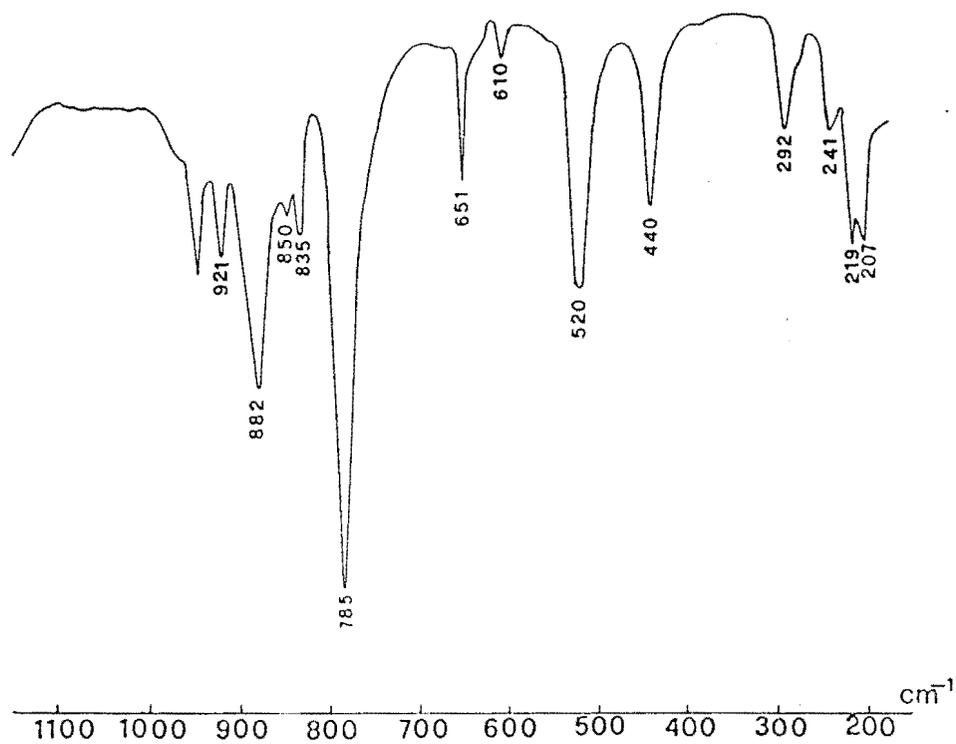
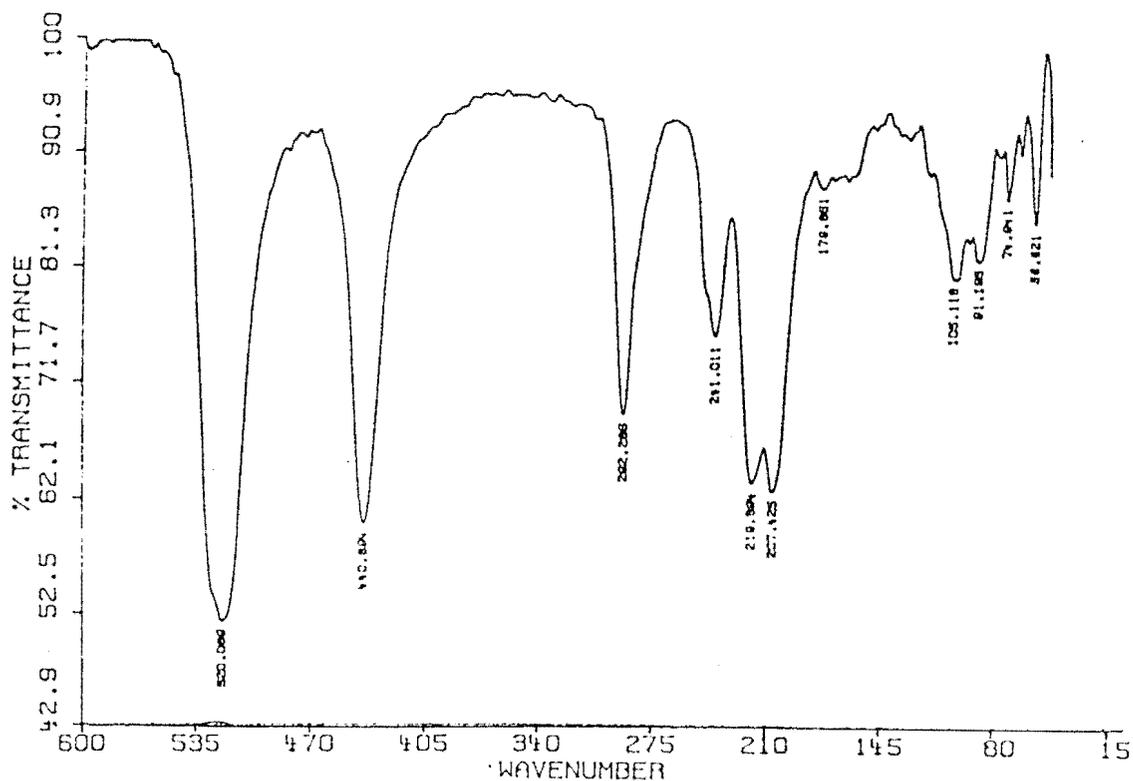
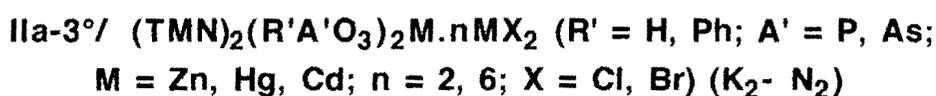
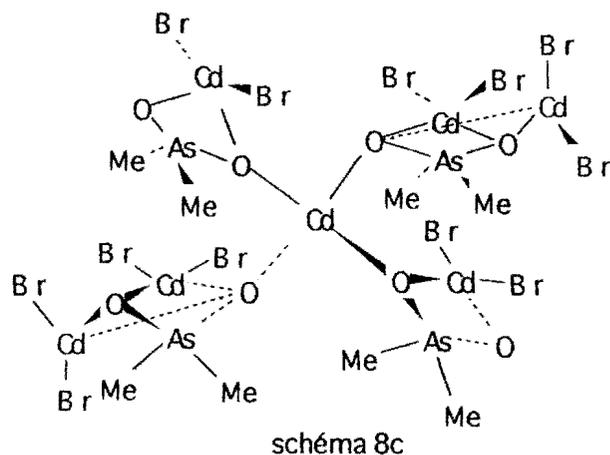


figure 8b: Spectre infrarouge de $(TMN)_2 (Me_2AsO_2)_4Zn \cdot 4ZnBr_2$

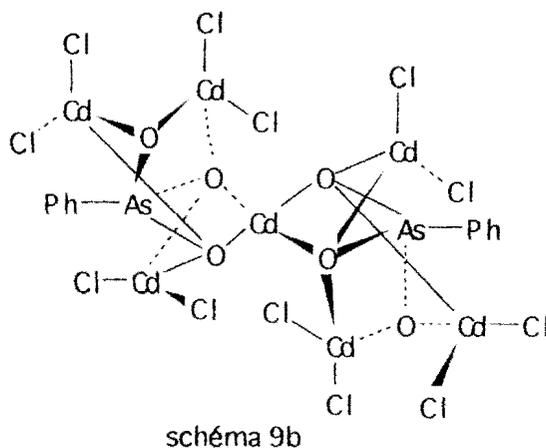
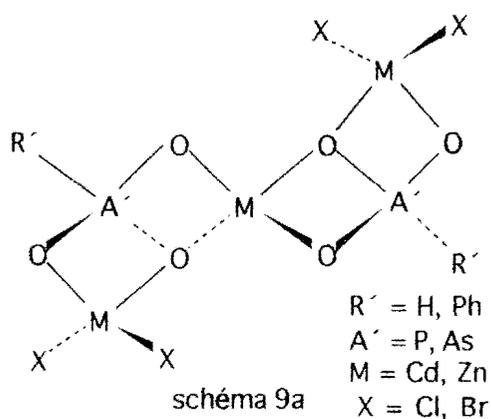




Les données infrarouge sont regroupées sur le tableau IX, le spectre de L₂ reporté sur la figure 9a. Notons la similitude spectrale entre les composés hypophosphito chloré (K₂) et bromé (L₂). νMO présente sur tous les spectres traduit la liaison métal-ligande.

La structure proposée dans le cas des complexes K₂, L₂ et M₂ est discrète avec un anion bichélatant, l'environnement autour du métal étant tétraédrique (schéma 9a).

Pour le complexe N₂ qui peut être considéré comme un des complexes précédents auquel ont été ajoutées quatre molécules de CdCl₂, la structure est discrète avec un anion tétrachélatant, l'environnement autour du cadmium est tétraédrique (schéma 9b).



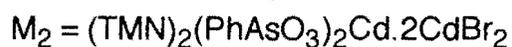
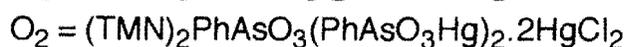


Tableau IX: Données Infrarouge des complexes K_2 - O_2

Attributions	ν_{PH} ν_{AsC}	δ_{PH} δ_{AsC}	$\nu_{\text{A}'\text{O}_3}$	$\delta_{\text{A}'\text{O}_3}$	ν_{MX_2}	ν_{MO}
K_2	2390F 2380F	1010m	1170tF 1120m 1060tF 1040F 990F	630f 580m 505m 460m 320f	275tF	225f
L_2	2390F 2380F	1010m	1170tF 1120m 1060F 1040F 990F	630f 580m 500m 456m 358f 313m	205tF	234ep
M_2	695m	306F	915f 875F 835F 772F	433F 399f 367f 358F 332F	178tF	271m
N_2	690m	302m	875F 835F 790F 772F	430m 416m 394m 350m 327m	201tF	287m
O_2	690F	307ep	870m 845tF 830tF 800F 770F	423m 372F 340m	276tF 262tF	250ep

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

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

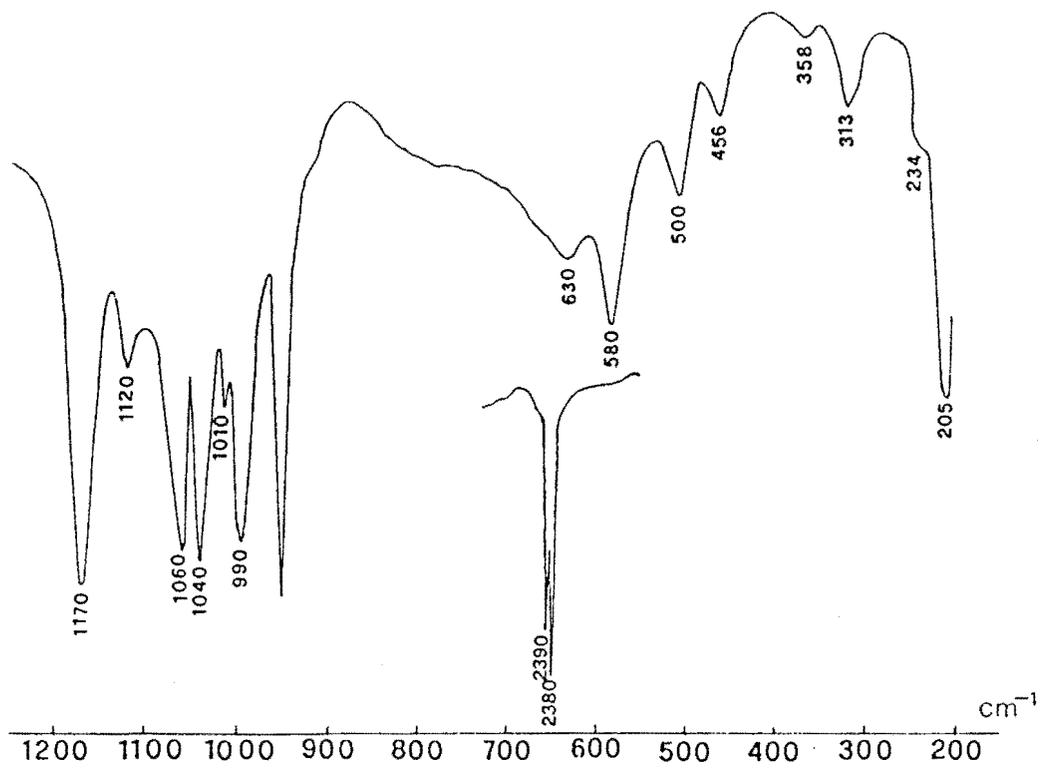
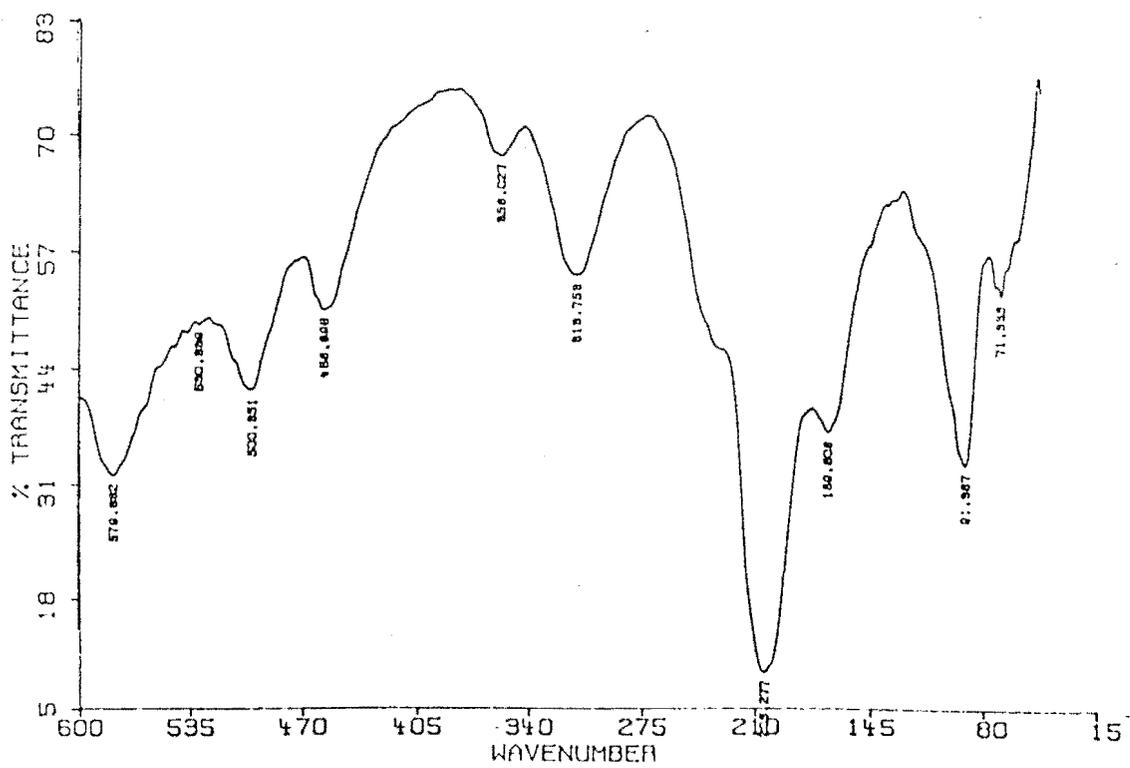


figure 9a: Spectre infrarouge de $(\text{TMN})_2(\text{HPO}_3)_2\text{Zn} \cdot 2\text{ZnBr}_2$



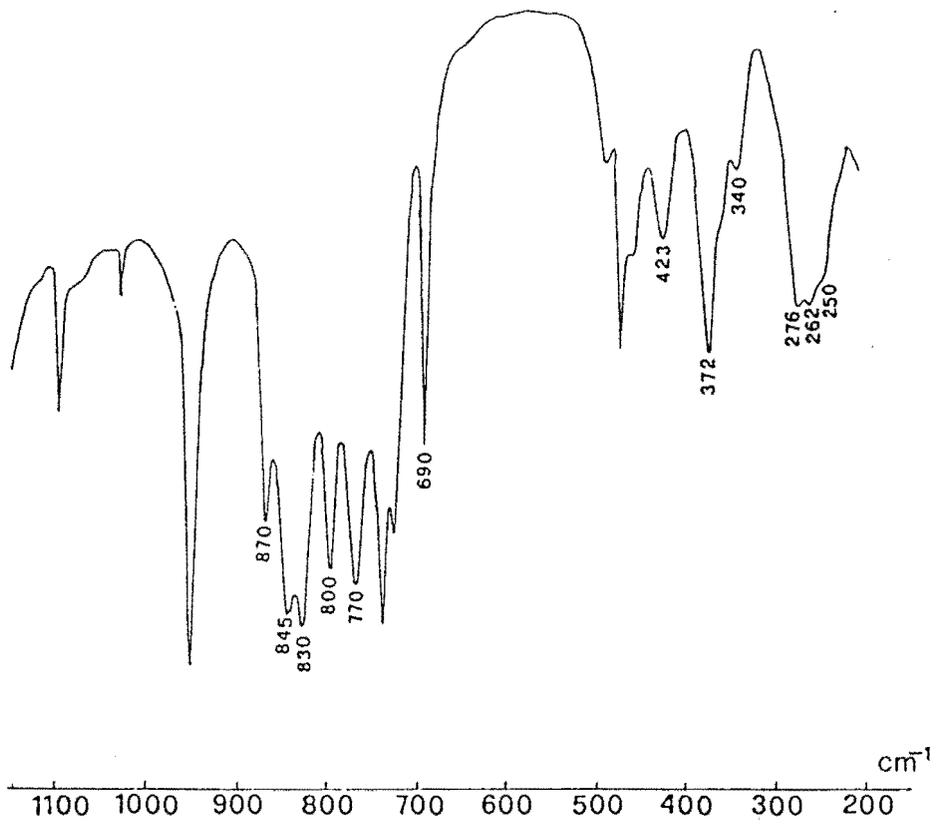
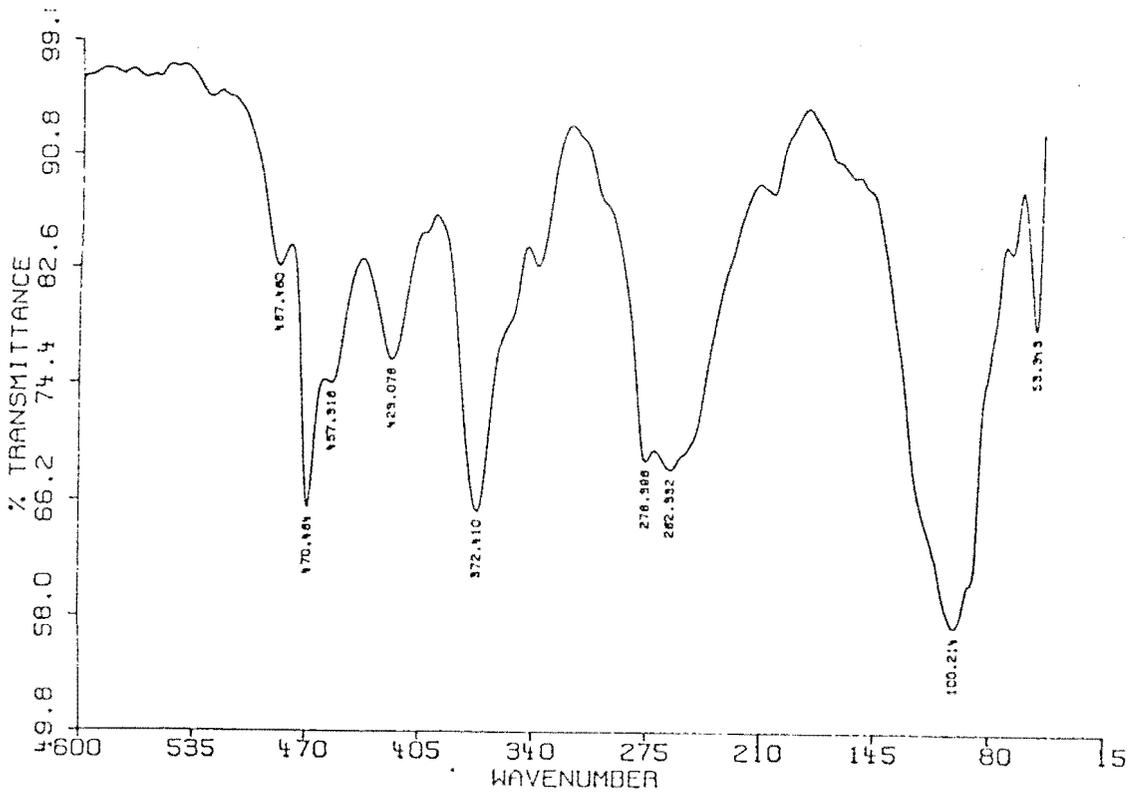


figure 9b: Spectre infrarouge de $(TMN)_2PhAsO_3(PhAsO_3Hg)_2 \cdot 2HgCl_2$



**IIa-4°/ (TMN)₂R'AsO₃(R'AsO₃M).2MX₂ (R' = Ph, NH₂C₆H₄;
M = Hg, Cd; X = Cl, Br) (O₂-P₂)**

Les données infrarouge du complexe O₂ sont regroupées sur le tableau IX et celles de P₂ sur le tableau Xa. Le spectre du complexe O₂ est reporté sur la figure 9b.

ν_{MO} apparaît à 250 cm⁻¹ sur le spectre de O₂ et à 228 cm⁻¹ sur celui de P₂.

ν_{HgCl_2} apparaît sous forme de deux bandes à 262 cm⁻¹ et 276 cm⁻¹ comme dans le cas du complexe (TMN)₂(Me₂AsO₂)₄Zn.4ZnBr₂.

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

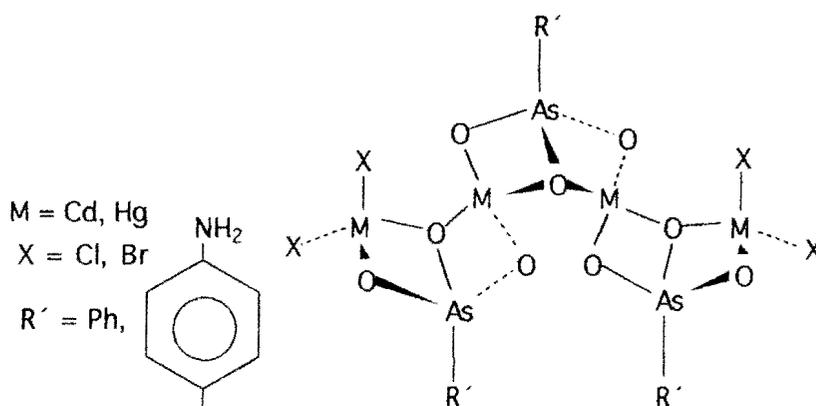


schéma 9c

**IIa-5°/ (R₄N)₂(NH₂C₆H₄AsO₃)₂M.nMX₂ (R = Me, Et; M = Zn, Hg, Cd;
X = Cl, Br; n = 1, 2, 3, 4) (Q₂-W₂)**

Les données infrarouge sont regroupées sur le tableau Xa et le spectre de T₂ reporté sur la figure 10a. Nous notons une similitude spectrale entre les complexes Q₂ et R₂.

Pour le complexe Q₂ la structure est dimère avec un anion monochélatant et unidentate; les métaux ont un environnement tétraédrique (schéma 10a).

La structure des complexes R₂ et S₂ est similaire à celle des complexes (TMN)₂(R'A'O₃)₂M.2MX₂ (schéma 9a).

Pour les complexes T₂ et U₂ la structure dérive de celle de Q₂ par addition de deux molécules de MX₂. L'anion est bichélatant et unidentate (schéma 10b).

La structure des complexes V₂ et W₂ est discrète avec un anion trichélatant et un métal à environnement tétraédrique (schéma 10c).

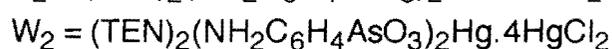
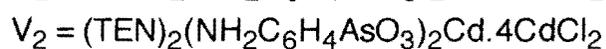
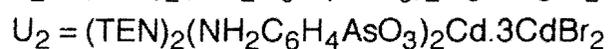
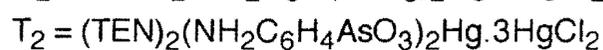
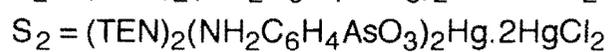
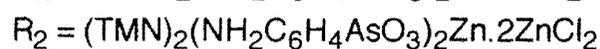
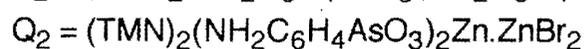
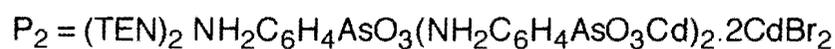
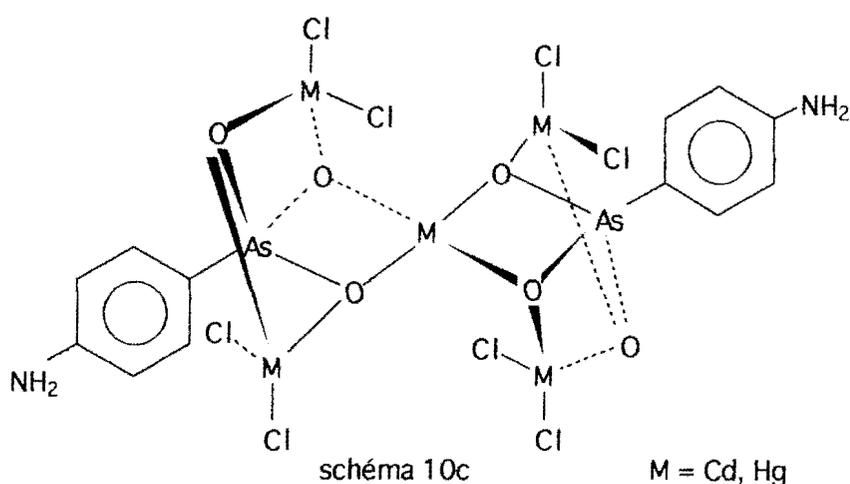


Tableau Xa: Données infrarouge des complexes P₂- W₂

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

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

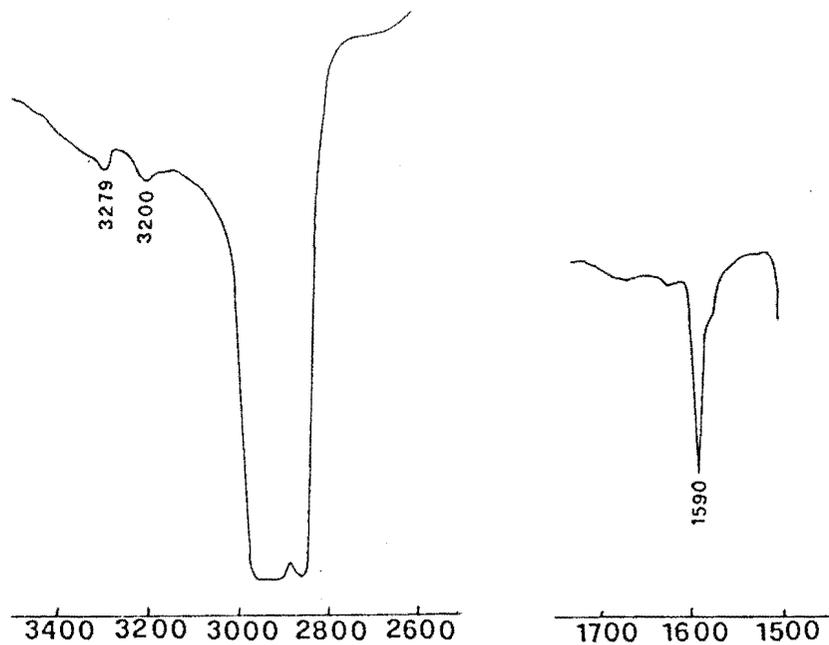
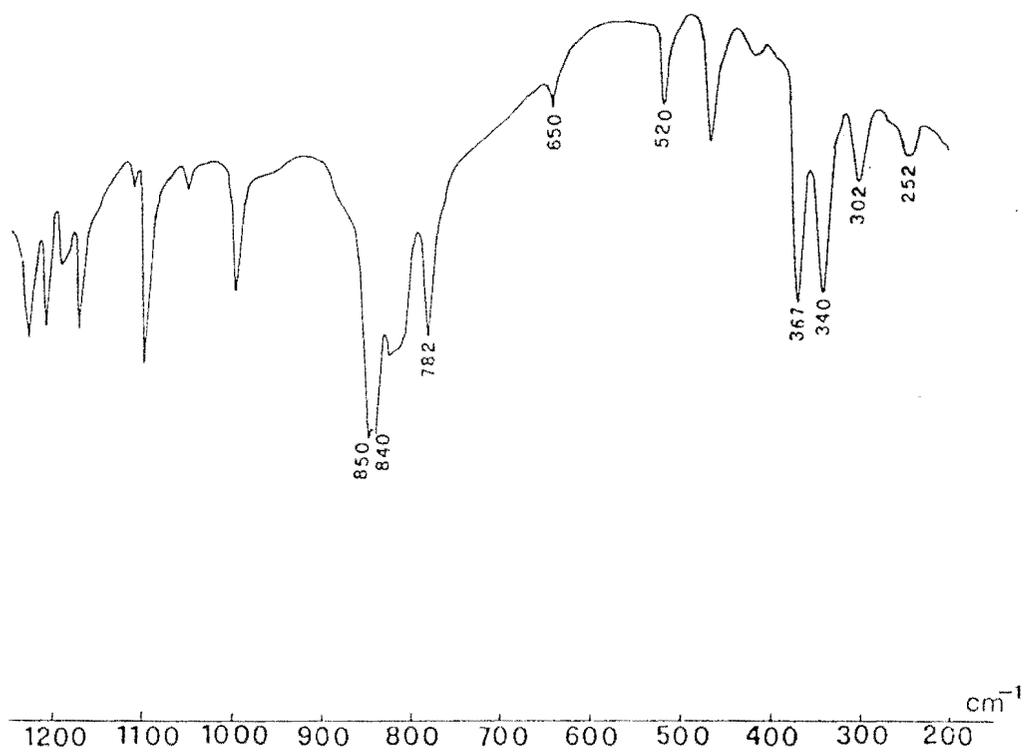
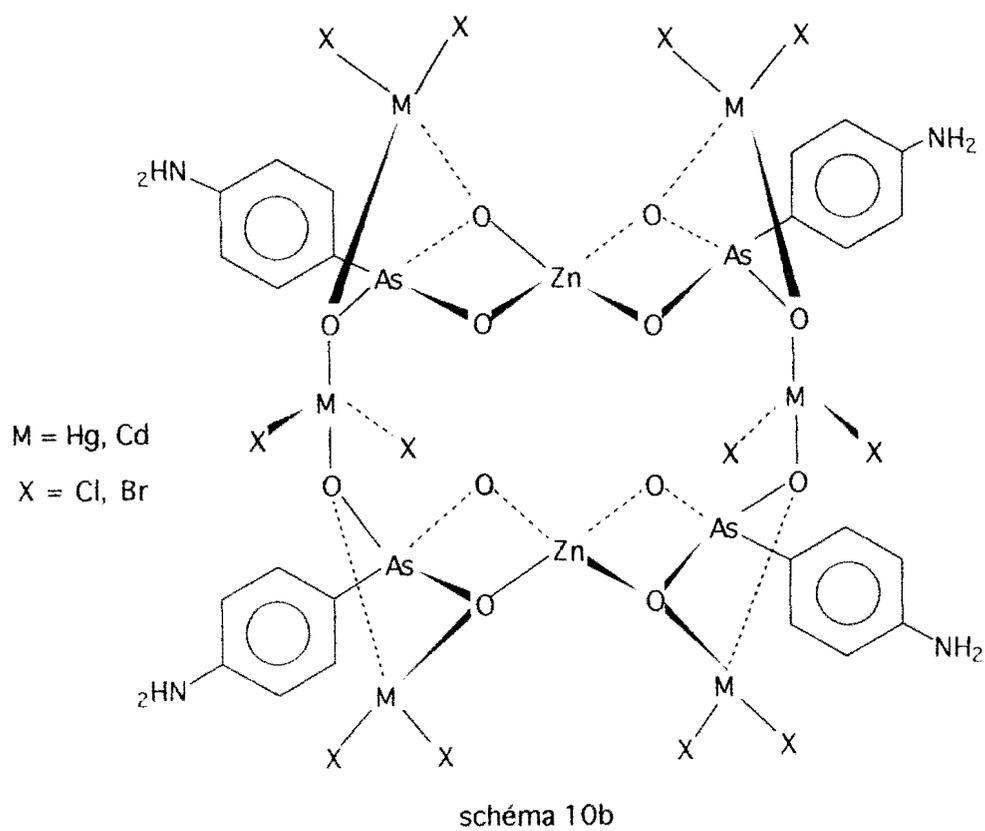
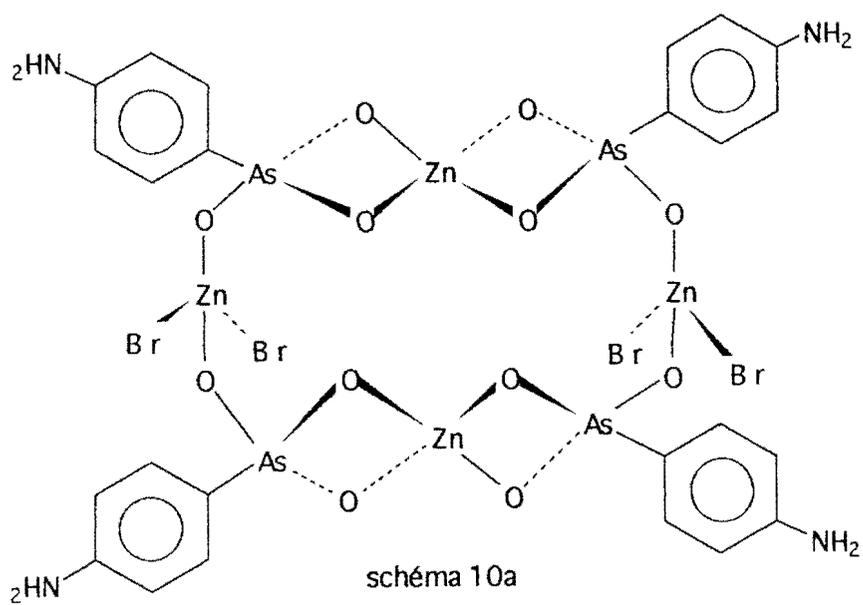


figure 10a: Spectre infrarouge de $(\text{TEN})_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_2\text{Hg}\cdot 3\text{HgCl}_2$





Ces complexes ont été obtenus par substitution totale des halogénures par les anions tels que Ph_2PO_2^- , 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 νMO traduit la liaison métal-ligande.

IIb-1 (Ph_2PO_2)₂Hg (A'_2)

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

Données infrarouge: 750cm^{-1} (m), 701cm^{-1} (m) νPC_2 ; 1170cm^{-1} (m), 1130 (F), 1060 (F), 1075 (ep) νPO_2 ; 570cm^{-1} (F) 540cm^{-1} (F) δPO_2 ; 237cm^{-1} (F) νHgO .

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

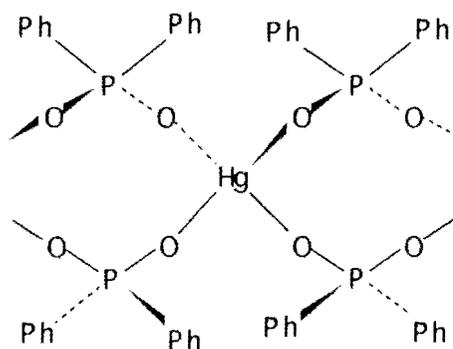


schéma 10d

IIb-2 RAsO_3M ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{M} = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Zn}$) ($B'_2 - D'_2$)

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).

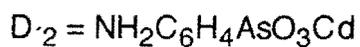
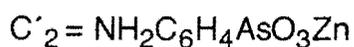
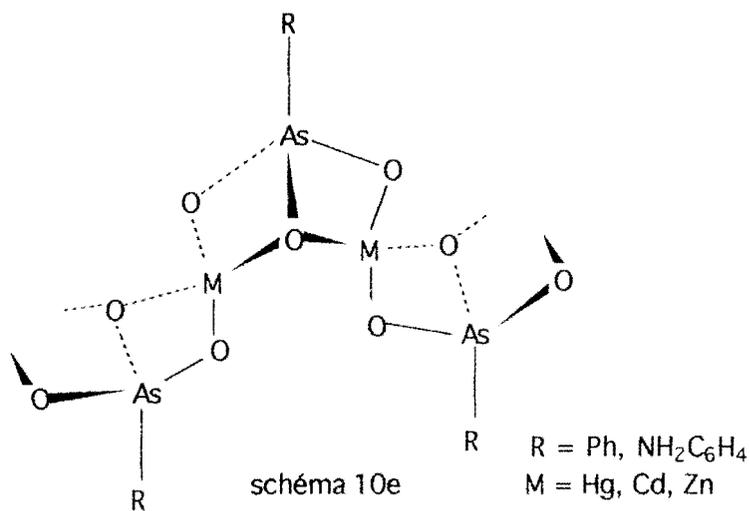


Tableau Xb: Données infrarouge des complexes B'_2 - D'_2

	νNH_2	δNH_2	ωNH_2	ρNH_2	νAsO_3	νAsC	δAsO_3	νMO
B'_2					840ep 815tF	701tF	415m 395F	260m
C'_2	3320m 3200m	1600tF	1015f	516F	824F 775tF	640f	400tF	230f
D'_2	3300m 3240	1600tF	1025f	516F	870F 830tF 770tF	645f	430tF	290m

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



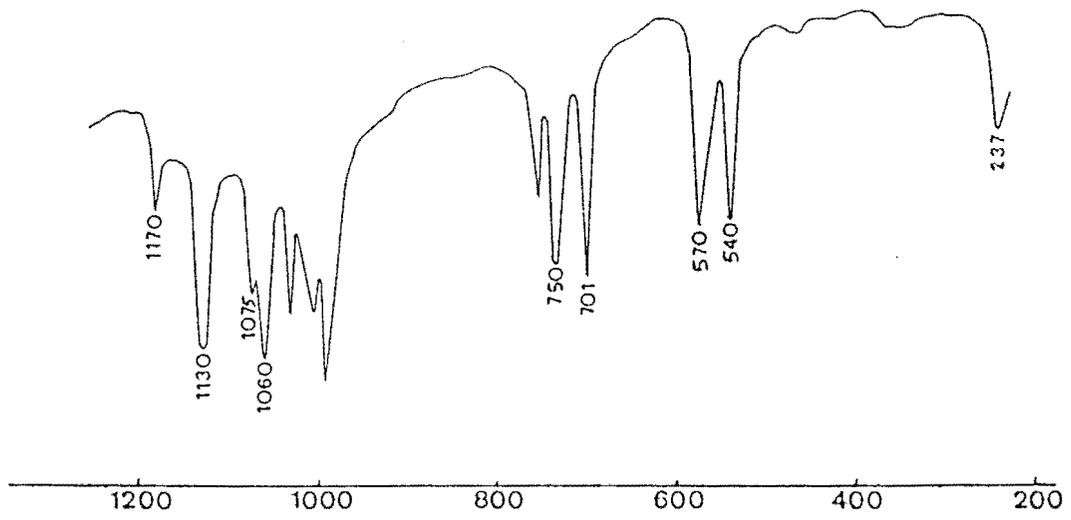
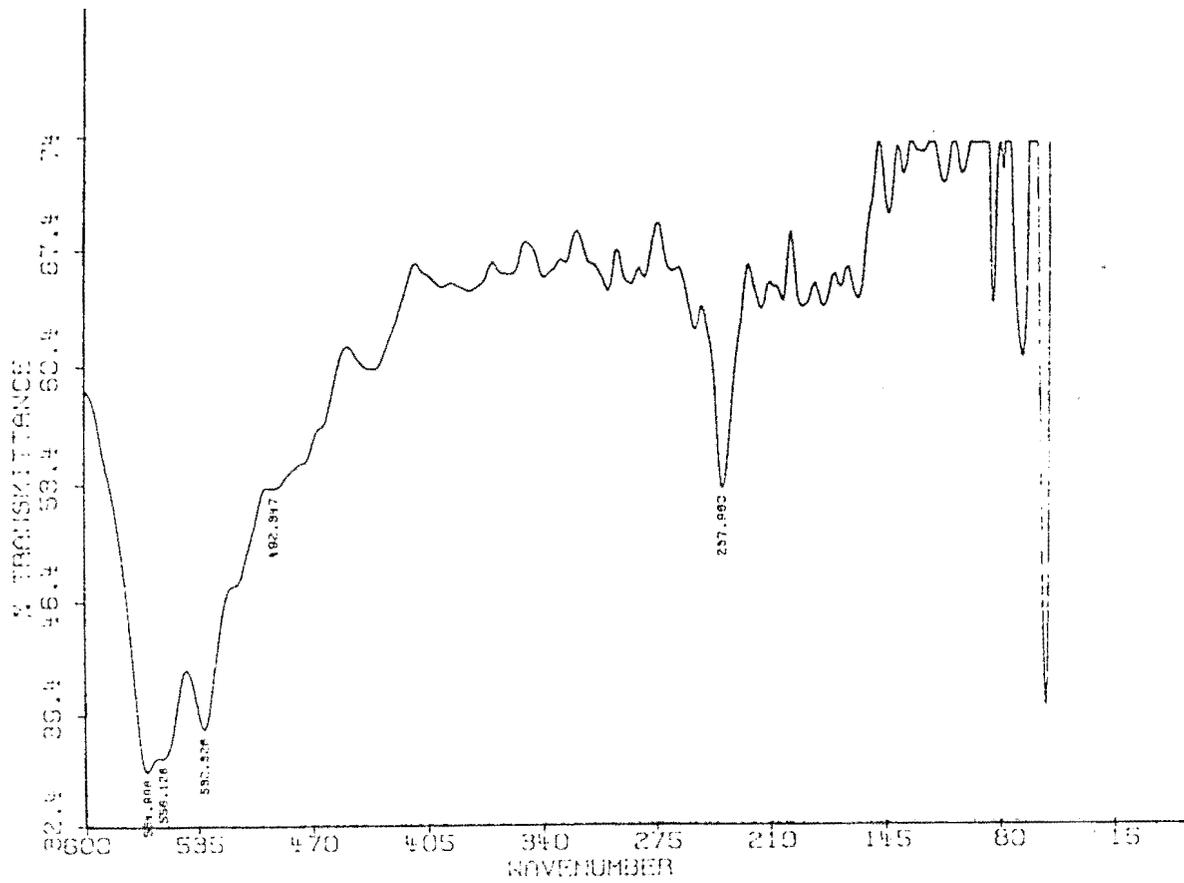


figure 10b: Spectre infrarouge de $(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2\text{Hg}$



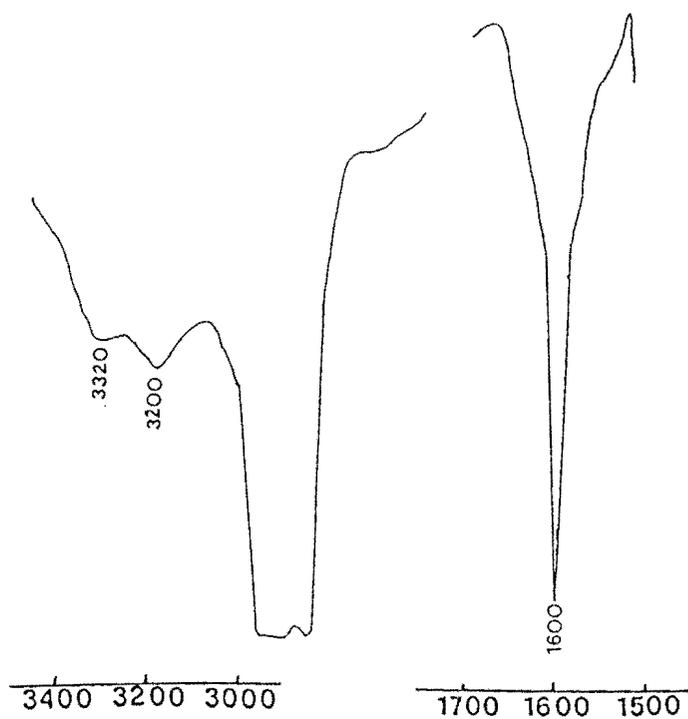
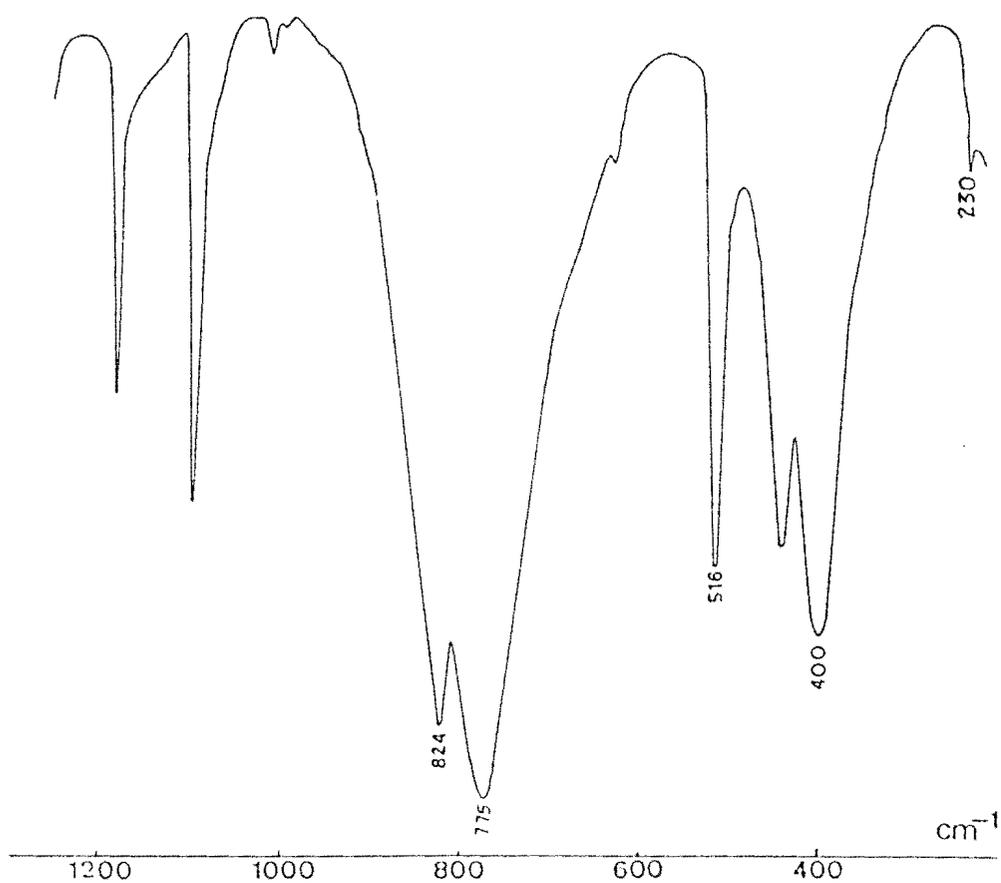


figure 10c: Spectre infrarouge de $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_2\text{Zn}$



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 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 (P_2 , S_2 - 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 SnMe_2F_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 H_2PO_2^- , Ph_2PO_2^- , $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$, PhAsO_3^{2-} , 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 G_3 et E_3 sont respectivement représentés sur les figures (11a, 11b).

La présence de νSnO 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 νSnC_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 B_3 sous forme d'une raie intense à 600 cm^{-1} et sur celui de E_3 sous forme d'une raie intense à 603 cm^{-1}) est une indication suffisante pour conclure à un groupement SnC_2 linéaire et centrosymétrique (34- 40).

Les valeurs élevées de l'éclatement quadripolaire dans le cas de A_3 , B_3 , E_3 , D_3 et G_3 indiquent une transcoordination octaédrique des groupements SnR_2 comme dans le cas de SnMe_2F_2 ($\Delta E = 4,38\text{mms}^{-1}$) (86).

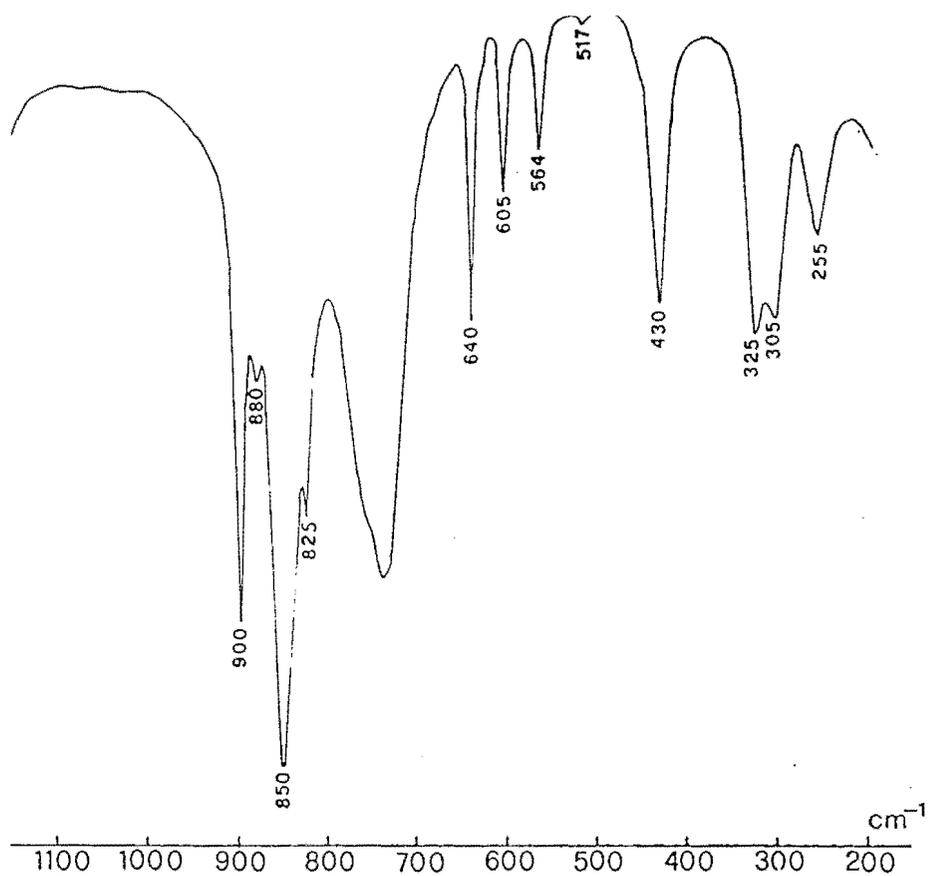


figure 11a: Spectre infrarouge de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnMe}_2$

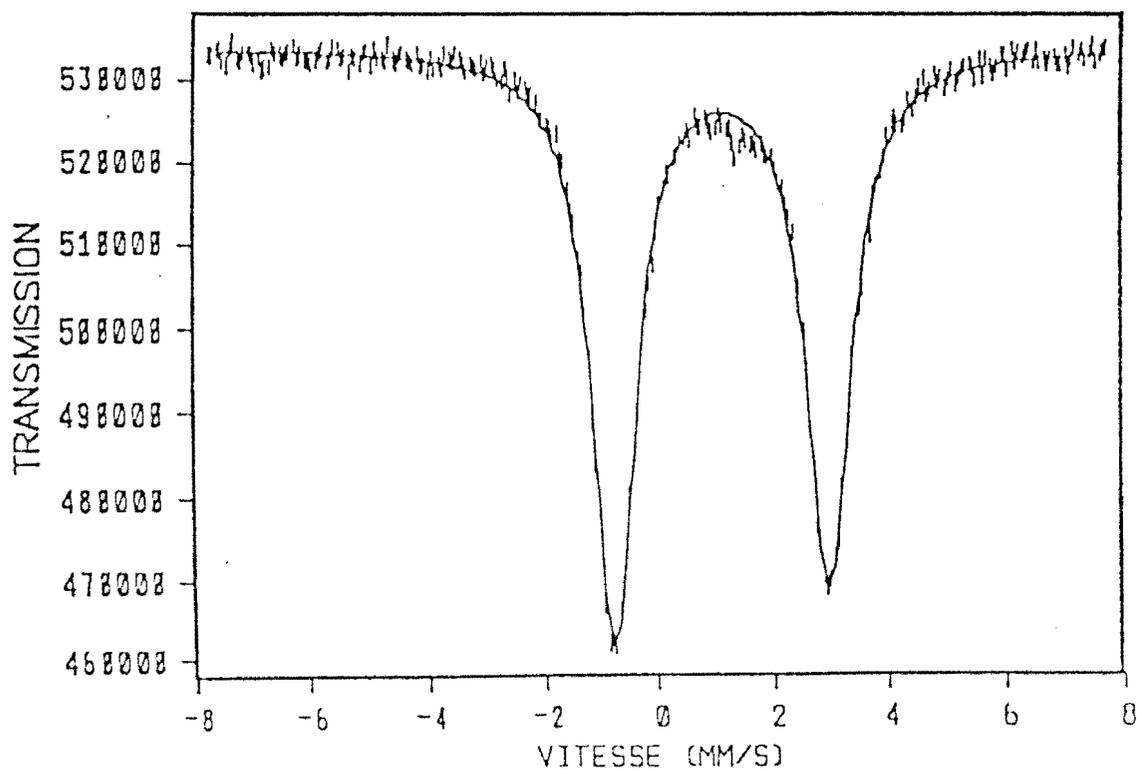
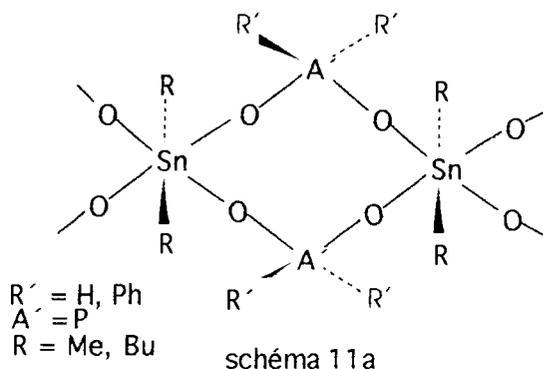


figure 11b: Spectre Mössbauer de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnMe}_2$

Pour les composés C₃ et F₃ les valeurs de l'éclatement quadripolaire ($\Delta E > 4\text{mms}^{-1}$) supérieures à celle de SnPh₂Cl₂ ($\Delta E = 2,82\text{ mms}^{-1}$) qui a une structure tétraédrique (86a, 87, 88) indiquent une transcoordination octaédrique des groupements SnPh₂.

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons pour les composés (A₃- G₃), une structure de type chaîne infinie avec un anion bi-unidentate pontant et un groupement SnC₂ linéaire similaire avec celle proposée par CHIVERS et coll. pour SnMe₂(H₂PO₂)₂ (15, 86a) (schéma 11a).

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



III-2°/ Me₂AsO₂SnR₂Cl (H₃, I₃)

Les données infrarouge et Mössbauer de H₃ et I₃ sont respectivement reportées sur les tableaux XIa et XIb. Les spectres i.r. et Mössbauer de H₃ et le spectre Raman de I₃ sont représentés respectivement sur les figures 11c, 11d et 11e.

L'apparition de ν_{SnC_2} à 517 cm^{-1} sur le spectre i. r. de H₃ et à 606 cm^{-1} sous forme d'une bande faible sur le spectre i. r. de I₃ (cette vibration apparait sous forme d'une raie intense à 606 cm^{-1} sur le spectre Raman) montre que le groupement SnC₂ 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 Me₂AsO₂SnBu₂Cl ($\Delta E = 3,33\text{ mms}^{-1}$) est similaire à celle de SnBu₂Cl₂ ($\Delta E = 3,40\text{ mms}^{-1}$) qui a une structure polymérique avec une transcoordination non symétrique des groupements SnBu₂ et des distances courtes et longues des liaisons SnCl (89).

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

groupements SnR₂, le chlore et l'anion servant de ponts avec des distances courtes et longues des liaisons SnCl et SnO. (schéma 11b).

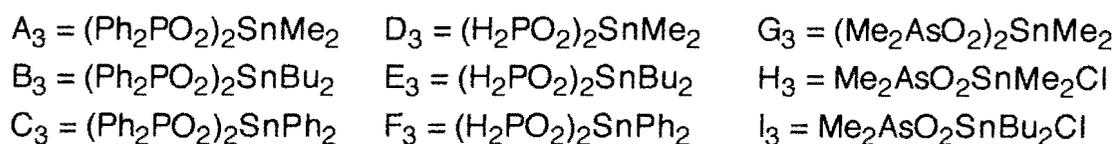


Tableau XIa: Données infrarouge des dérivés A₃- I₃

Attributions	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃	E ₃	F ₃	G ₃	H ₃	I ₃
vA'R' ₂	763m 619F	750F 634m	750F 620f	2400tF 2330m	2376 2302	2380F 2330m	640F 605m	650m 605m	650m 605m
vA'O ₂	1146tF 1131tF 1047tF	1142tF 1050F	1145tF 1130tF 1060tF 1050tF	1150tF 1130ep 1050tF	1152tF 1060tF	1145tF 1060tF	900F 880f 850tF 825f	883tF 837F	870tF 800tF
δPH ₂ ωPH ₂ ρPH ₂				1150tF 1085tF 805tF	1152tF 1080tF 810tF	1145tF 1080tF 810tF			
δA'O ₂	543tF 523tF	550tF 526tF	560tF 540ep	441F	455m	452F	430F	430tF	430tF
ρA'O ₂	360F	348F	345F	-	-	-	325F	315F	320F
δA'R' ₂	309m	316m	300ep				305m	290m	285m
vasSnC ₂	578F	645F	320F	571F	645F	291F	564F	582F	650F
vsSnC ₂	-	602f (600m)	-	-	600f (603m)	-	517tr	517m	606m (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 A₃- H₃

composés	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃	E ₃	F ₃	G ₃	H ₃	I ₃
δ(mms ⁻¹)	1,23	1,35	1,10	1,08	1,36	1,10	1,06	1,35	1,31
ΔE(mms ⁻¹)	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

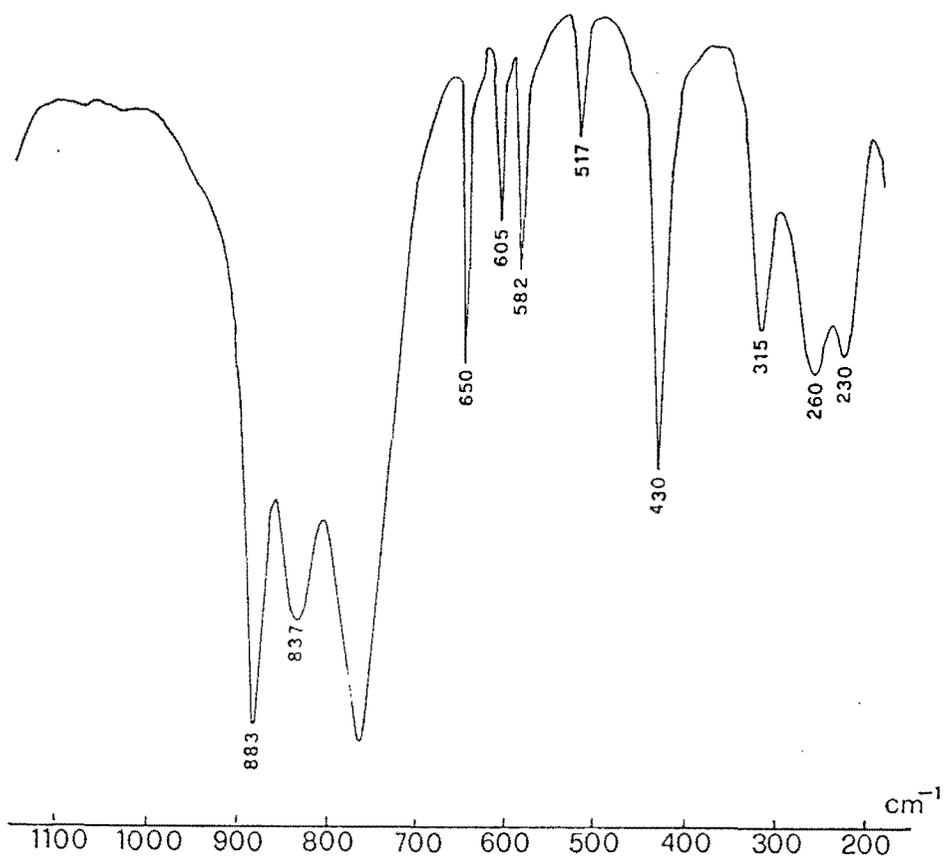


figure 11c: Spectre infrarouge de $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$

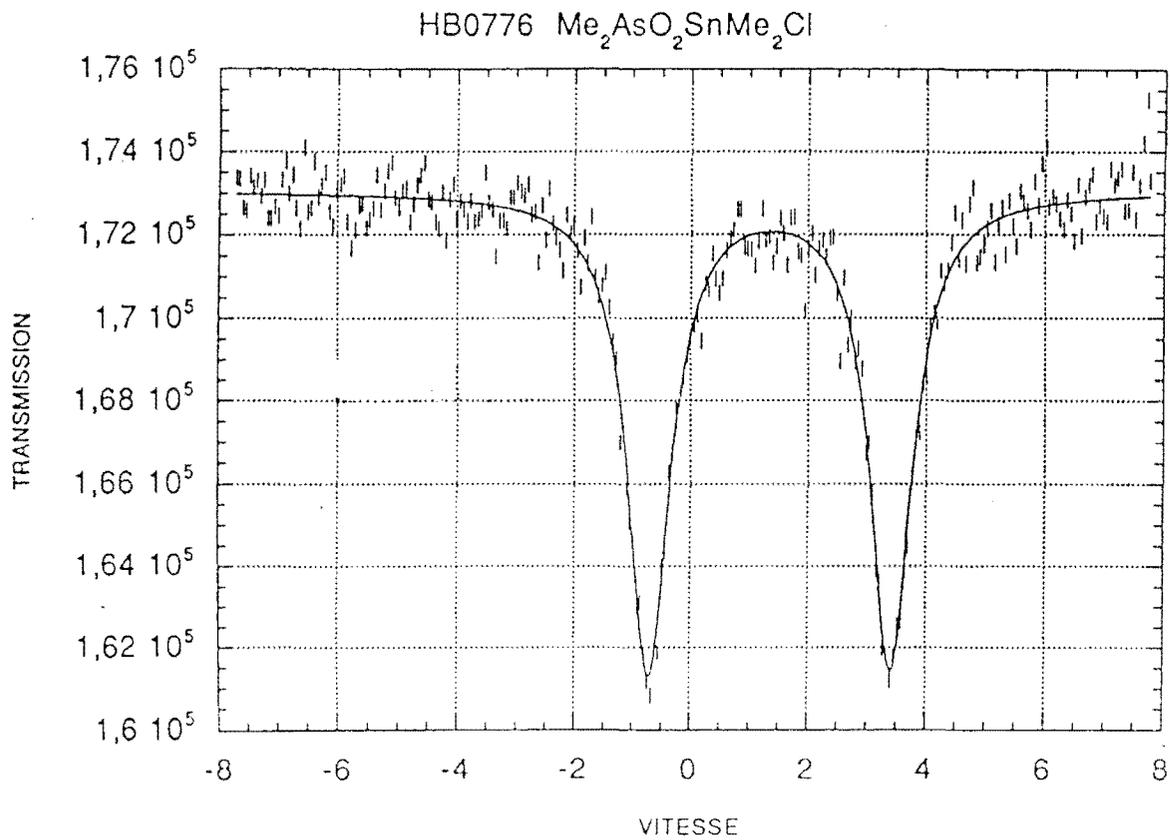


figure 11d: Spectre Mössbauer de $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$

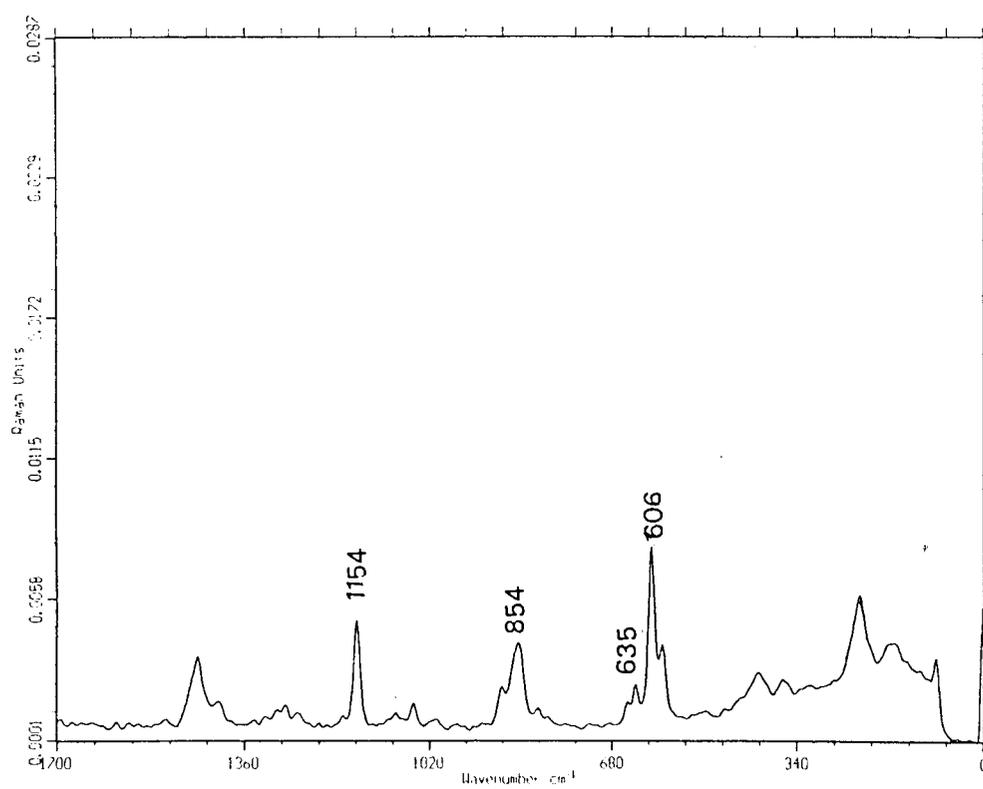


figure 11e: Spectre Raman de $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

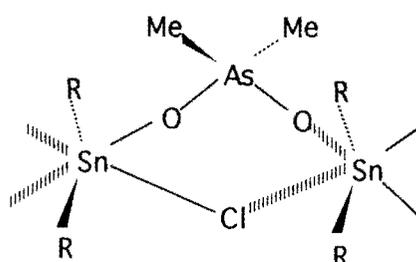


schéma 11b

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 ν_{SnC_2} sur les spectres infrarouge de L_3 (530 cm^{-1}) et M_3 (606 cm^{-1}) permet de conclure à un groupement SnC_2 non linéaire. La présence de ν_{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 ν_{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).

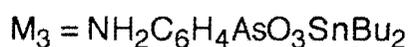
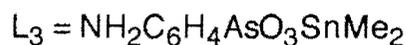
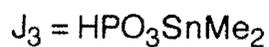


Tableau XIIIa: Données infrarouge des dérivés J₃- N₃

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

tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, ep = épaulement
vNH₂ apparait à 3200 et 3500 cm⁻¹ pour L₃ et M₃

Tableau XIIIb: Données Mössbauer des dérivés J₃- N₃

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

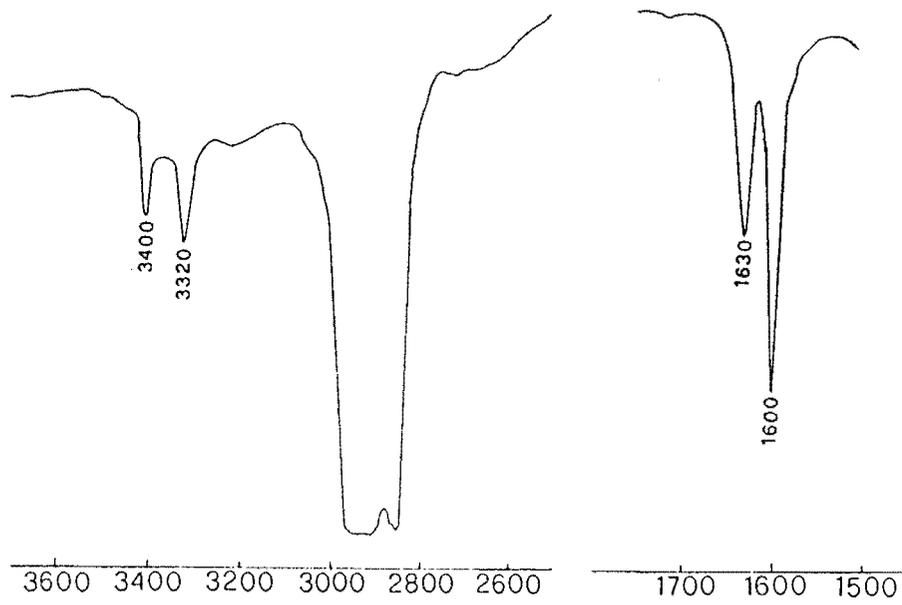
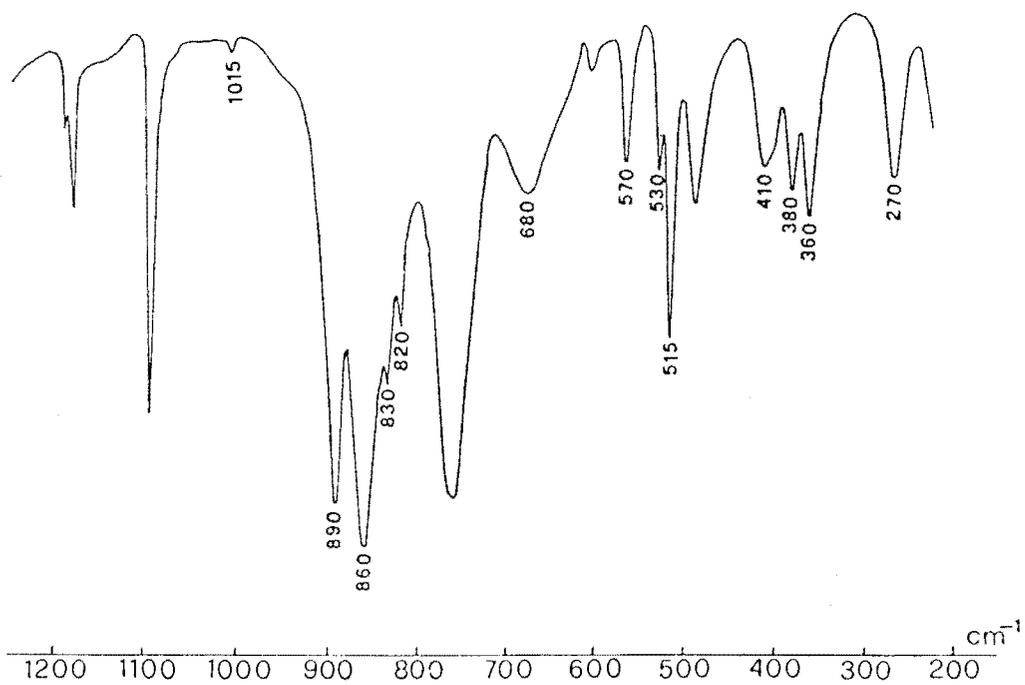


figure 12a: Spectre infrarouge de $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{SnMe}_2$



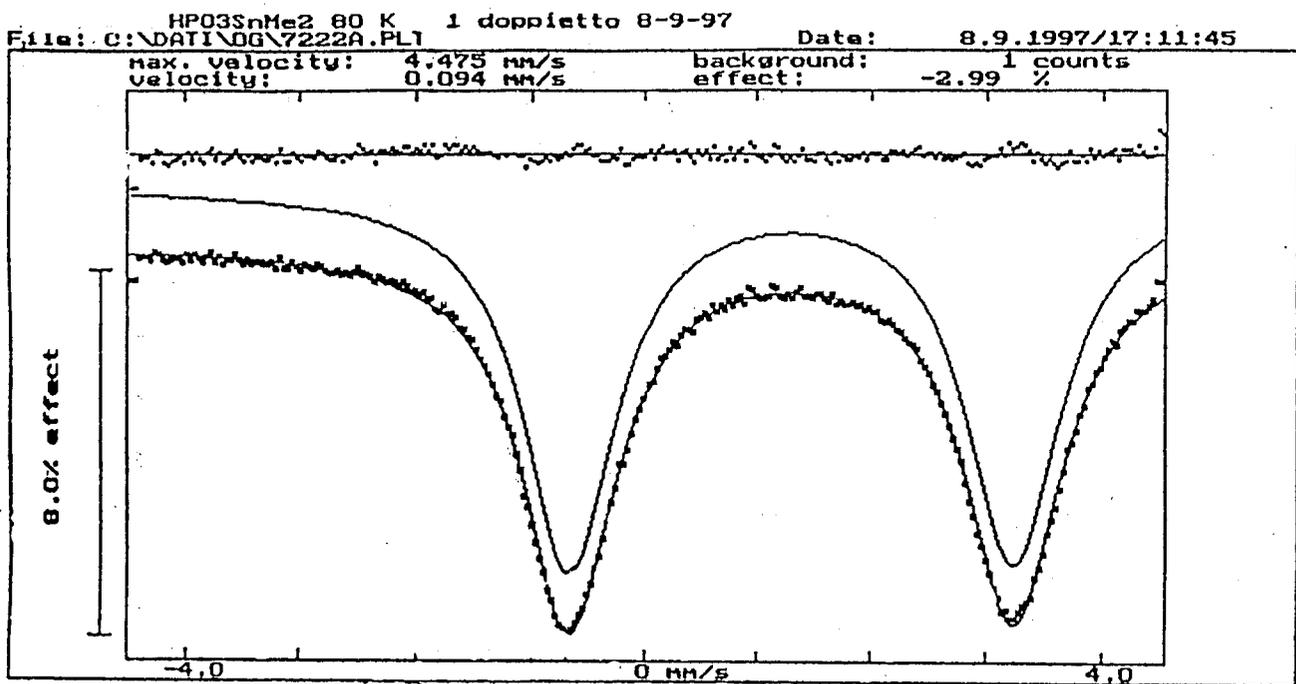


figure 12b: Spectre Mössbauer de HPO₃SnMe₂

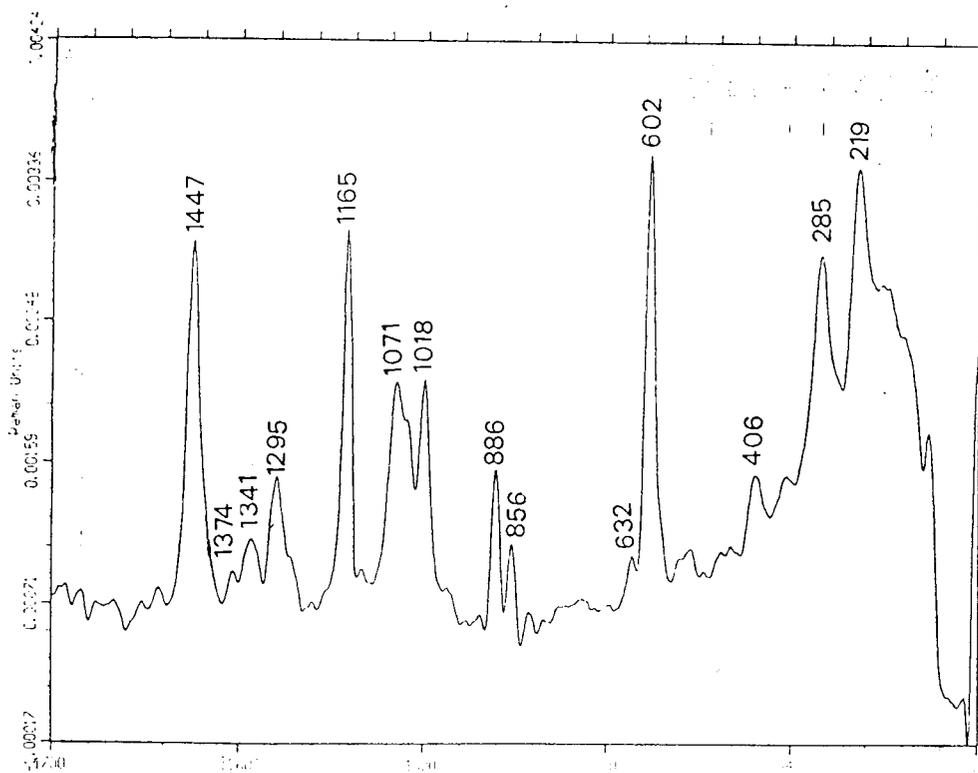


figure 12c: Spectre Raman de HPO₃SnBu₂

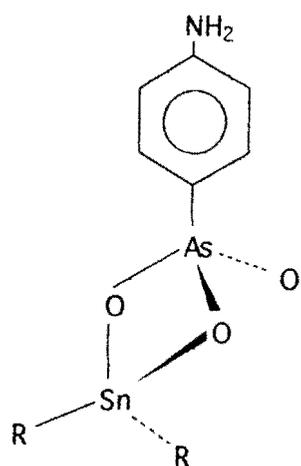


schéma 12a

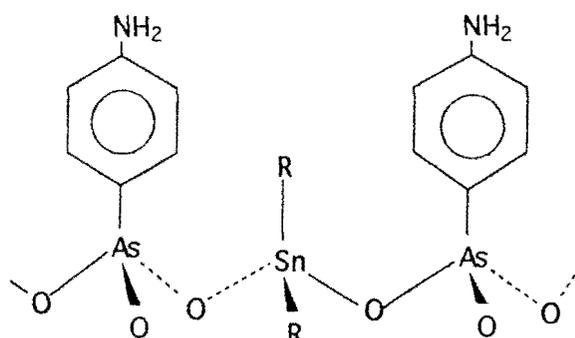


schéma 12b

R = Me, Bu

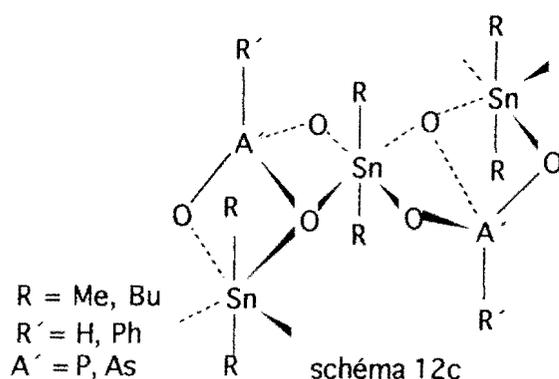


schéma 12c

R = Me, Bu
R' = H, Ph
A' = P, As

III- 4° $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnR}_3$ (R = Me, Bu) (O_3 , P_3)

Les données i.r. sont reportées sur le tableau XIII et les spectres i.r., Mössbauer et RMN de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$ sont représentés respectivement sur les figures 13a, 13b et 13c.

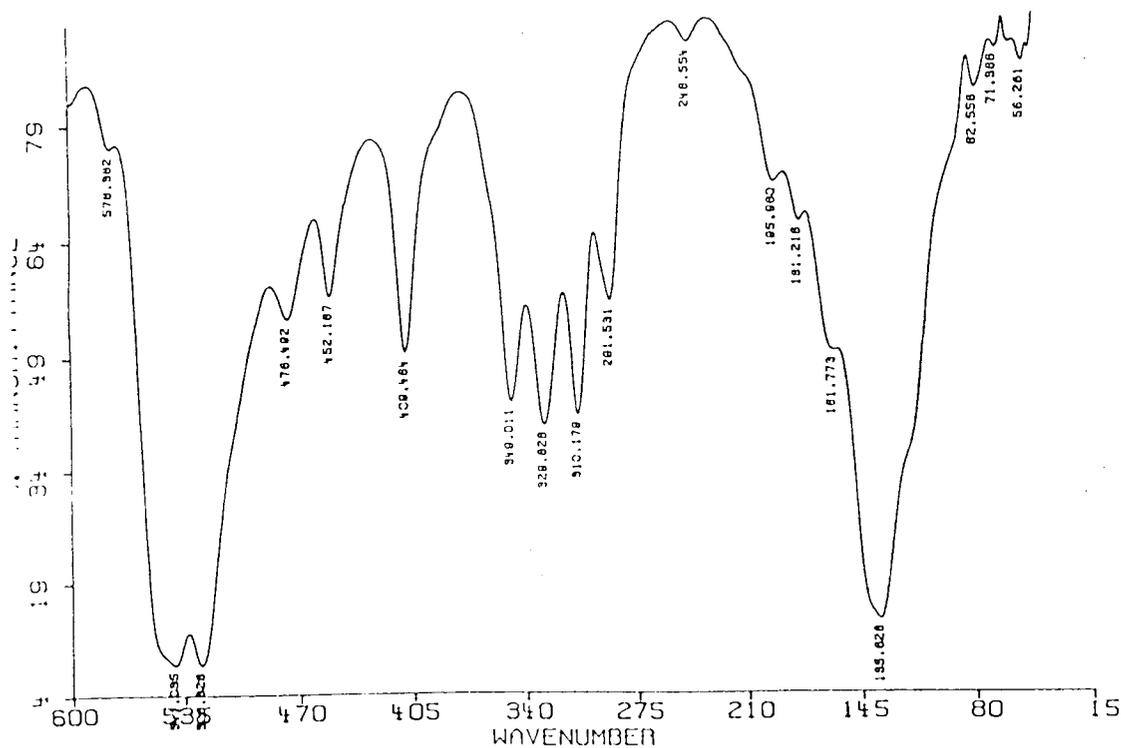
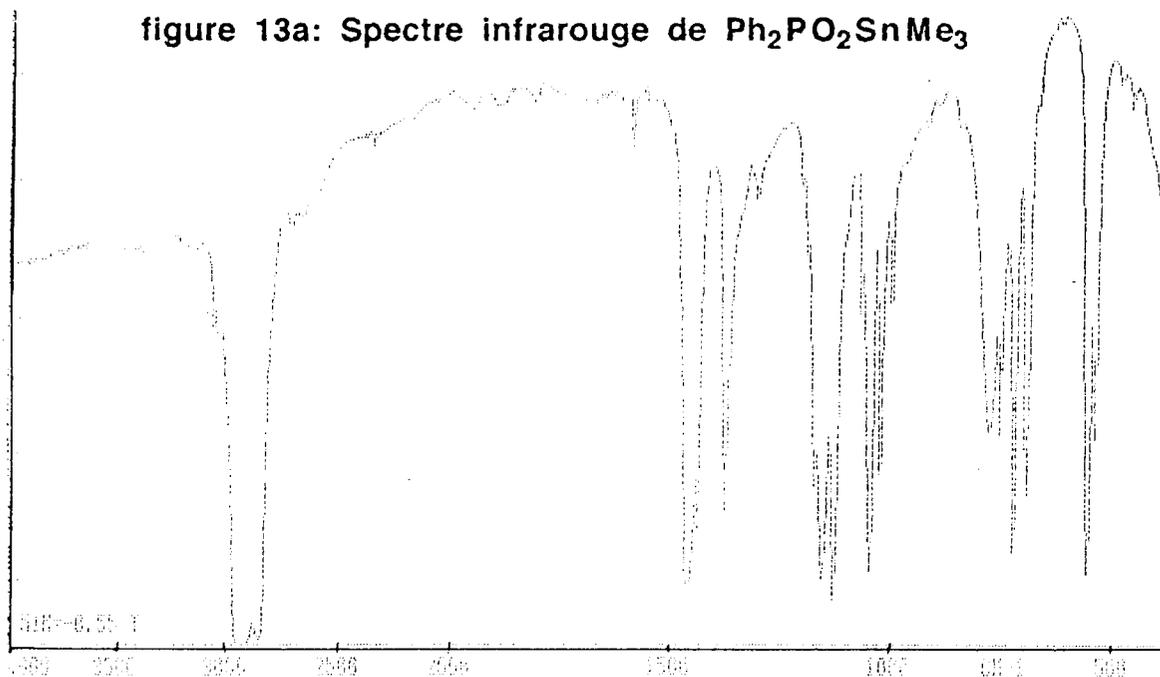
Sur le spectre de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$ la bande intense à 526 cm^{-1} est due à δPO_2 . vs SnC_3 absente sur le spectre de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnBu}_3$ nous permet de conclure à un groupement SnC_3 plan et de symétrie D_{3h} .

Les paramètres Mössbauer (O_3 : $\delta = 1,30\text{mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,78\text{mms}^{-1}$, $\Gamma = 0,83$; P_3 : $\delta = 1,39\text{mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,89\text{mms}^{-1}$, $\Gamma = 0,95$) similaires respectivement à ceux de SnMe_3F ($\delta = 1,26\text{mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,82\text{mms}^{-1}$,) (91- 92) et SnBu_3F ($\delta = 1,34\text{mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,73\text{mms}^{-1}$) (92- 93). indiquent une structure de type chaîne infinie
Le spectre RMN du proton ^1H du dérivé $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$ 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 ^{119}Sn et ^{117}Sn ($^2J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}-^1\text{H} = 69,19\text{Hz}$; $^2J^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}-^1\text{H} = 66,08\text{Hz}$) 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 $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



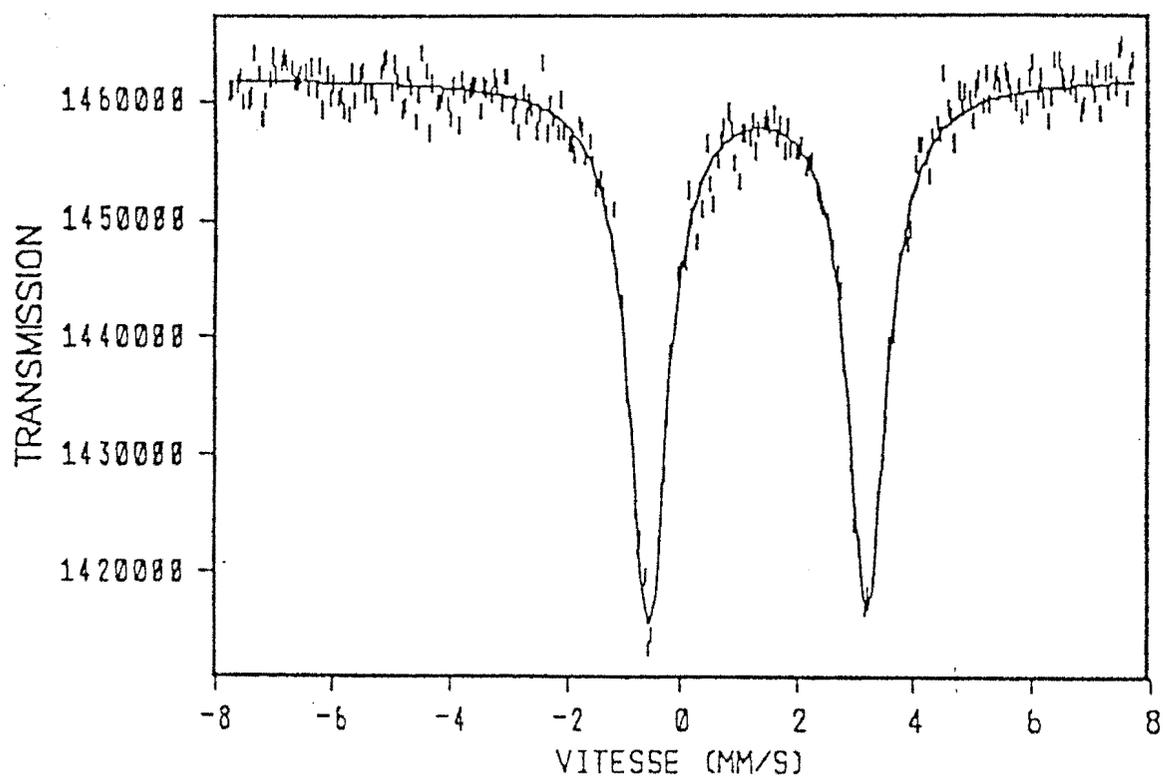
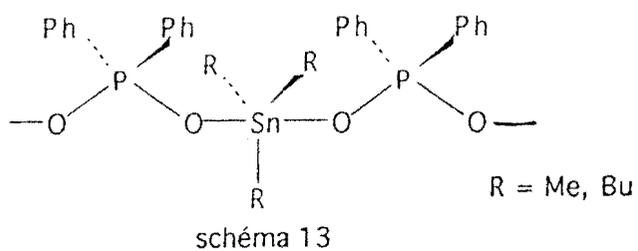


figure 13b: Spectre Mössbauer de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



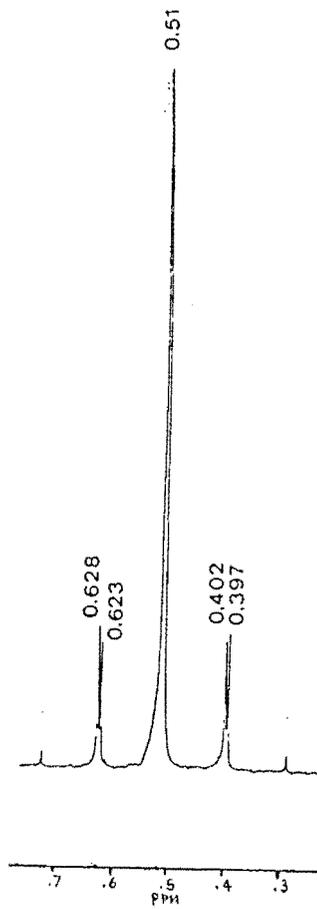
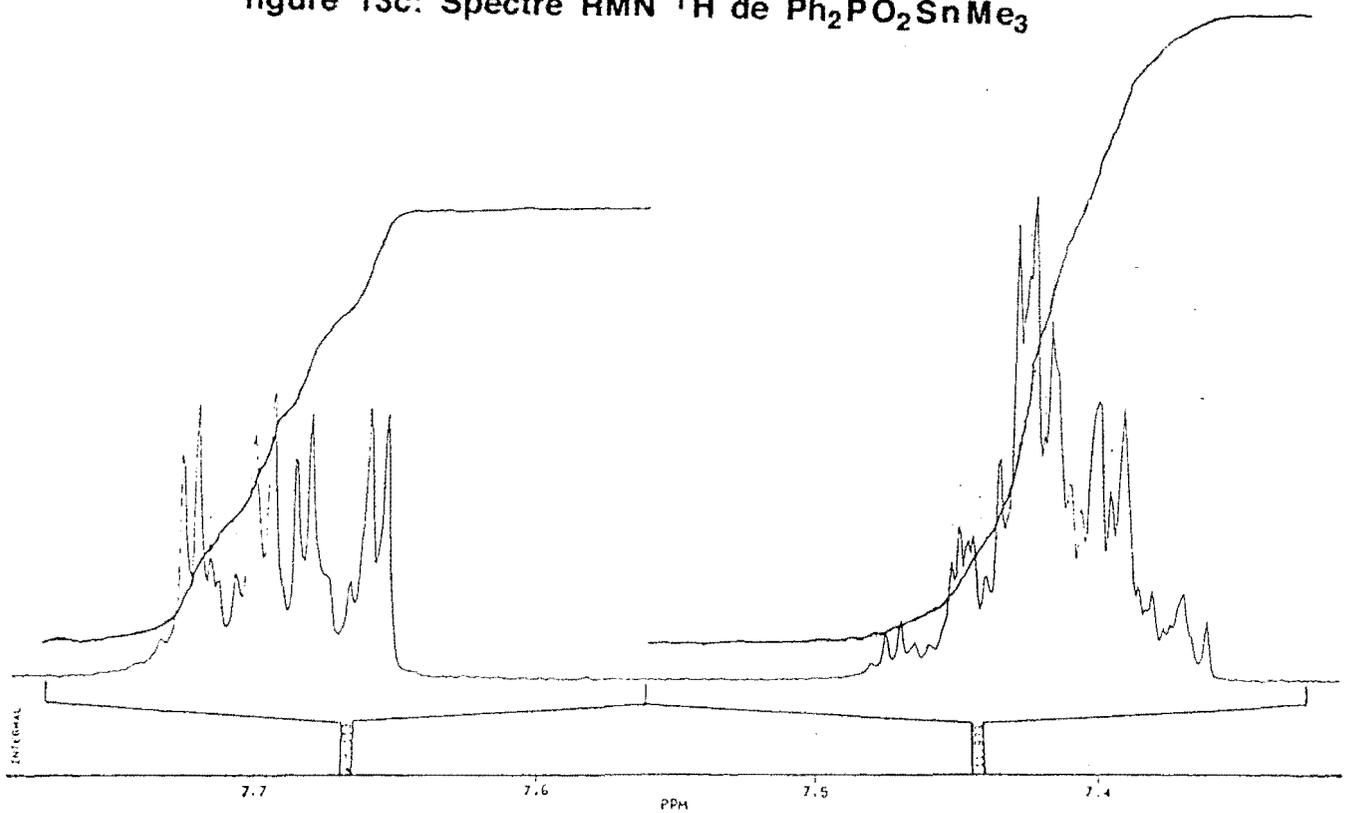


figure 13c: Spectre RMN ^1H de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



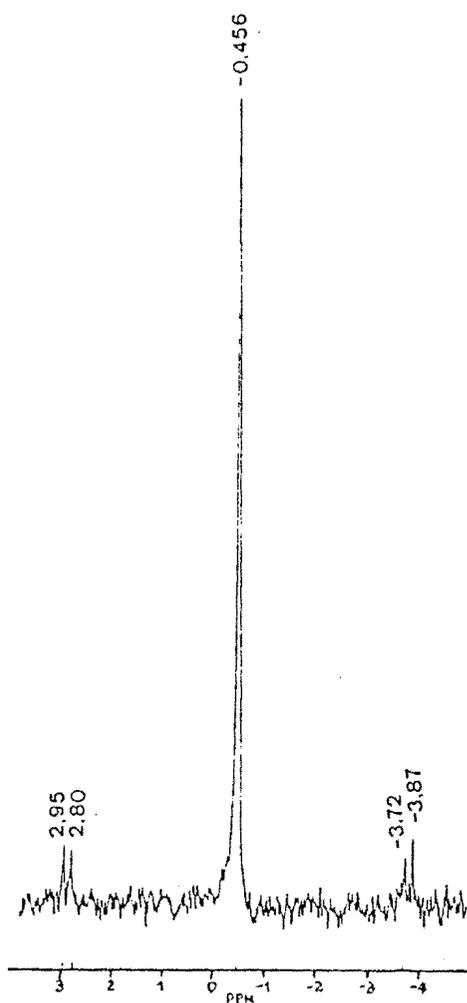
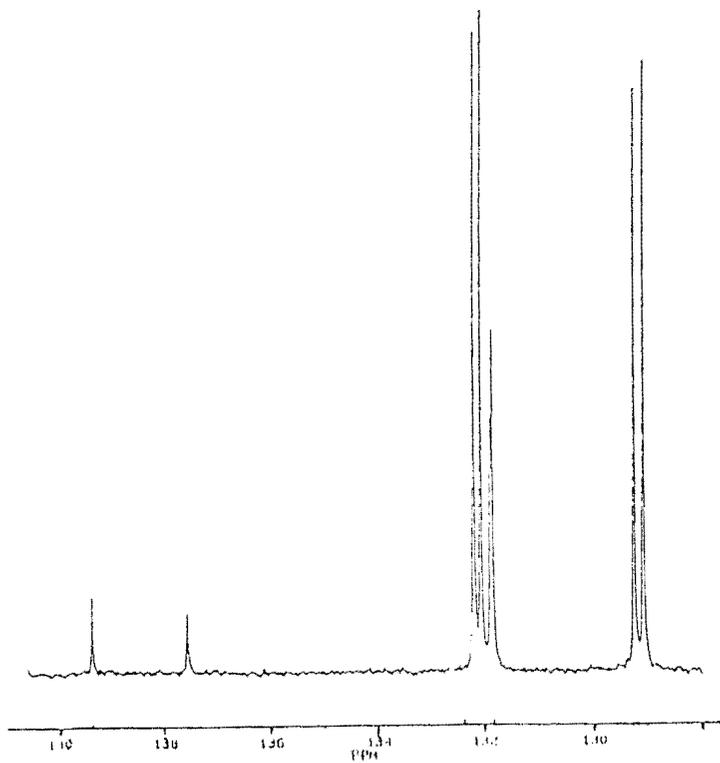


figure 13c: Spectre RMN ^{13}C de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$



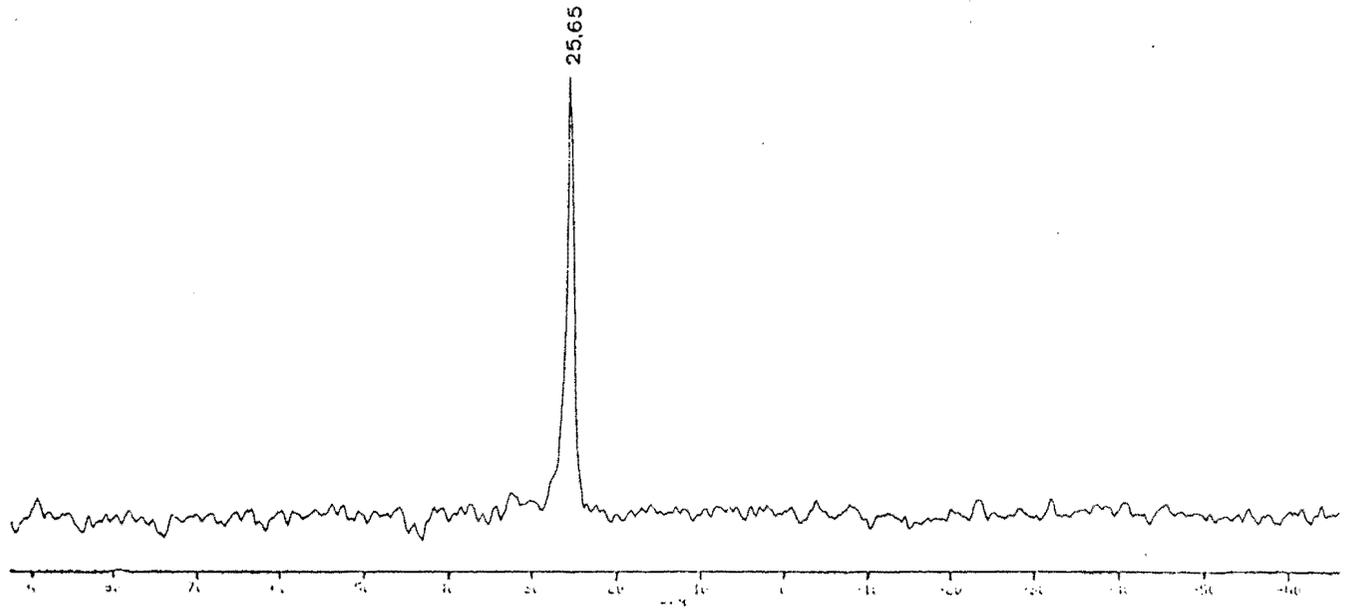


figure 13c: Spectre RMN ^{119}Sn de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$

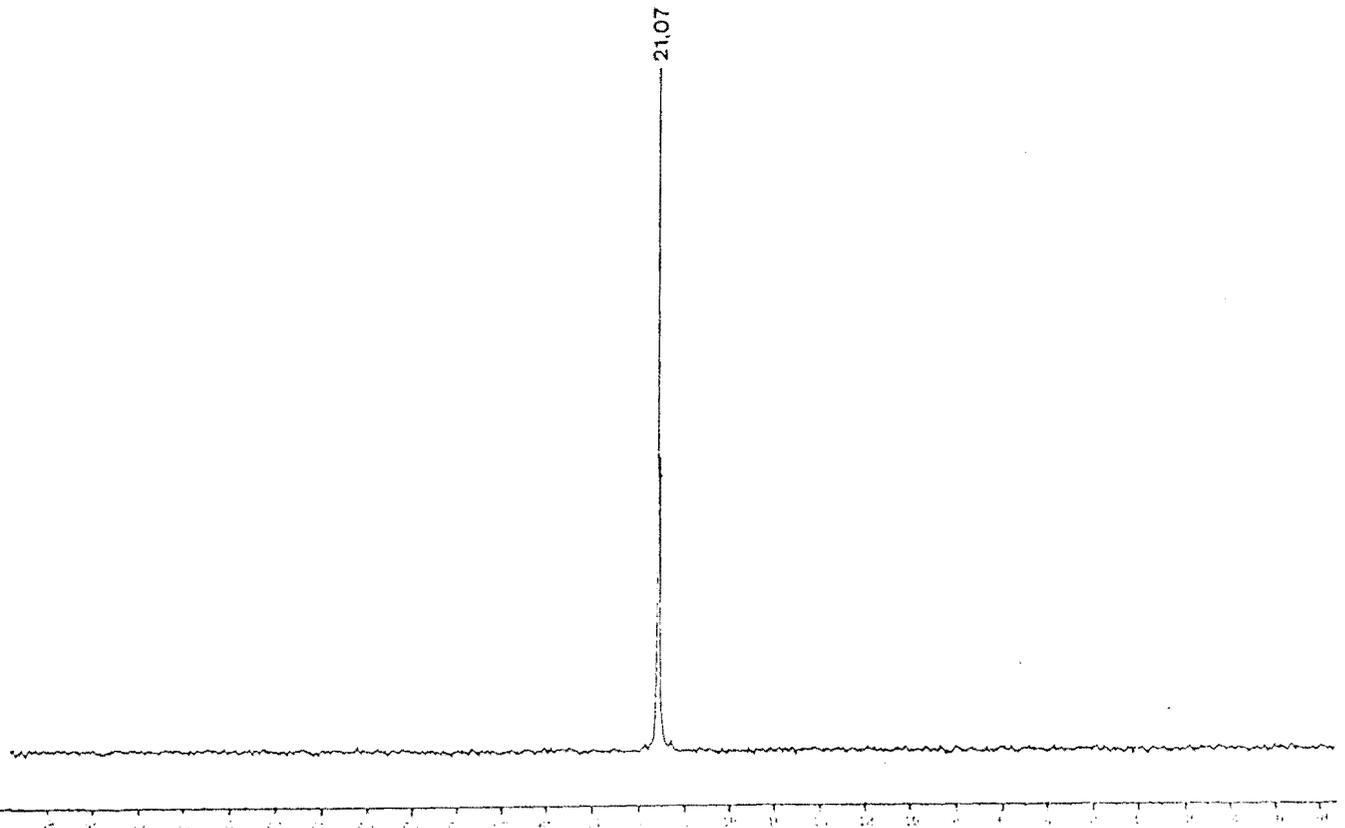


figure 13c: Spectre RMN ^{31}P de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{SnMe}_3$

Le spectre du carbone ^{13}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}Sn et ^{119}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}Sn par rapport à celui de SnMe_3Cl ($\delta = 164\text{ppm}$) (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).

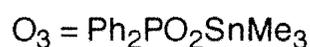


Tableau XIII: Données infrarouge des dérivés O_3 - P_3

Attributions	νPC_2	νPO_2	δPO_2	ρPO_2	δPC_2	$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$	νSnO
O_3	754F	1156tF 1130tF 1047tF	526tF	349F	310F	543tF	-	246m
P_3	750F	1149tF 1128tF 1047tF	544tF 526tF	347m	305m	645m	-	254m

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

III-5°/ IO_3SnPh_3 (Q_3)

Sur la figure 13d nous avons reporté le spectre i. r. du composé. ν_1 apparaît à 761 cm^{-1} . L'éclatement de ν_3 sous forme deux bandes à 786 et 744 cm^{-1} montre que l'anion est de symétrie C_s ou C_1 . ν_2 est localisé à 448 cm^{-1} et ν_4 à 347 cm^{-1} . L'apparition de la bande faible de vibration due à $\nu_{\text{s}}\text{SnC}_3$ à 216 cm^{-1} montre que le squelette SnC_3 n'est pas rigoureusement plan. $\nu_{\text{as}}\text{SnC}_3$ est localisée à 271 cm^{-1} . Les bandes à 234 et 189 cm^{-1} sont respectivement attribuées à $\delta_{\text{as}}\text{SnC}_3$ et $\delta_{\text{s}}\text{SnC}_3$.

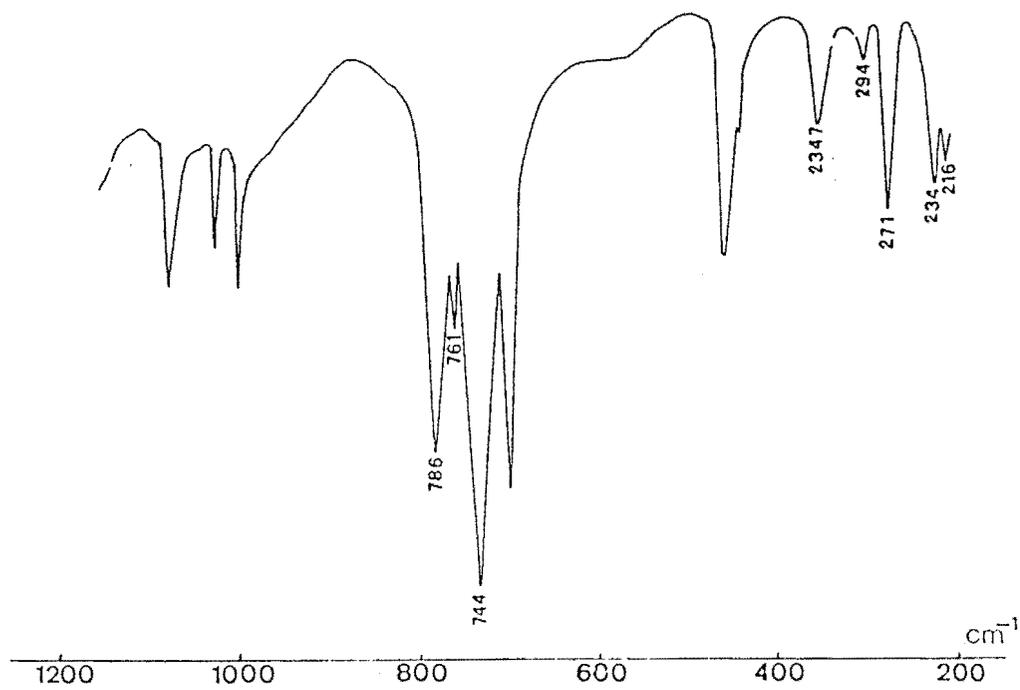
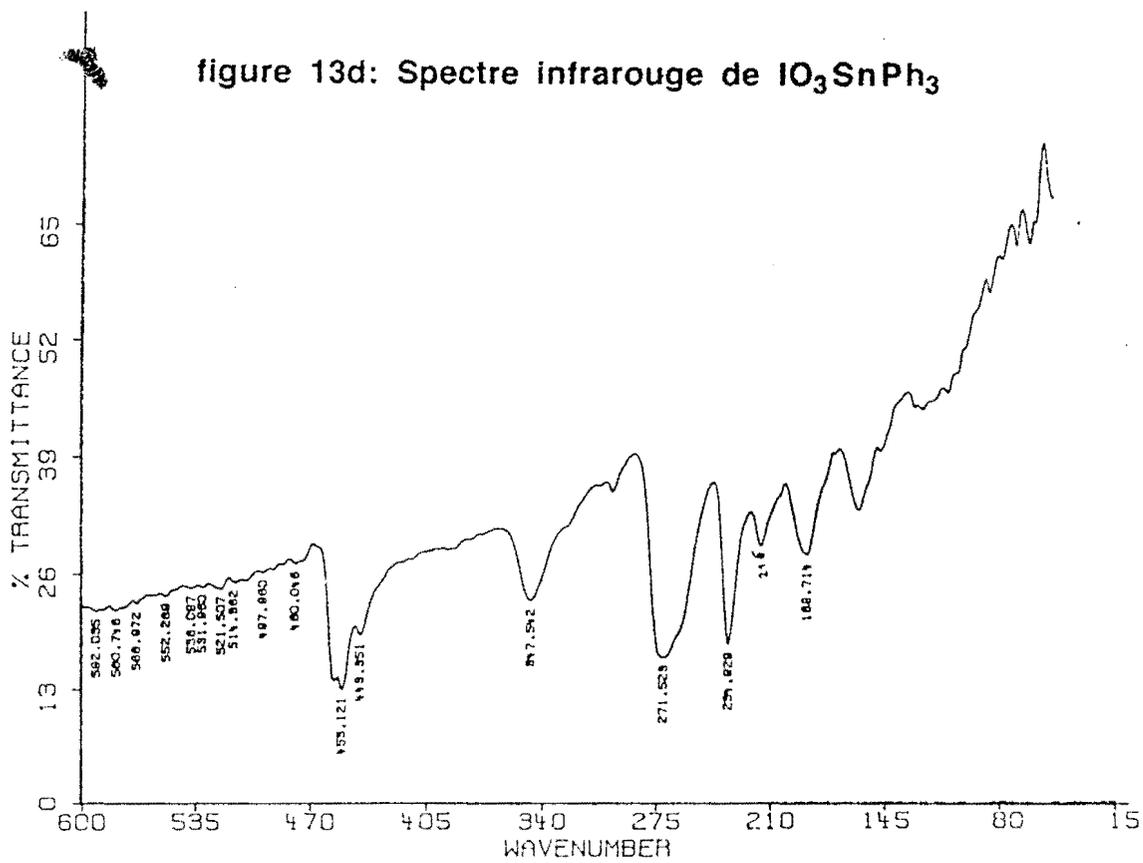
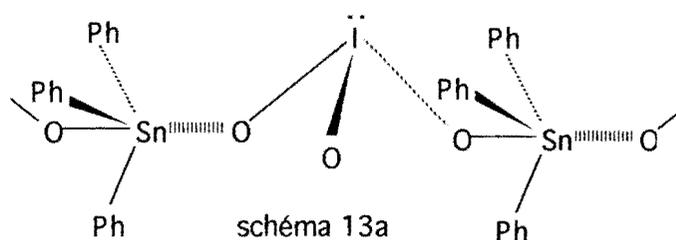


figure 13d: Spectre infrarouge de IO_3SnPh_3



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 SnPh_3 .

Sur la base de ces données spectroscopiques nous proposons une structure à chaîne infinie avec une transcoordination dissymétrique contenant des liaisons 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°/ $\text{HPO}_4(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$ (R_3)

Sur les figures 13e et 13e' sont reportés respectivement les spectres infrarouge et Mössbauer du composé R_3 . Ce composé a été obtenu par oxydation de l'anion HPO_3^- mise en évidence par la disparition de ν_{PH} à 2360 cm^{-1} .

Données infrarouge: $1085\text{cm}^{-1}(\text{F})$, $1070(\text{F})\nu_{\text{PO}_3}$; $850\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{POH}}$; $571\text{cm}^{-1}(\text{F}) \delta_{\text{PO}_3}$; $271\text{cm}^{-1}(\text{tF}) \nu_{\text{asSnC}_3}$; $227\text{cm}^{-1}(\text{m}) \delta_{\text{asSnC}_3}$; $217\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{sSnC}_3}$; $204\text{cm}^{-1}(\text{F}) \nu_{\text{SnO}}$; $189\text{cm}^{-1}(\text{F})\nu_{\text{SnCl}}$ + δ_{sSnC_3} .

L'apparition de ν_{sSnC_3} à 217cm^{-1} indique que le groupement 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 SnPh_3Cl ($2,55\text{mms}^{-1}$) indique une transcoordination du résidu SnPh_3 .

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

III-7°/ $\text{H}_2\text{PO}_2 \text{ TMN} \cdot 2\text{SnPh}_3\text{Cl}$ (S_3)

Sur la figure 13f est reporté le spectre du composé S_3 .

Données infrarouge: $2340\text{cm}^{-1}(\text{F})$, $2320\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{PH}_2}$; $1150\text{cm}^{-1}(\text{tF})$, $1060(\text{F})\nu_{\text{PO}_2}$; $1070(\text{F})\omega_{\text{PH}_2}$; $810(\text{F})\rho_{\text{PH}_2}$; $492\text{cm}^{-1}(\text{F}) \delta_{\text{PO}_2}$; $273\text{cm}^{-1}(\text{tF}) \nu_{\text{asSnC}_3}$; $227\text{cm}^{-1}(\text{ep}) \delta_{\text{asSnC}_3}$; $216\text{cm}^{-1}(\text{m}) \nu_{\text{sSnC}_3}$; $204\text{cm}^{-1}(\text{F}) \nu_{\text{SnO}}$; $191\text{cm}^{-1}(\text{F})\nu_{\text{SnCl}}$ + δ_{sSnC_3} .

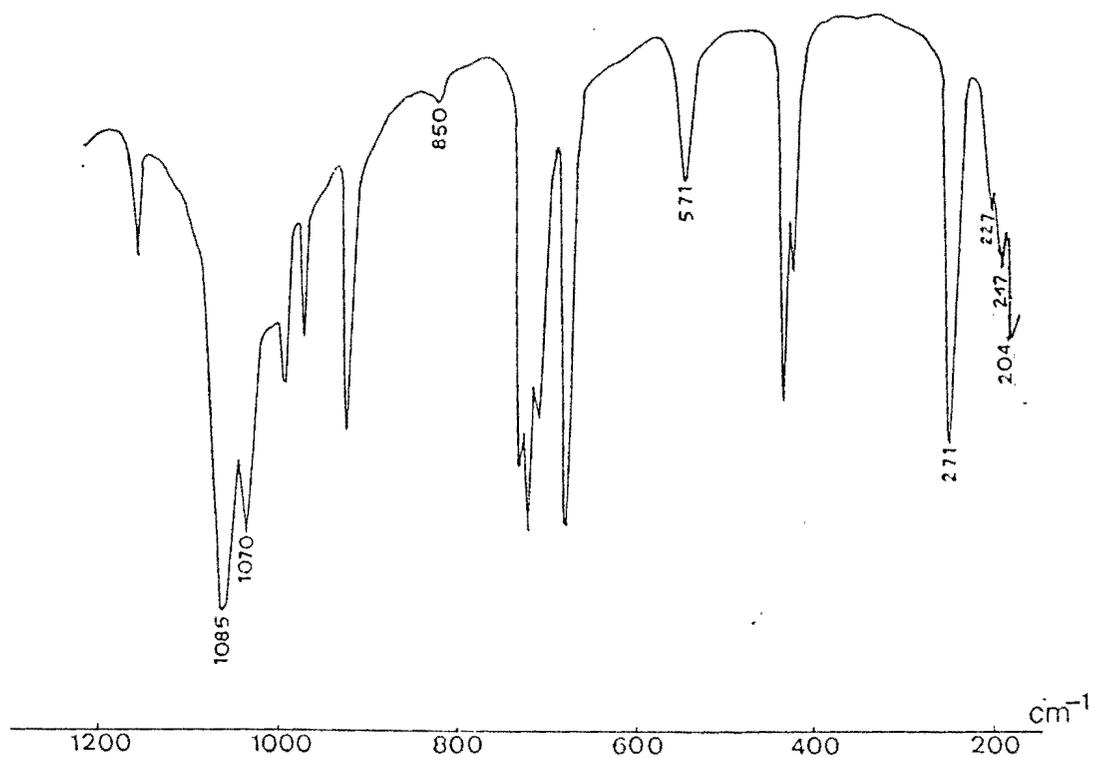
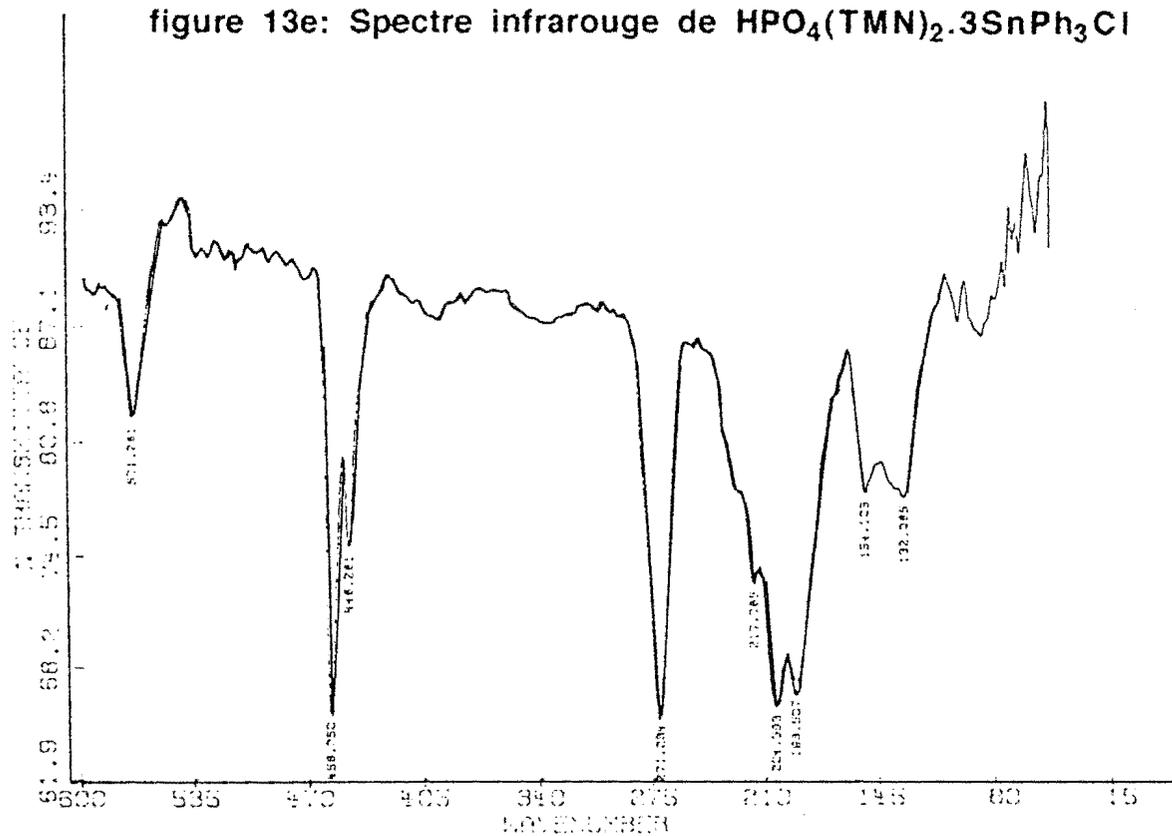


figure 13e: Spectre infrarouge de $\text{HPO}_4(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$



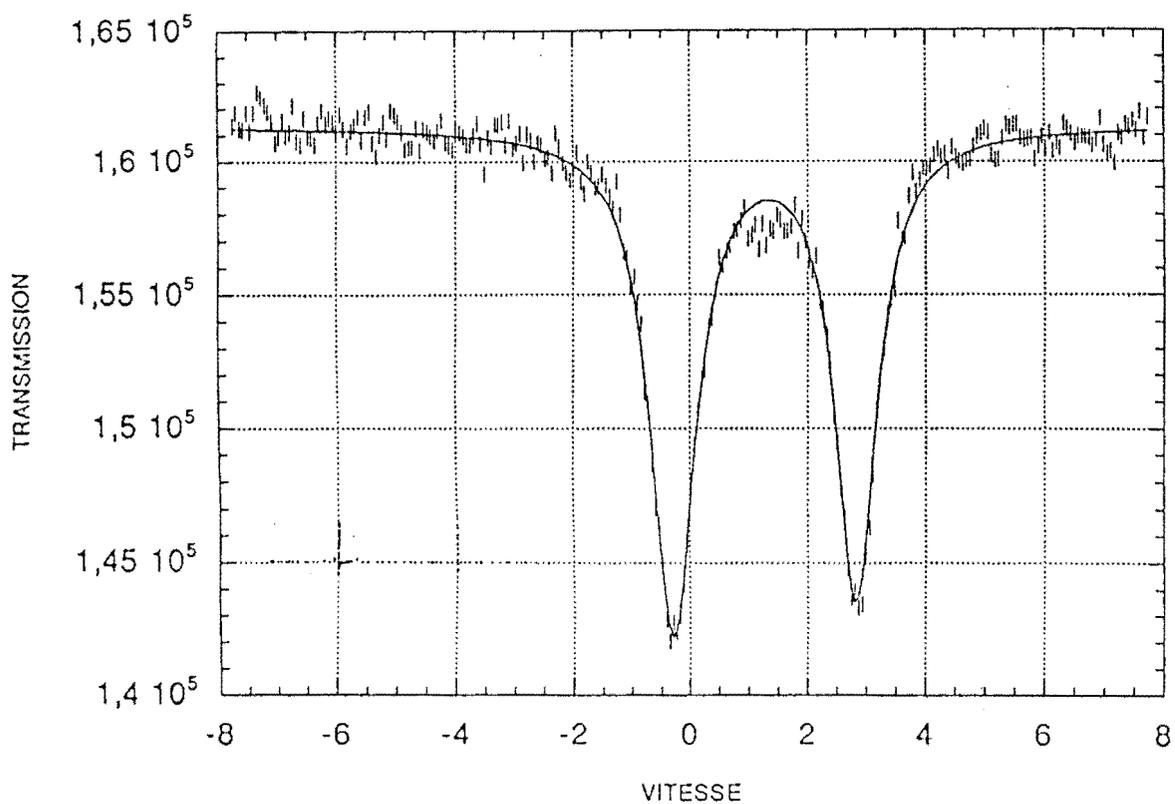
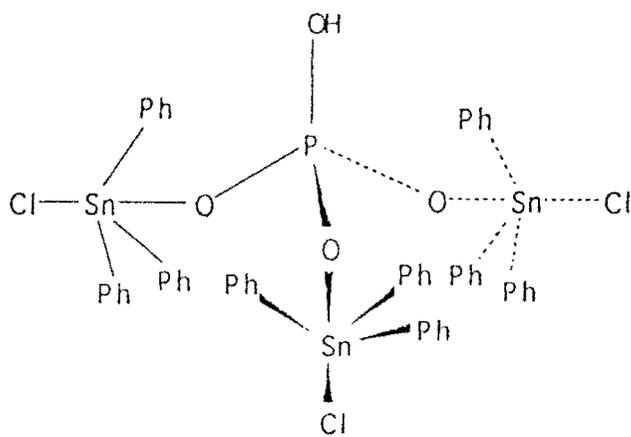


figure 13e' : Spectre Mössbauer de $\text{HPO}_4(\text{TMN})_2 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$



shéma 13b

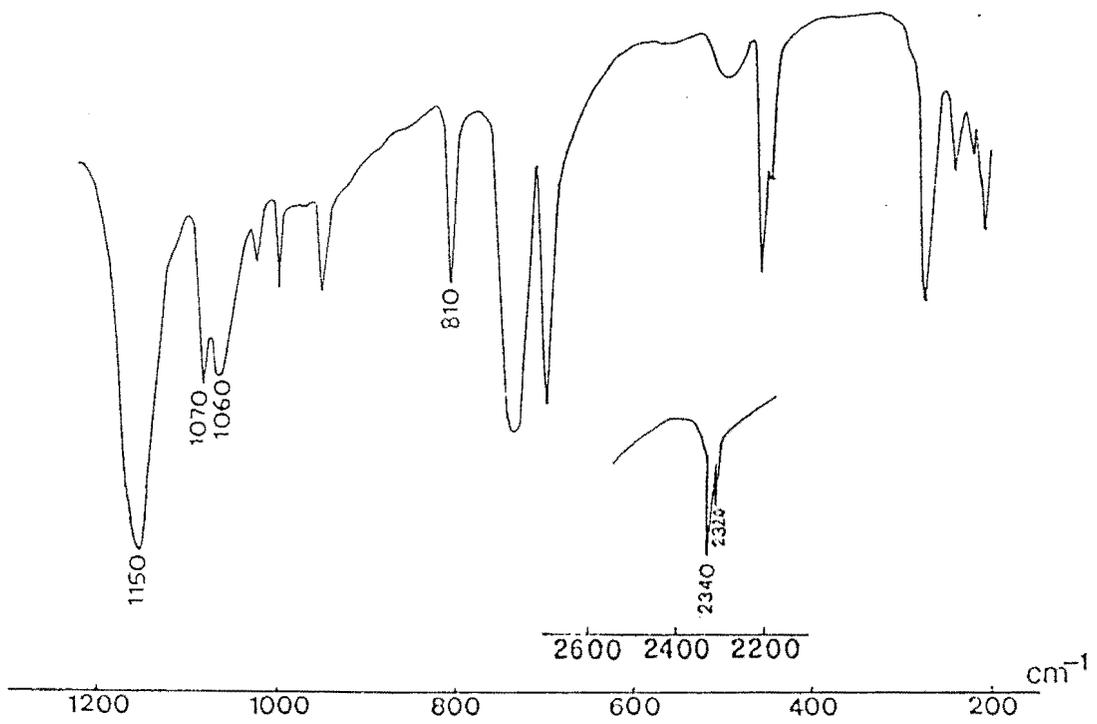
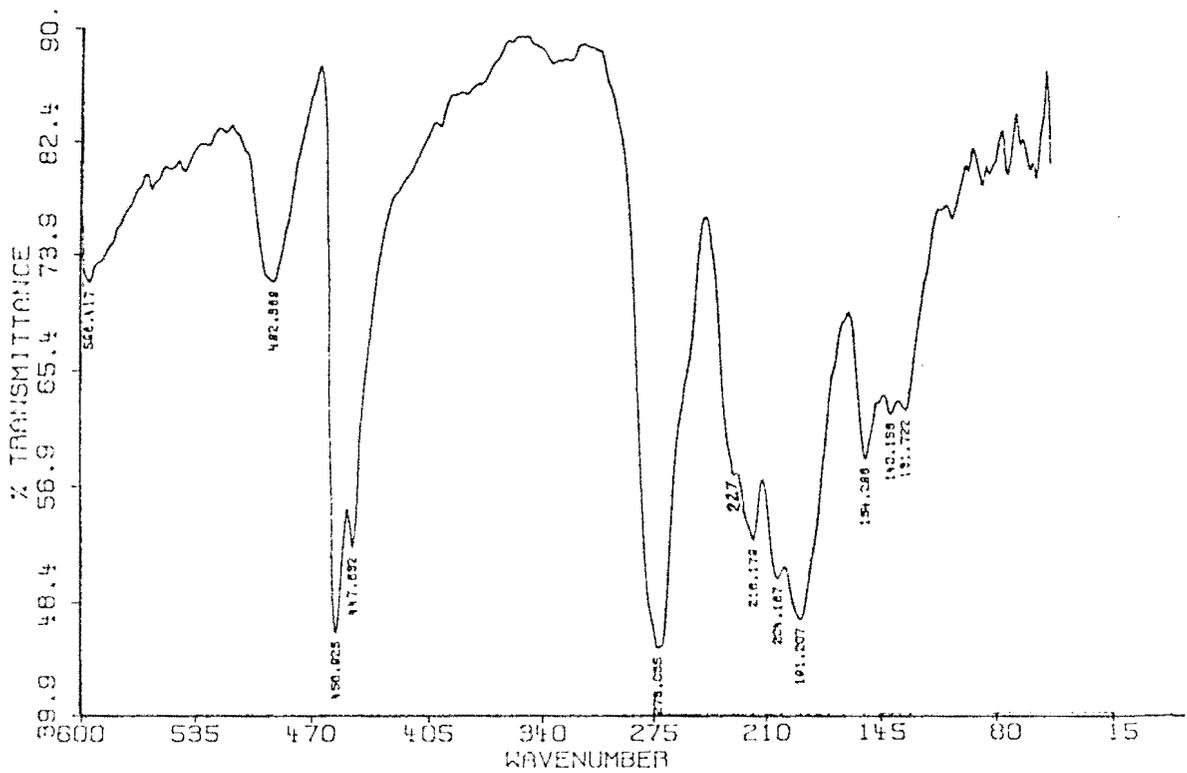


figure 13f: Spectre infrarouge de $\text{H}_2\text{PO}_2 \text{ TMN} \cdot 0.2\text{SnPh}_3\text{Cl}$



Comme dans le cas du composé R_3 l'apparition de la bande de vibration due à ν_{SnC_3} indique que le groupement 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 ΔE comparée à celle de SnPh_3Cl traduit une transcoordination du groupement 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).

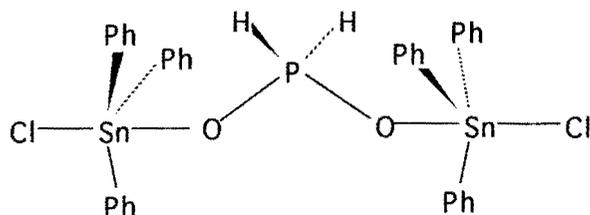


schéma 13c

III-8°/ $(\text{TMN})_2(\text{R}'_2\text{A}'\text{O}_2)_4\text{SnR}_2(\text{SnR}_2\text{Cl}_2)_2$ ($\text{R}' = \text{H, Me}$; $\text{A}' = \text{P, As}$; $\text{R} = \text{Me, Ph}$) (T_3, U_3)

Les données infrarouge de ces composés sont reportées sur le tableau XIV et les spectres i.r. et Mössbauer du composé T_3 représentés respectivement sur les figures 14a et 14b.

Sur le spectre de U_3 ν_{SnC_2} qui apparait à 235cm^{-1} montre que le squelette SnC_2 n'est pas linéaire.

Données Mössbauer de U_3 ($\delta = 0,83\text{mms}^{-1}$, $\Delta E = 3,23\text{mms}^{-1}$; $\Gamma = 0,87$): ΔE est faible comparé aux composés contenant des groupements SnPh_2 trans coordonnés comme dans $\text{SnPh}_2(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_2$ (C_3) ($\Delta E = 4,11\text{mms}^{-1}$) ou $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (F_3) ($\Delta E = 4,02\text{mms}^{-1}$) mais supérieur à $2,82\text{mms}^{-1}$ (SnPh_2Cl_2) qui a un environnement tétraédrique autour de l'étain. Cette valeur de ΔE dans le cas du composé 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 SnC_2 et la faible valeur de ΔE comparée aux groupements 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 ν_{SnC_2} sur le spectre de T_3 nous permet de conclure à un groupement SnC_2 linéaire.

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

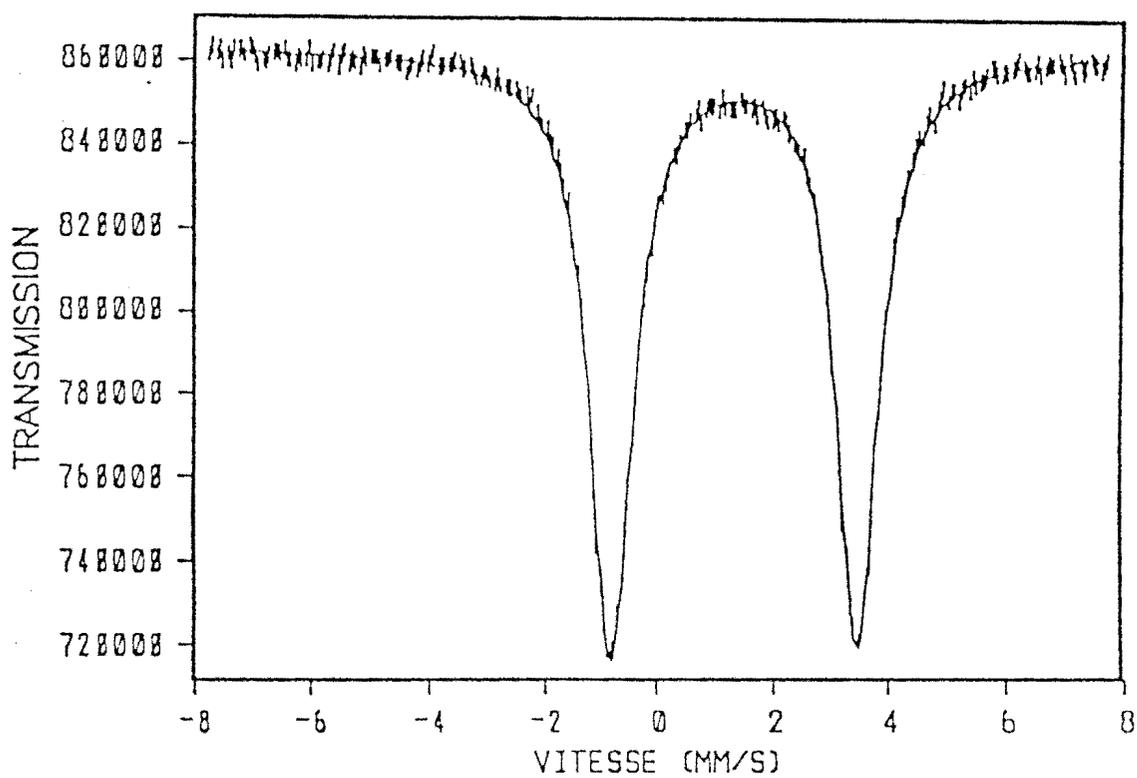
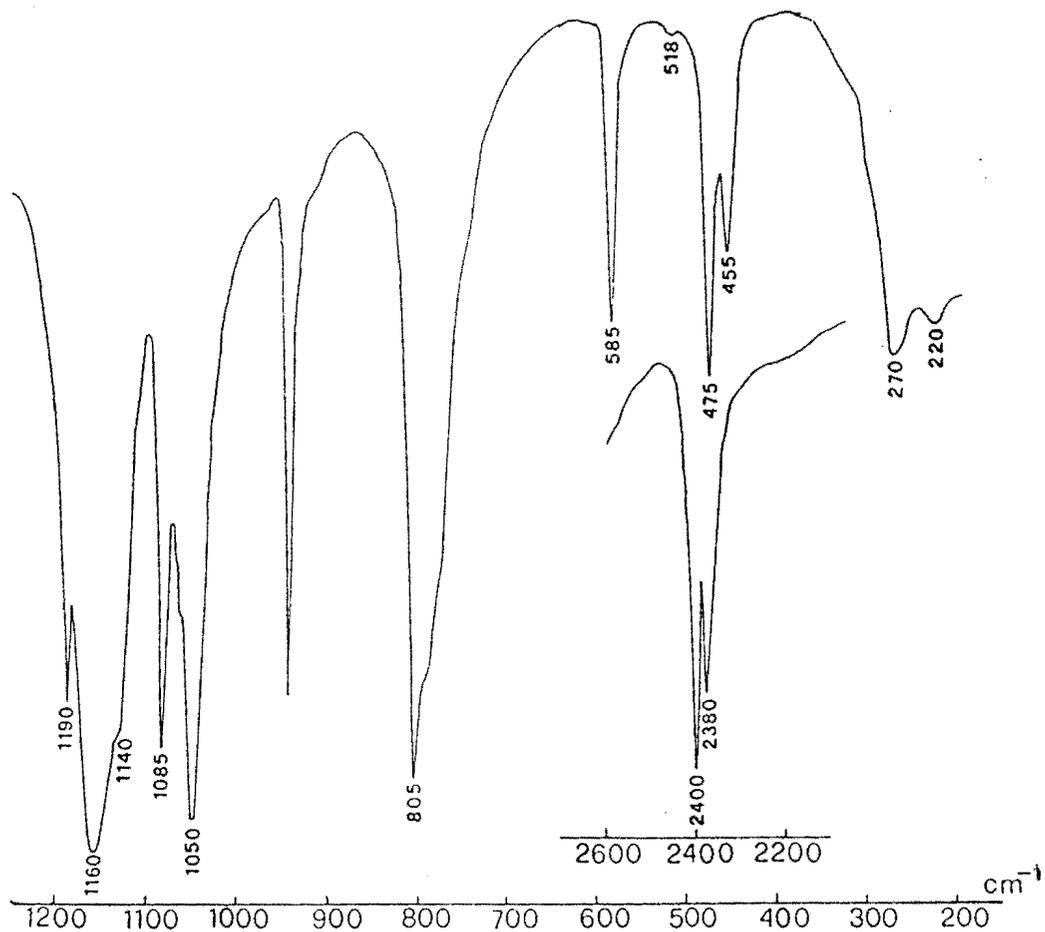


figure 14b: Spectre Mössbauer de $(TMN)_2(H_2PO_2)_4SnMe_2(SnMe_2Cl_2)_2$

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 ΔE dans le cas de T_3 montre une transcoordination octaédrique des groupements 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 SnMe_2Cl_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).

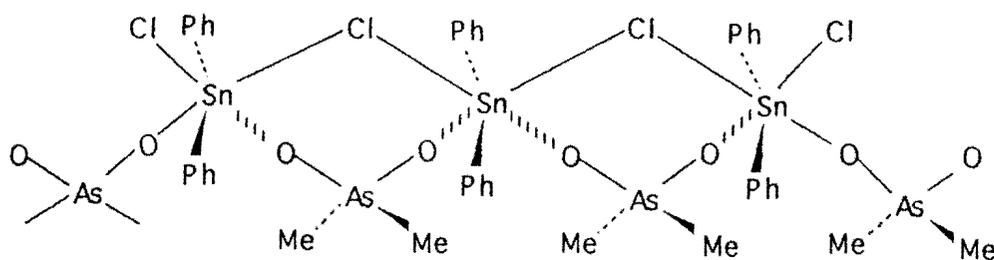


schéma 14a

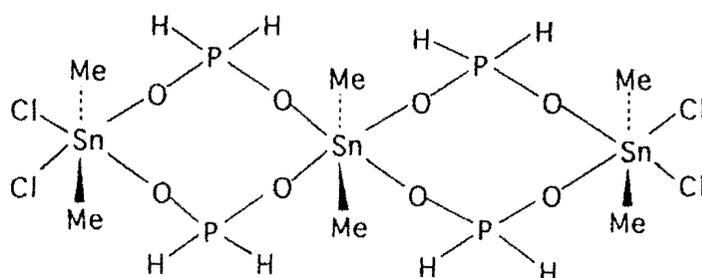


schéma 14b

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 νSnC_2 à 230 cm^{-1} montre un groupement SnPh_2 non linéaire. νSnO apparaît à 220 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 SnPh_2Cl_2 .

La valeur de $\Delta E_1 = 2,55\text{ mms}^{-1}$ est caractéristique d'un groupement SnC_2 coudé des molécules de SnPh_2Cl_2 alors que ΔE_2 indique une transcoordination du groupement 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).

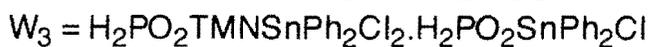
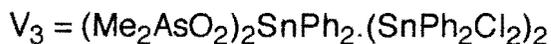
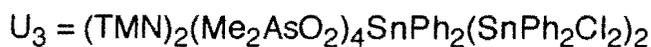
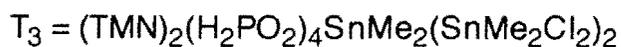


Tableau XIV: Données Infrarouge des dérivés T_3 - X_3

Attributions	T_3	U_3	V_3	W_3	X_3
$\nu A'R'_2$	2400F 2380F	640F 610m	650m 610f	2390m 2370m	640F 610F
$\nu A'O_2$	1190F 1160tF 1050tF	930m 890ep 880F 790tF	880tF 845tF	1195m 1180f 1155ep 1145tF 1060F	902tF 824tF
ωPH_2 ρPH_2	1085F 805tF			1085F 810tF	
$\delta A'O_2$	475F 455F	435F 420ep	440ep 390F	445m	450F 420F
$\rho A'O_2$	-	350ep	-	320m	338F
$\delta A'R'_2$	1140ep	305F	320m	1145tF	319F
νasSnC_2	585F	285ep	275F	298m	651m
νsSnC_2	518tr	235m	230F	238ep	610F (606F)
νSnCl	270F	250m	245F	250m	240F
νSnO	220f	220F	215f	220m	215f

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

Les fréquences en Raman sont entre parenthèses

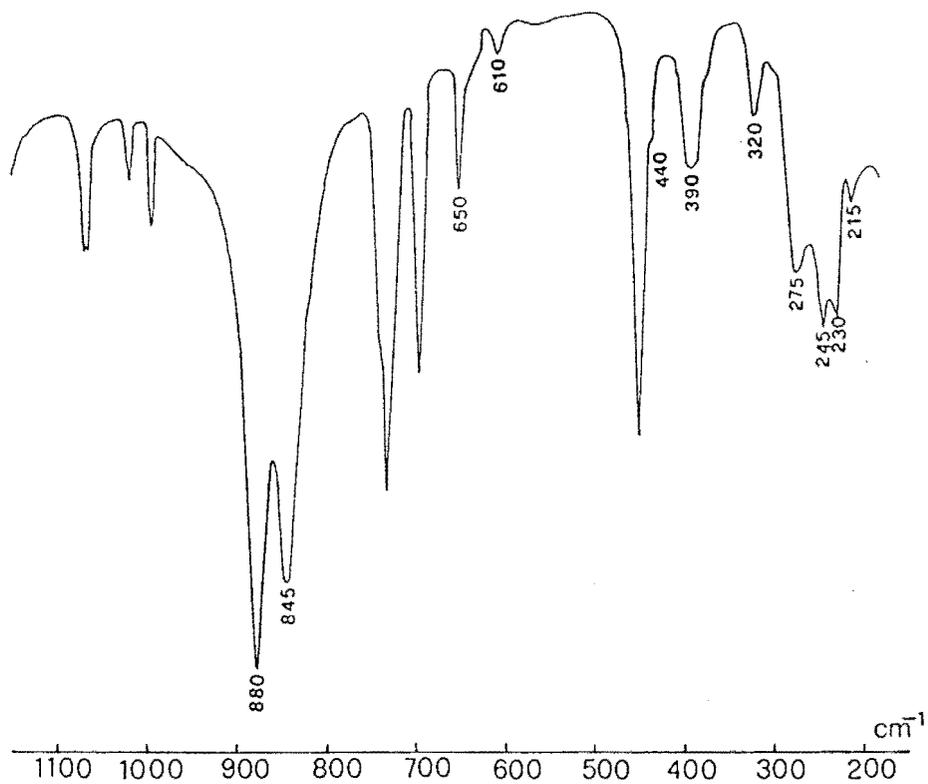


figure 15a: Spectre infrarouge de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnPh}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$

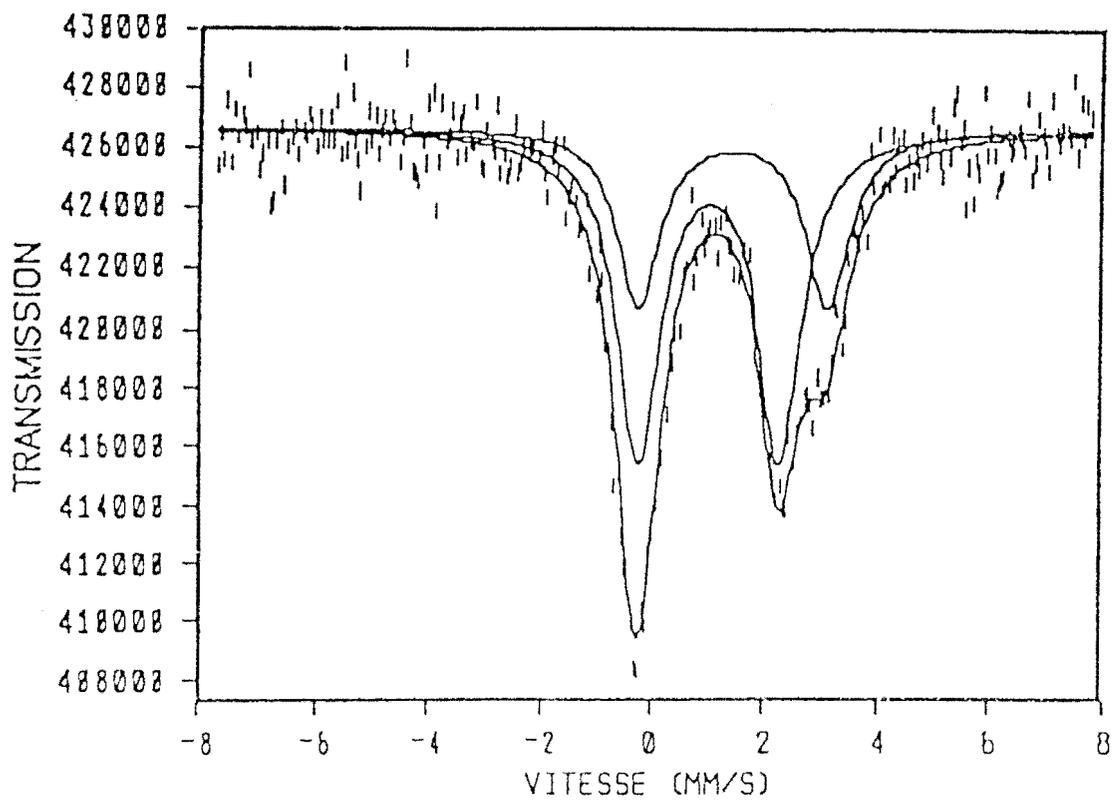


figure 15b: Spectre Mössbauer de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnPh}_2(\text{SnPh}_2\text{Cl}_2)_2$

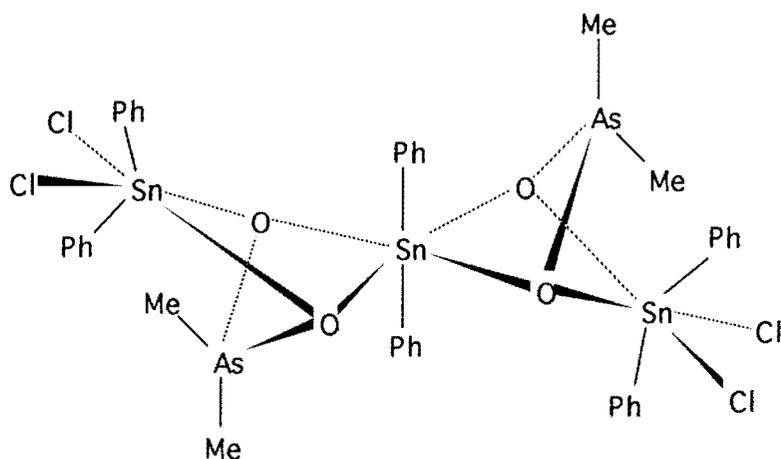


schéma 15

III-10°/ $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (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 SnPh_2 alors que l'autre groupement 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 Me_4NCl . Les valeurs des paramètres Mössbauer du premier site sont similaires à celles des paramètres de $\text{SnPh}_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ($\Delta E = 4,02\text{mms}^{-1}$) (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 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 SnPh_2 linéaire est octaédrique alors que l'autre est bipyramidal trigonal (schéma 16).

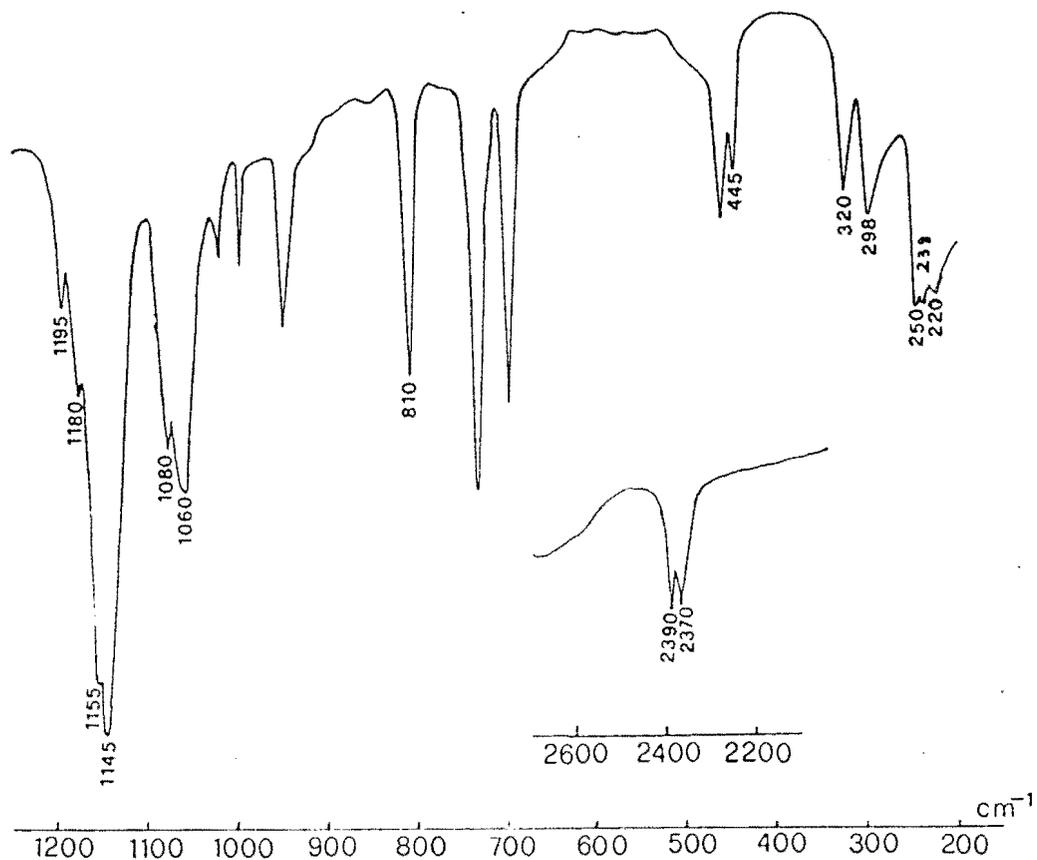


figure 16a: Spectre infrarouge de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}$

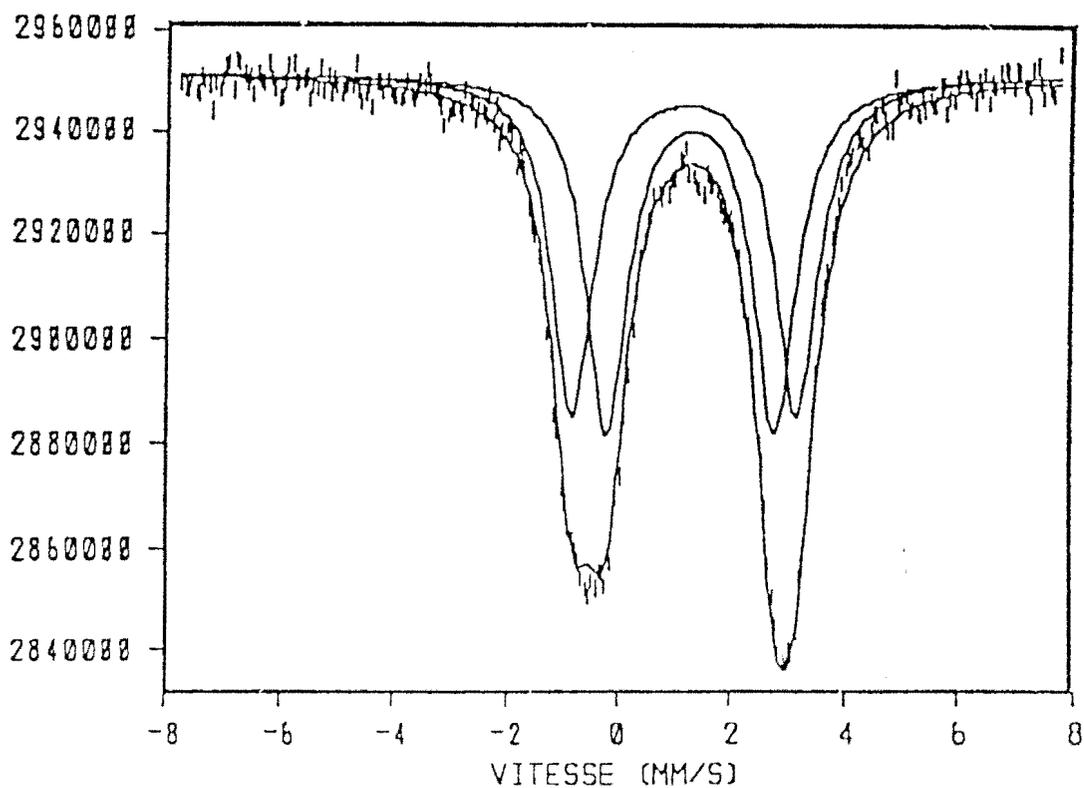


figure 16b: Spectre Mössbauer de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnPh}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{SnPh}_2\text{Cl}$

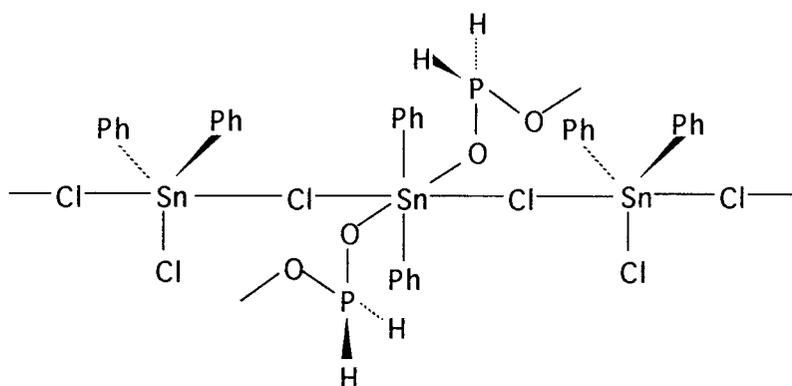


schéma 16

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.

νSnC_2 apparaît sur le spectre i.r. sous forme d'une bande intense à 606 cm^{-1} (raie intense à 606 cm^{-1}) et montre que le groupement SnBu_2 est coudé. νSnO est localisée à 215 cm^{-1} sous forme d'une bande faible et νSnCl apparaît à 240 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 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 SnO et SnCl (schéma 17).

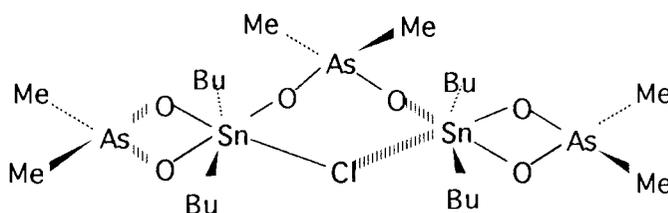


schéma 17

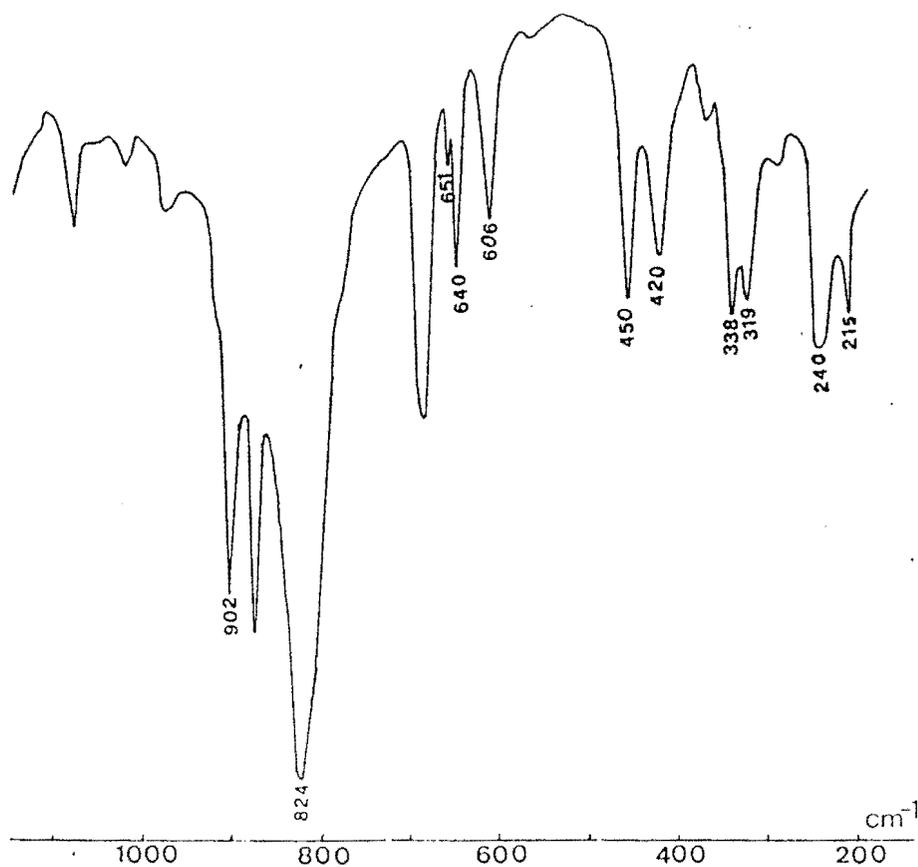


figure 17a: Spectre infrarouge de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

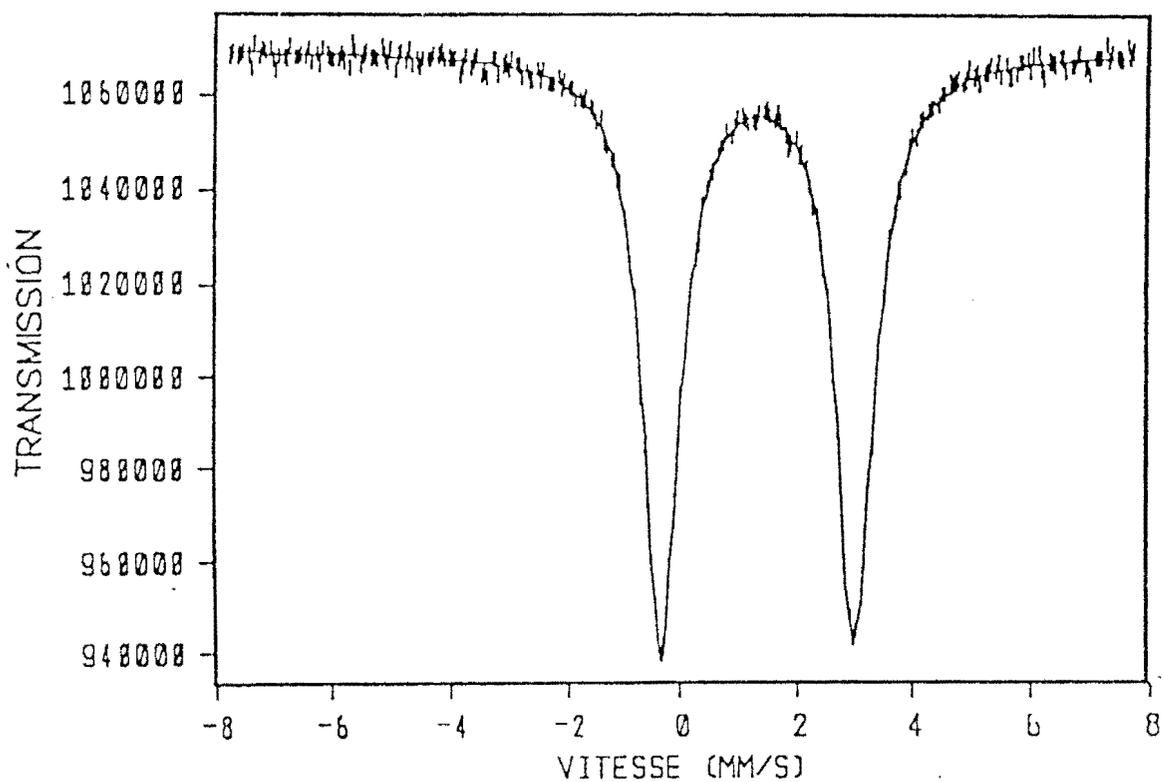


figure 17b: Spectre Mössbauer de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

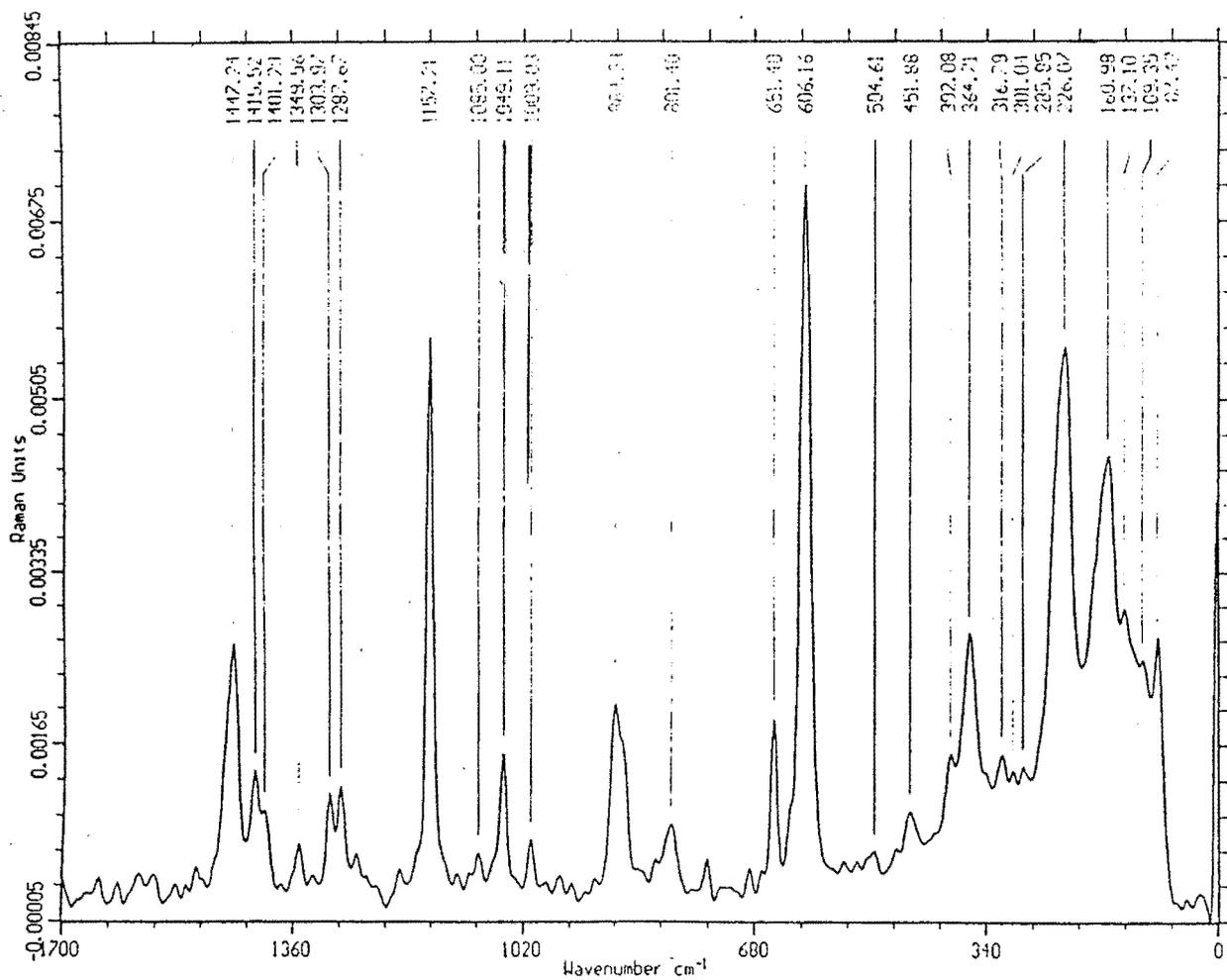


figure 17c: Spectre Raman de $(\text{Me}_2\text{AsO}_2)_2\text{SnBu}_2 \cdot \text{Me}_2\text{AsO}_2\text{SnBu}_2\text{Cl}$

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 (ΔE) 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 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, CH_3CN , ...) 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 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 SnX_4 avec des oxoanions tétraédriques substitués et pyramidaux tels que H_2PO_2^- , Ph_2PO_2^- , $\text{Me}_2\text{AsO}_2^-$, PhAsO_3^{2-} et 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 A_4 et 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 SnX_4 est de symétrie D_{4h} , νSnX_4 doit faire apparaître trois modes de vibration de valence qui sont A_{1g} , B_{1g} et Eu . En infrarouge seule la vibration d'espèce Eu apparaît sous forme d'une bande intense et en Raman les vibrations d'espèce A_{1g} et B_{1g} apparaissent sous forme de deux bandes intenses.

Dans l'isomère *cis* la molécule de SnX_4 est de symétrie C_{2v} ; la vibration de valence d'espèce A_1 apparaît en Raman sous forme d'une raie intense et l'autre vibration de valence d'espèce 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 νSnX ne nous permet pas de nous prononcer clairement sur la géométrie de la molécule de SnX_4 puisque l'éclatement dans le cas de la symétrie C_{2v} peut ne pas être net d'une part, et d'autre part Eu par effet de cristal peut se dédoubler.

Sur les spectres Raman de ces composés ($\text{A}_4^- \text{G}_4$) νSnX_4 apparaît sous forme d'une raie intense d'espèce A_1 et de deux ou trois raies moyennes ou faibles provenant de l'éclatement T_2 en A_1 , B_1 et B_2 .

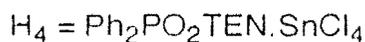
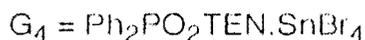
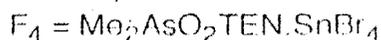
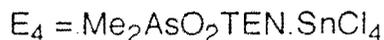
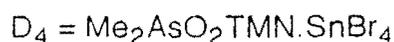
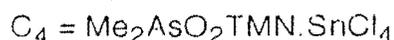
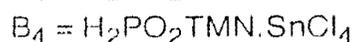
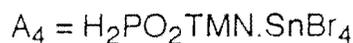


Tableau XVa: Données infrarouge des complexes A₄- H₄

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

ωPH₂ et ρPH₂ sont localisés respectivement vers 1110 cm⁻¹ et 810 cm⁻¹

Les valeurs entre parenthèses sont les fréquences des raies Raman

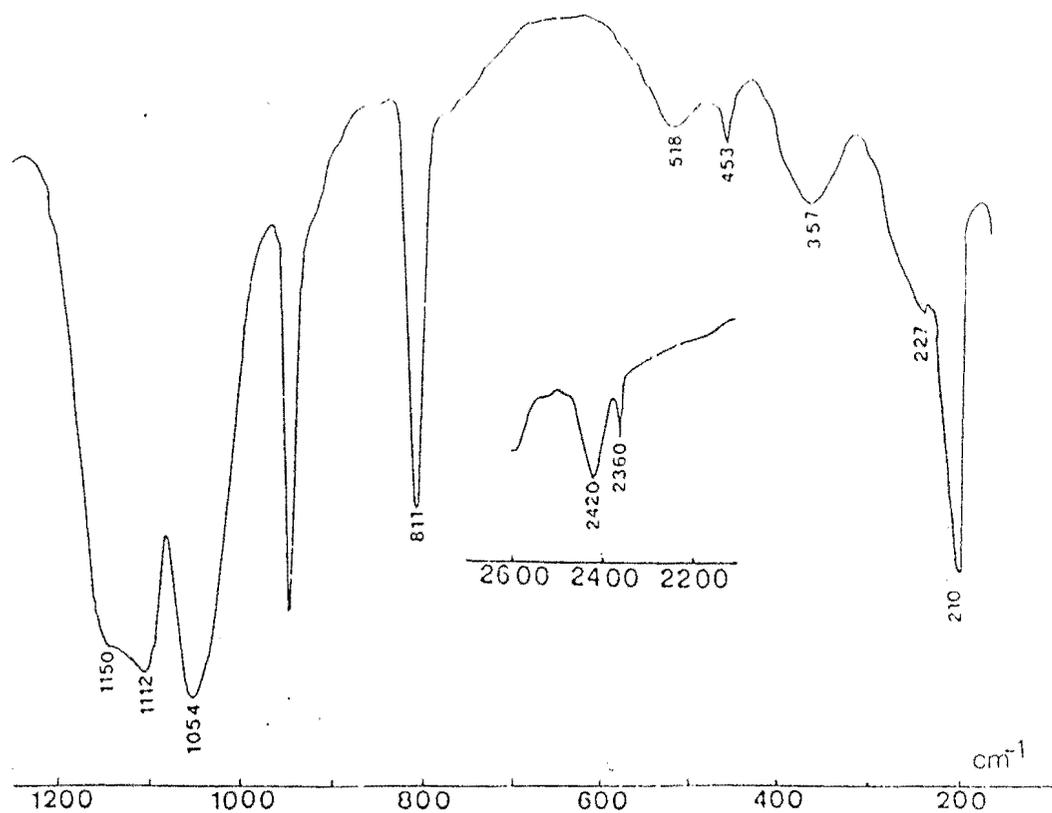
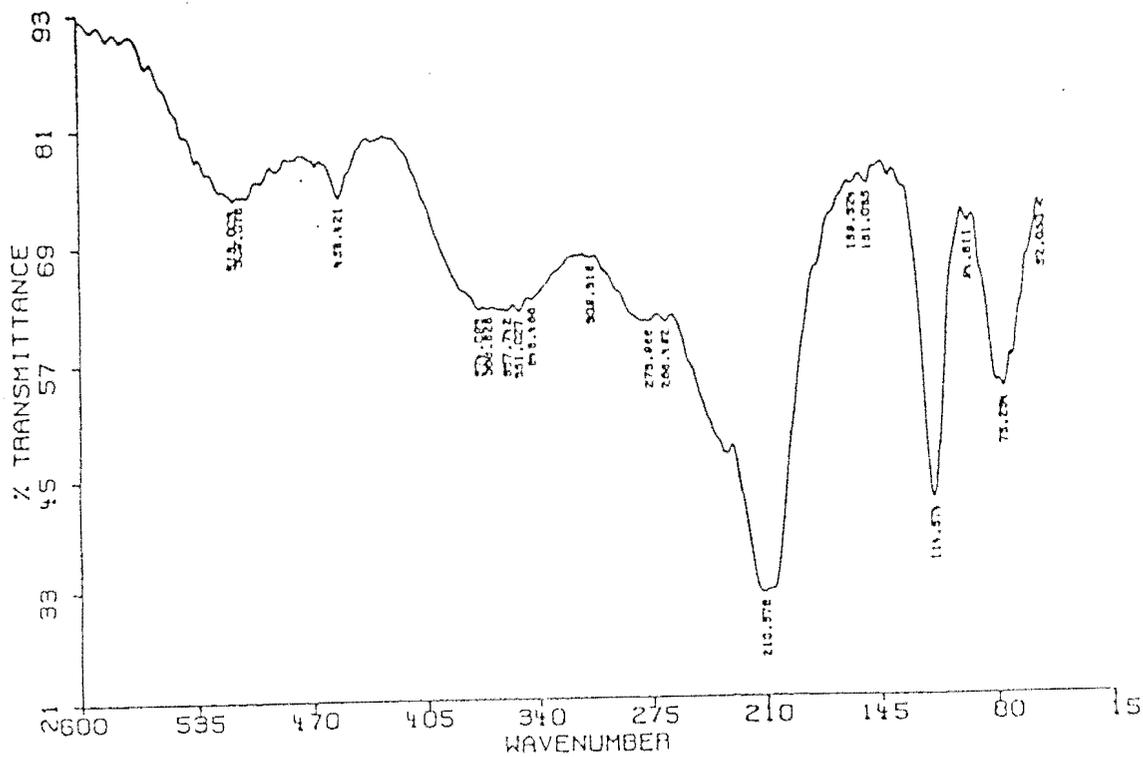


Figure 18a: Spectre Infrarouge de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnBr}_4$



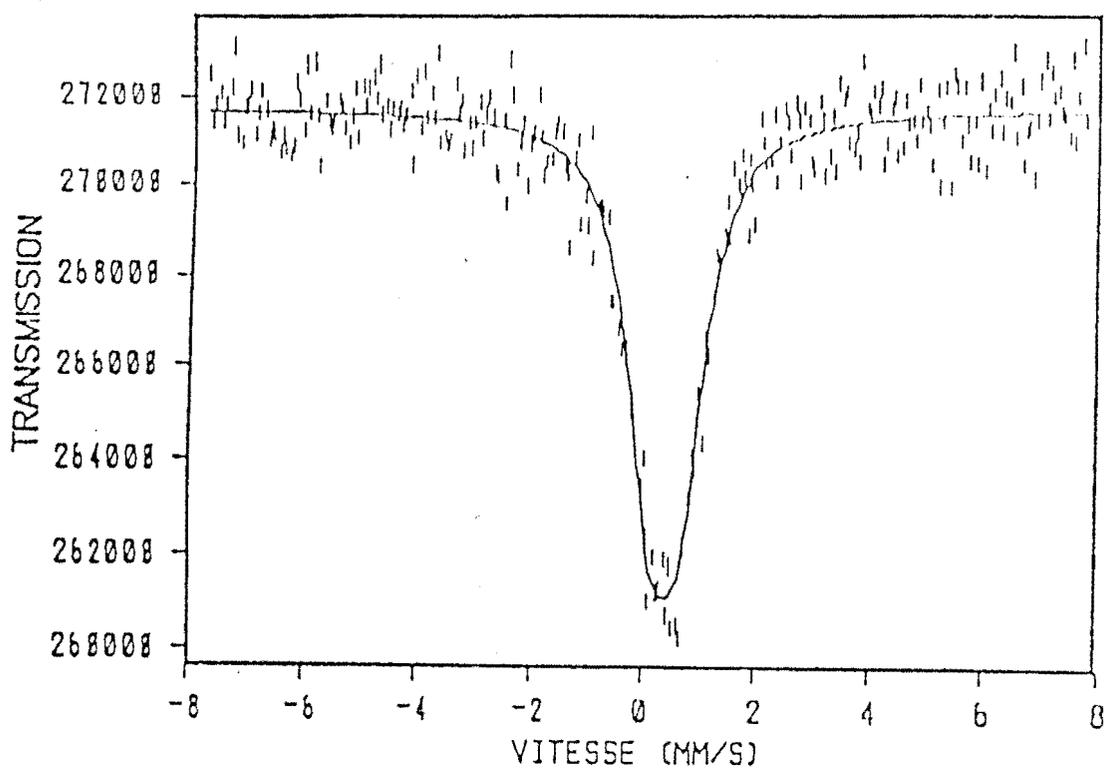


Figure 18b: Spectre Mössbauer de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnBr}_4$

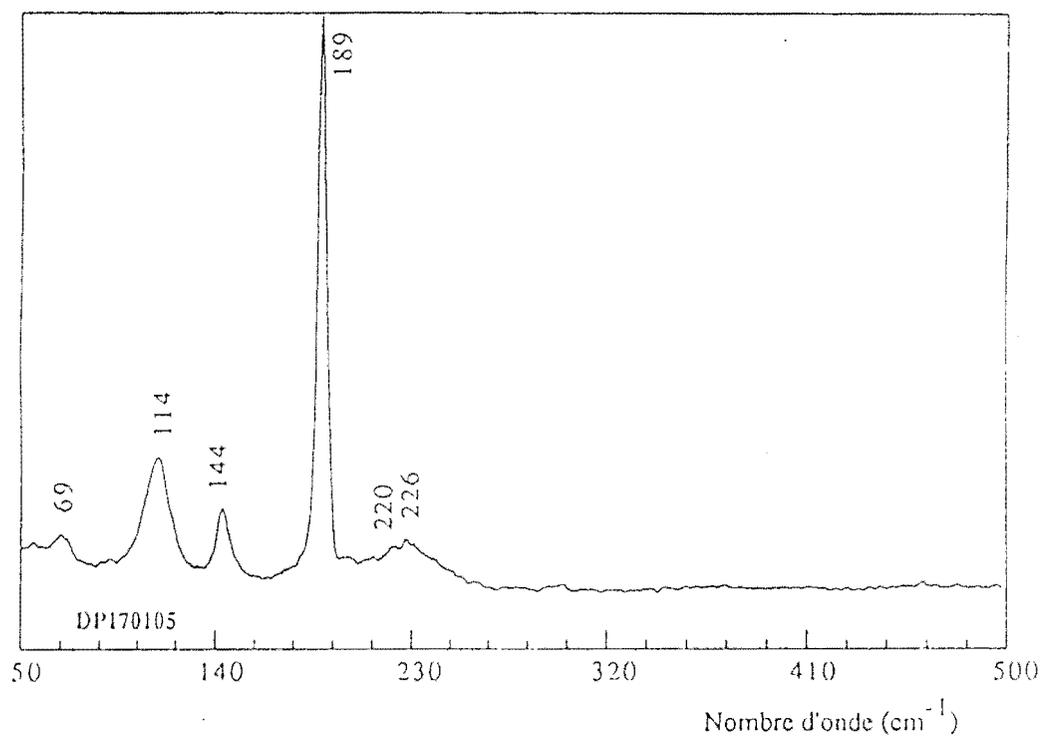


Figure 18c: Spectre Raman de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TMNSnBr}_4$

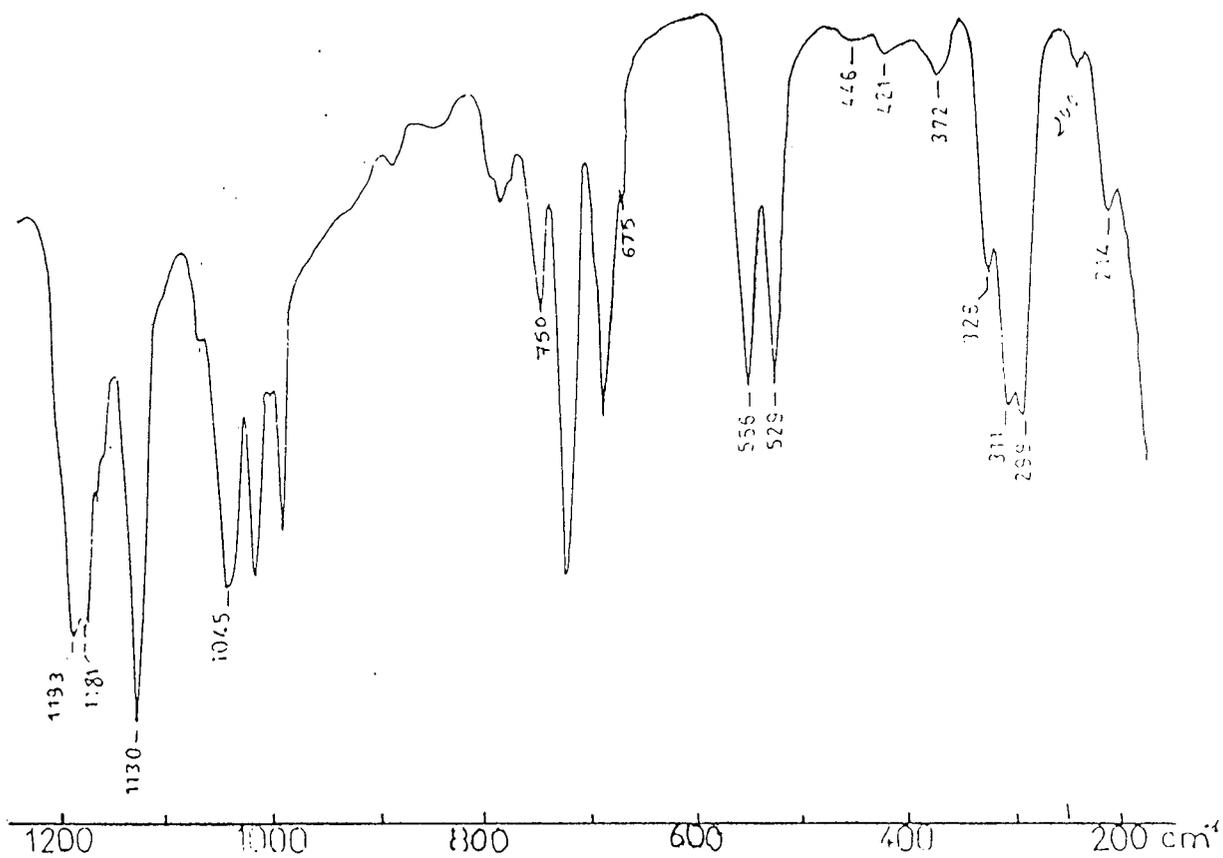


figure 18a' : Spectre infrarouge de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TENSnCl}_4$

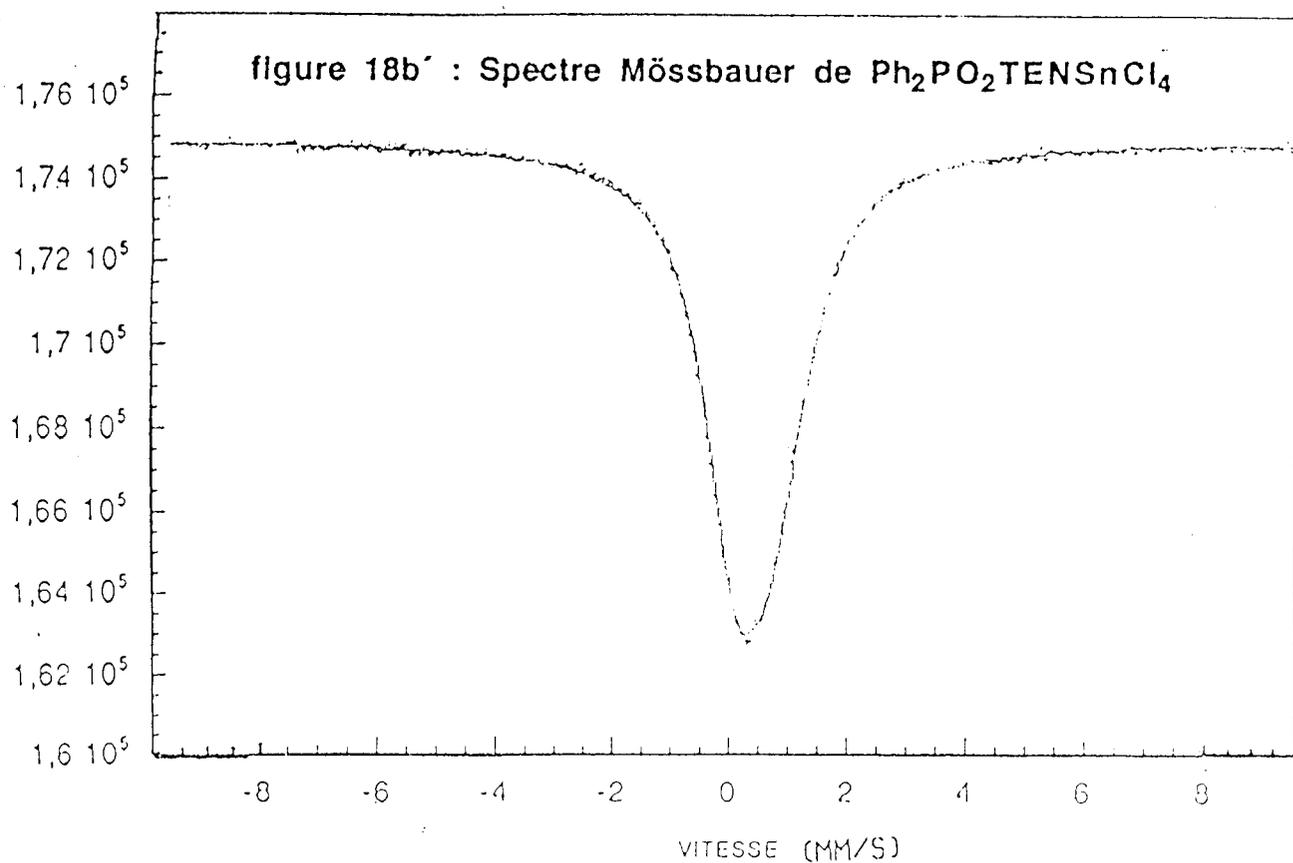


figure 18b' : Spectre Mössbauer de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TENSnCl}_4$

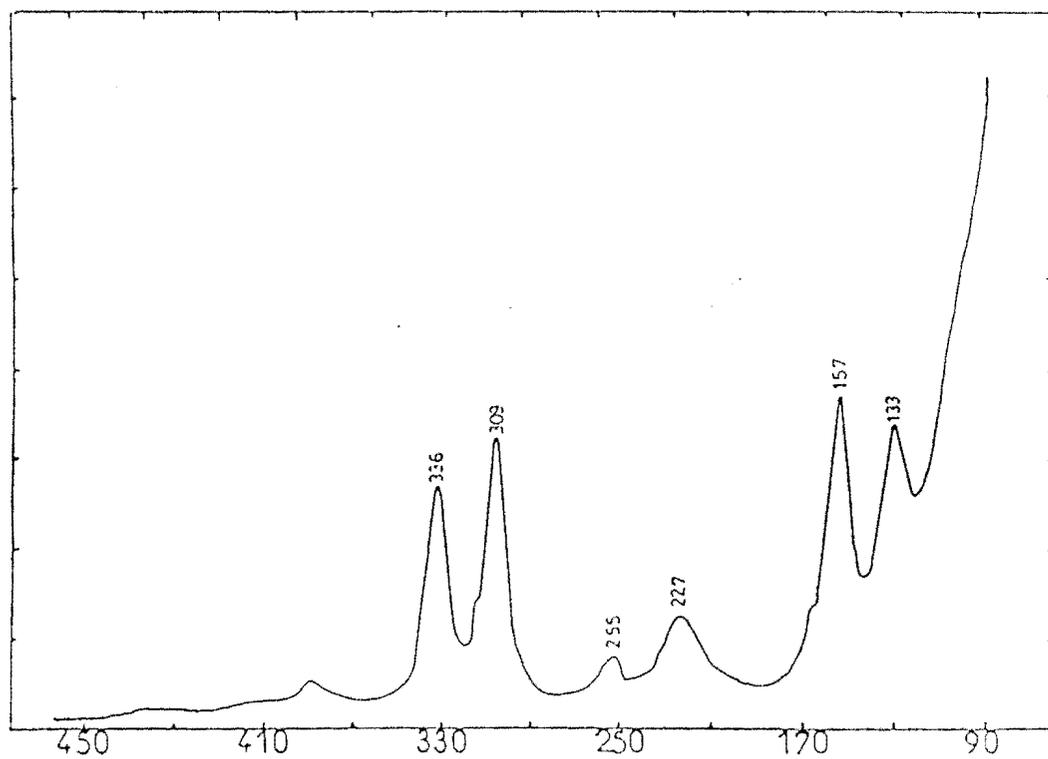


figure 18c' : Spectre Raman de $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{TENSnCl}_4$

La faiblesse des valeurs de l'éclatement quadripolaire ($\Delta E \leq 0,57\text{mms}^{-1}$) et la bande unique due à ν_{SnX_4} en Raman indiquent une coordination *cis* de la molécule de 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 $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TEN.SnCl}_4$ (H_4), les bandes à 328cm^{-1} et 311cm^{-1} sont dues respectivement à δPO_2 et ρPO_2 . Ces bandes apparaissent à 321cm^{-1} et 301cm^{-1} sur le spectre de $\text{H}_2\text{PO}_2\text{TEN.SnBr}_4$ (G_4).

Sur le spectre Raman νSnCl_4 qui apparaît sous forme de deux bandes intenses à 336 et 308cm^{-1} dues aux vibrations d'espèce A_{1g} et B_{1g} indique une transcoordination et une molécule de 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 H_4 ($\Delta E = 0,39\text{mms}^{-1}$). νSnO 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).

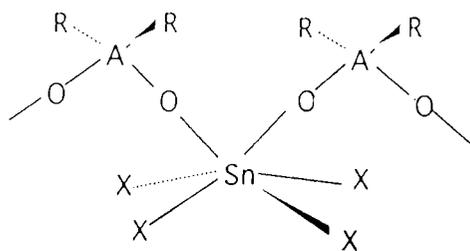


schéma 18a

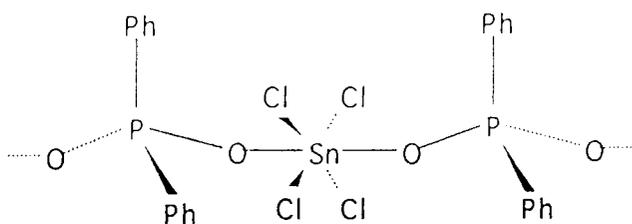


schéma 18b

Tableau XVb: Données Mössbauer des complexes A₄- H₄

Complexes	A ₄	B ₄	C ₄	D ₄	E ₄	F ₄	G ₄	H ₄
δ(mms ⁻¹)	0,58	0,18	0,25	0,40	0,26	0,43	0,46	0,30
ΔE(mms ⁻¹)	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 ⁻¹)	0,58	0,59	0,56	0,54	0,57	0,52	0,53
ΔE(mms ⁻¹)	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

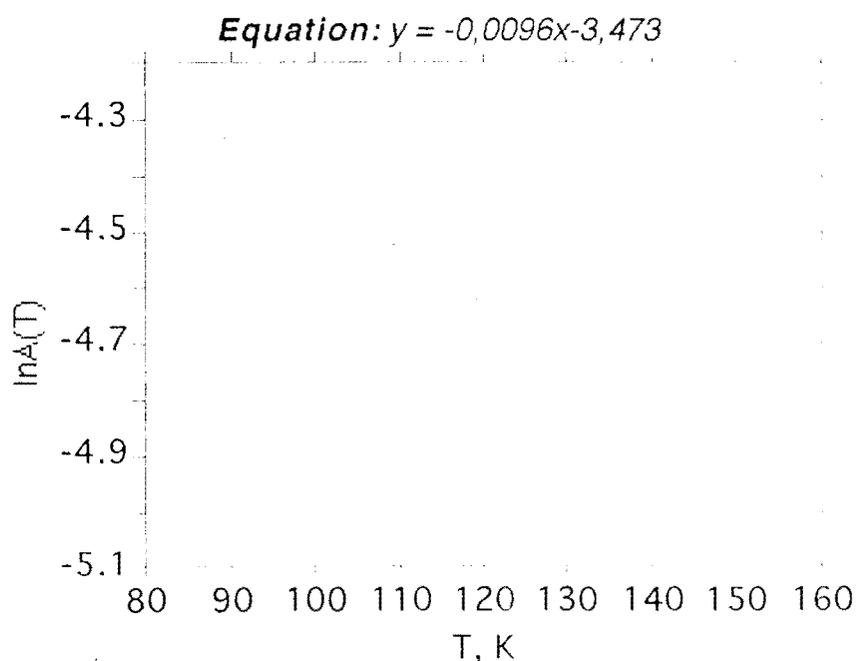


figure 18d: courbe $\ln(A) = f(T)$ de $H_2PO_2TMN.SnBr_4$

IV-2 (IO₃TEN)₂SnCl₄.H₂O (I₄)

Les spectres infrarouge, Mössbauer et Raman du composé sont respectivement reportées sur les figures 19a, 19b et 19c. Sur le spectre i. r. νH₂O, δH₂O et ρH₂O apparaissent respectivement à 3200, 1642 et 474 cm⁻¹. L'éclatement

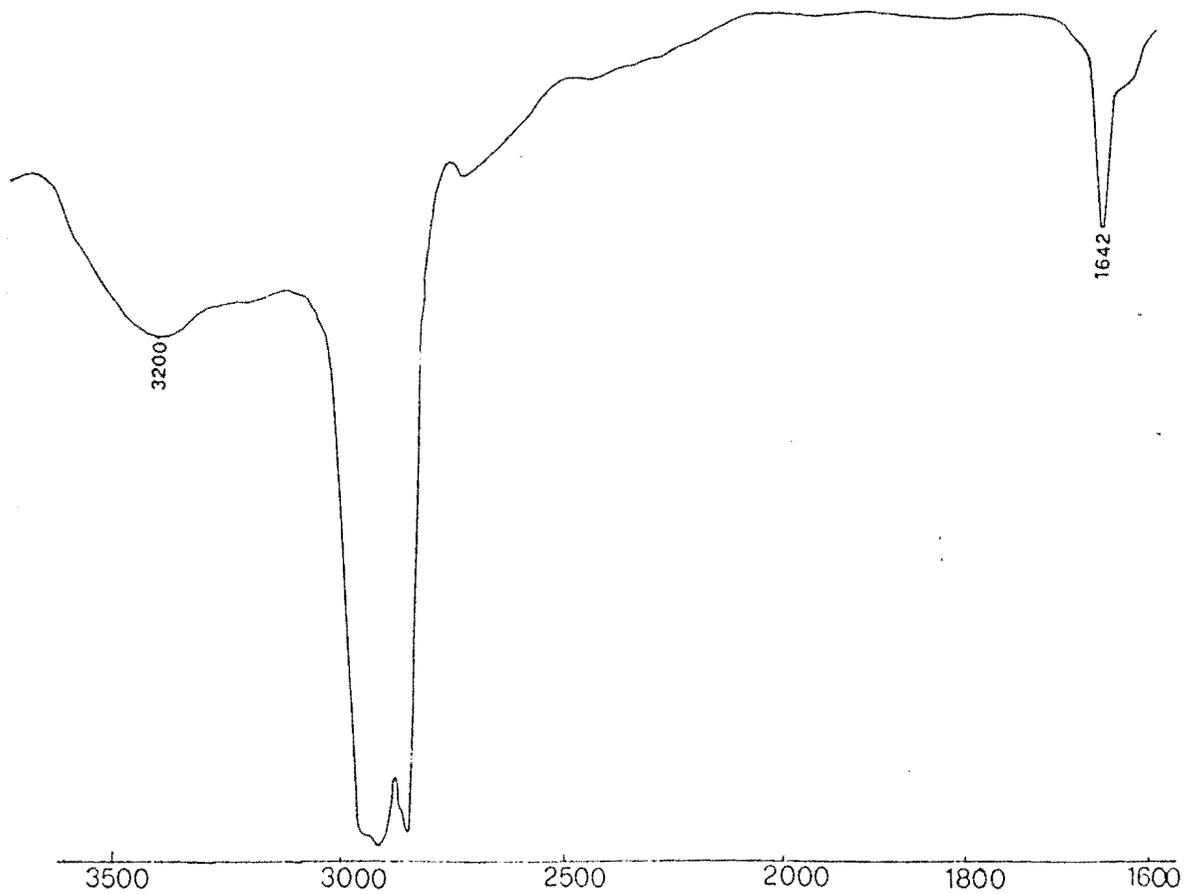
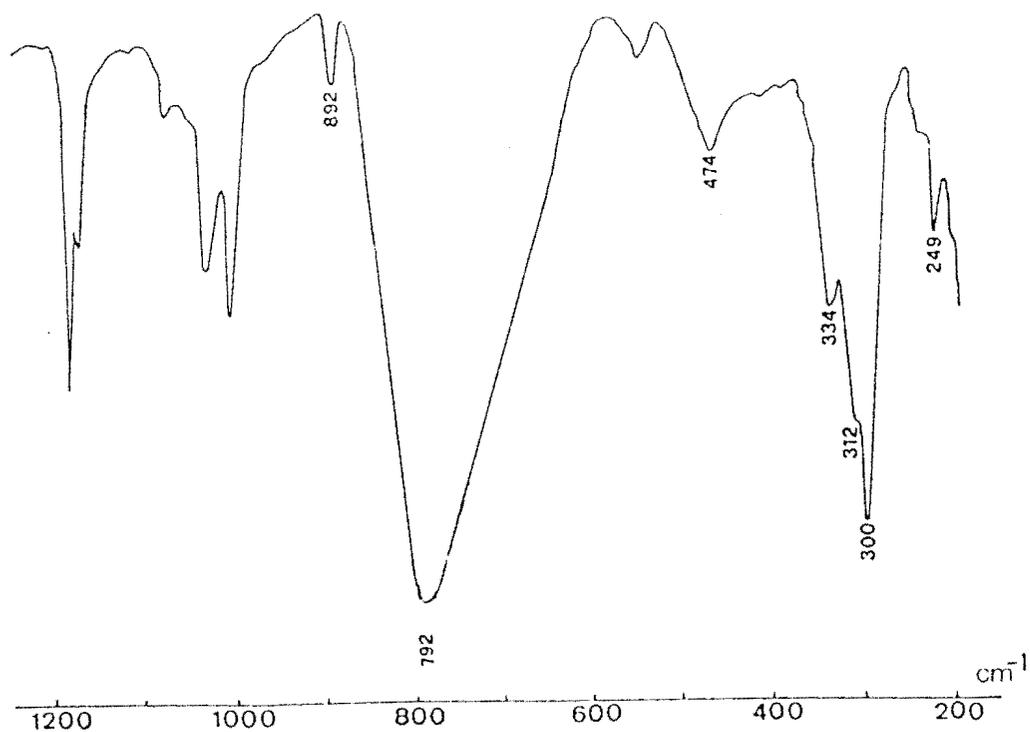


figure 19a: Spectre infrarouge de $(\text{IO}_3\text{TEN})_2\text{SnCl}_4$



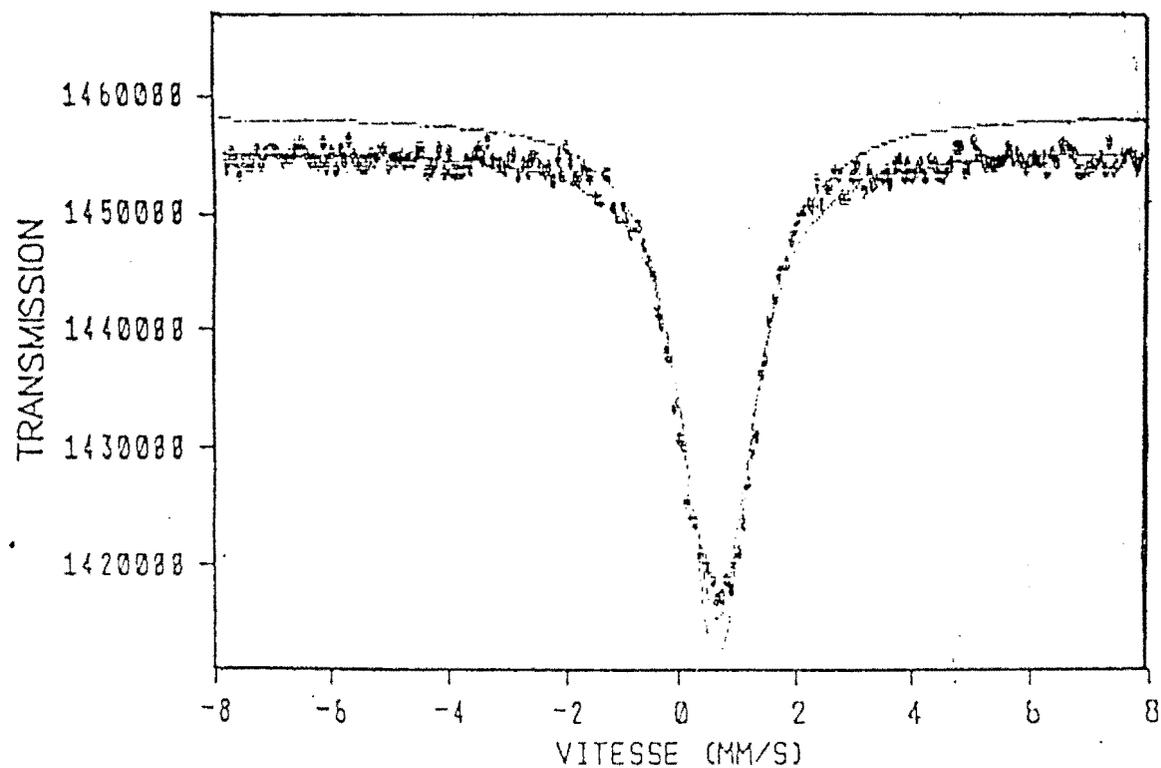


figure 19b: Spectre Mössbauer de $(\text{IO}_3\text{TEN})_2\text{SnCl}_4$

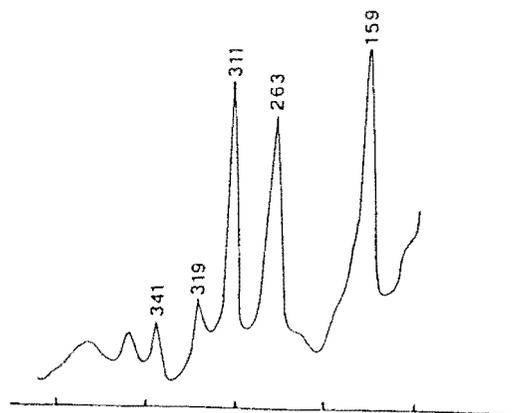


figure 19c: Spectre Raman de $(\text{IO}_3\text{TEN})_2\text{SnCl}_4$

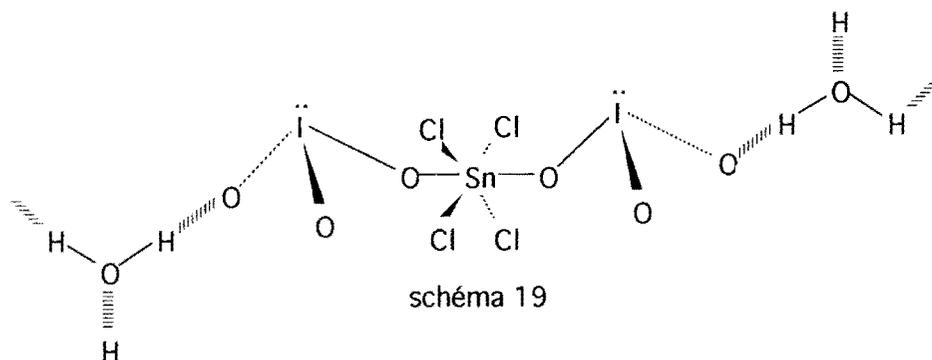
de ν_4 sous forme de deux bandes à 334 et 312 cm^{-1} en infrarouge et à 341 et 319 cm^{-1} en Raman indique que l'iodate est de symétrie C_s ou C_1 : l'iodate est O donneur. ν_{SnO} est localisée à 249 cm^{-1} .

Sur le spectre Raman (figure 19c) ν_{SnCl_4} qui apparaît sous forme de deux raies intenses dues aux vibrations d'espèce A_{1g} et B_{1g} à 311 cm^{-1} et 263 cm^{-1} indique une molécule de SnCl_4 de symétrie D_{4h} et nous permet d'attribuer à ν_{SnCl_4} d'espèce E_u la bande intense qui apparaît en i.r. à 300 cm^{-1} .

Données Mössbauer ($\delta = 0,41\text{mms}^{-1}$; $\Delta E = 0,58\text{mms}^{-1}$; $\Gamma = 0,91$); ΔE se situe à la limite des valeurs de ΔE 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 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 cm^{-1} est due à ν_{AsO_3} ; ν_{SnO} apparaît à 250 cm^{-1} .

ν_{SnCl_4} qui apparaît en Raman sous forme d'une raie intense à 308 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 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 SnCl_4 *cis* coordonnée de symétrie C_{2v} (schéma 20a) ou une structure dimère contenant des anions monochélatants et unidentates (schéma 20b).

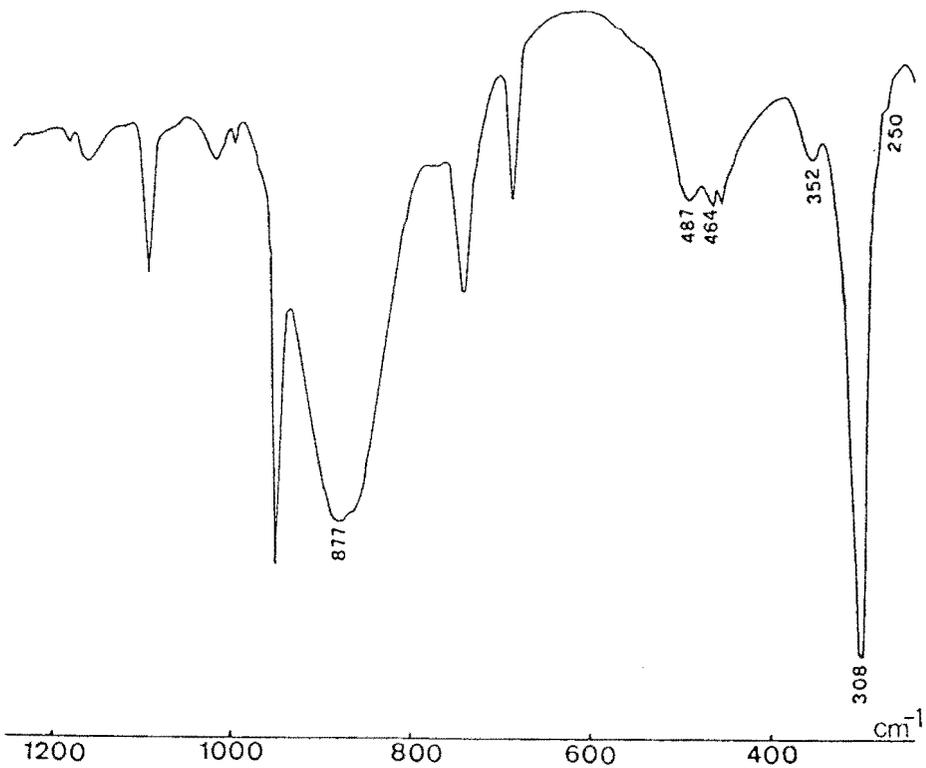
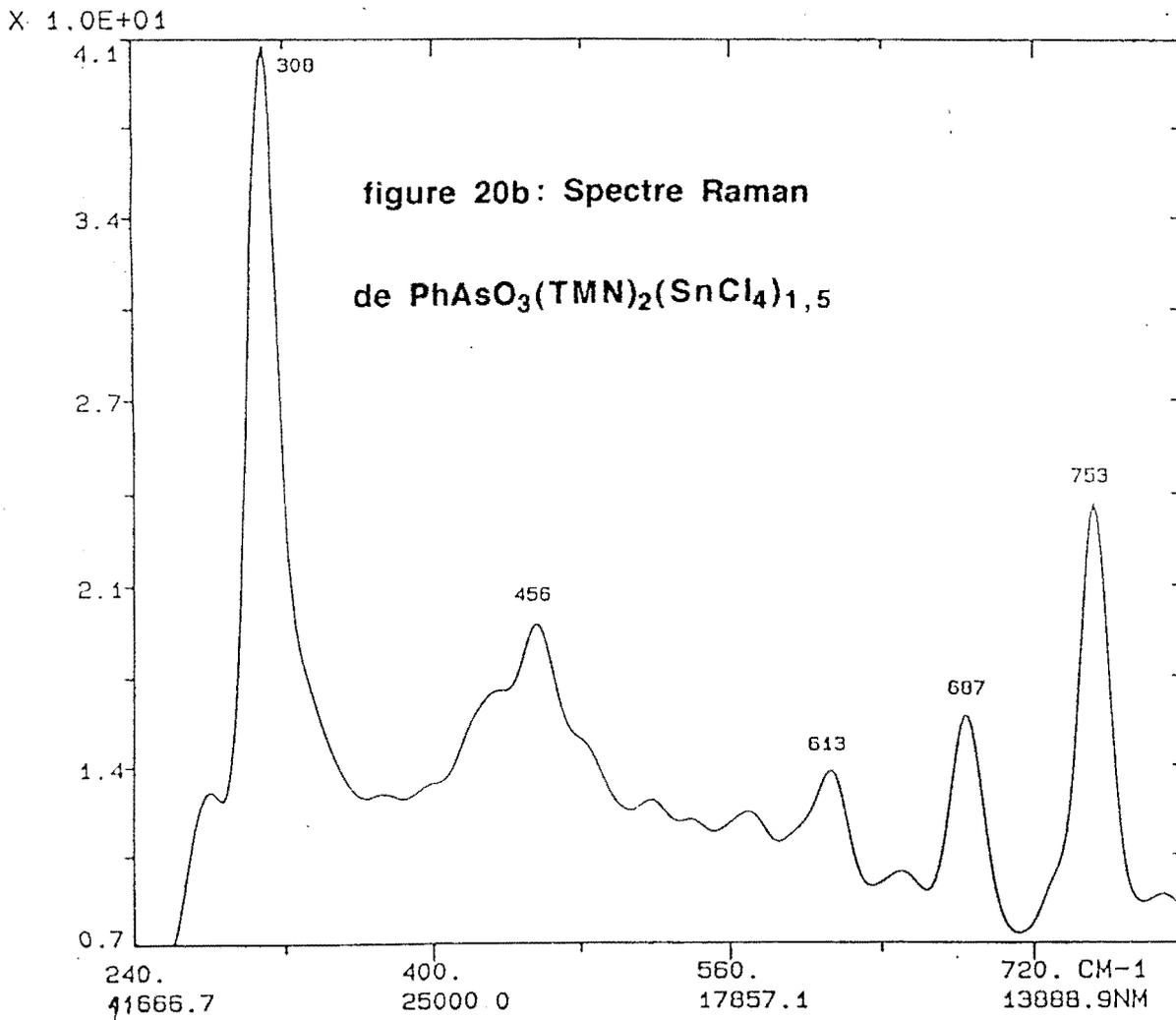


figure 20a: Spectre infrarouge de $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$



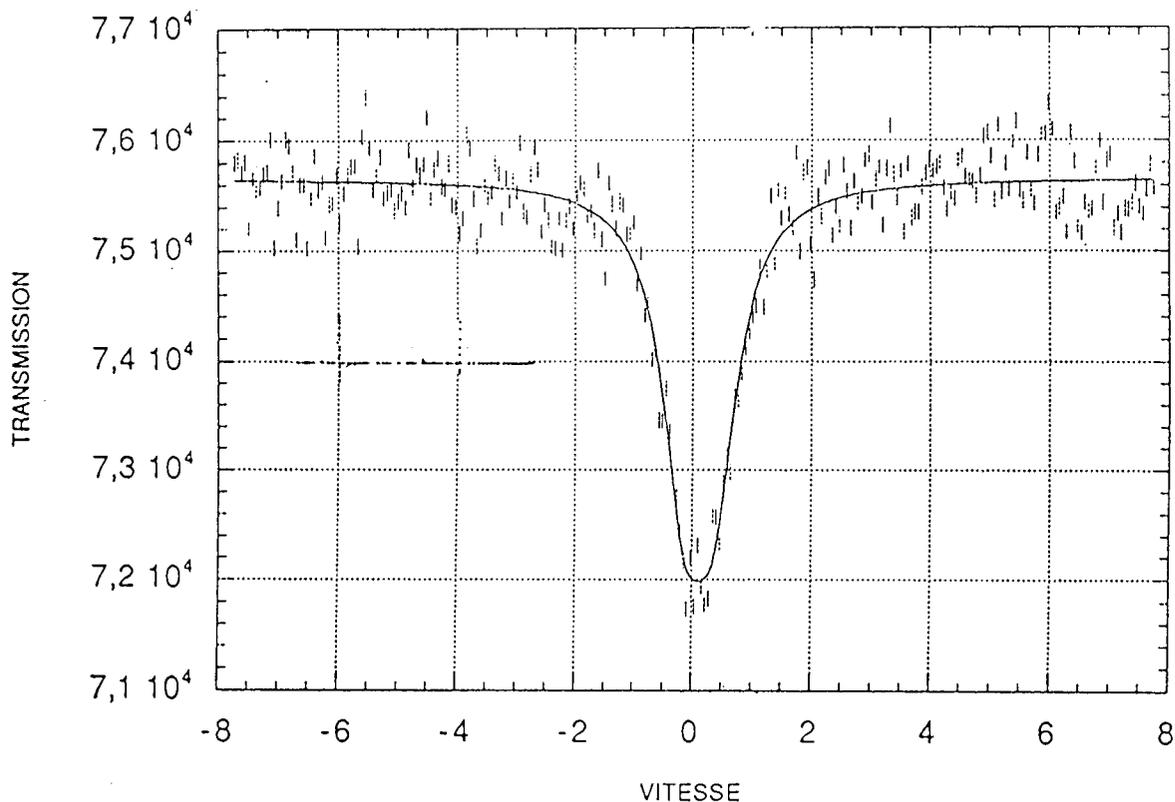
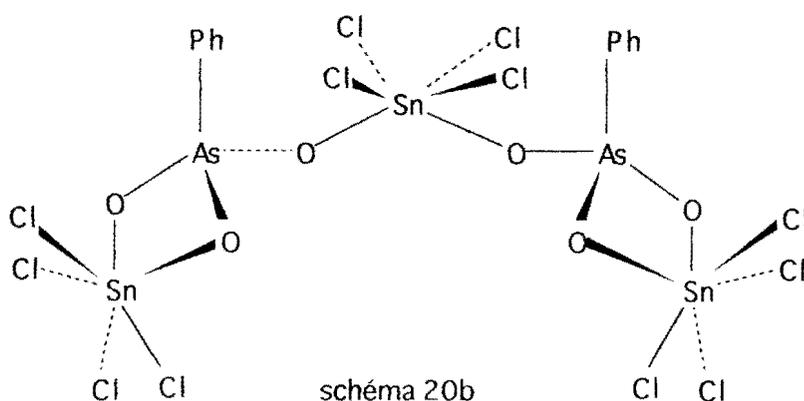
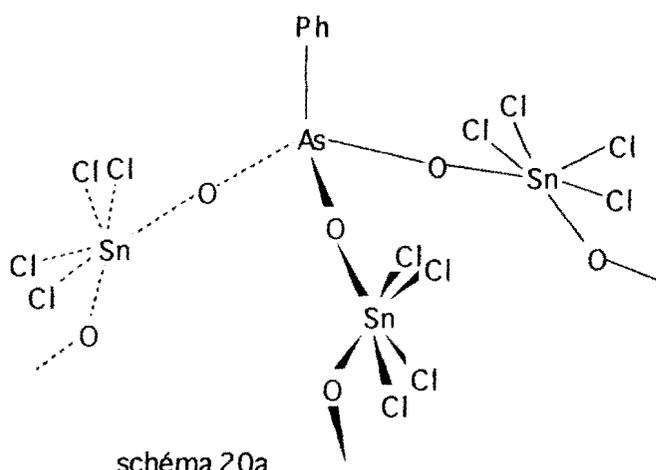


figure 20c : Spectre Mössbauer de $\text{PhAsO}_3(\text{TMN})_2(\text{SnCl}_4)_{1,5}$

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: 3340cm^{-1} (F), 3325cm^{-1} (m) νNH_2 ; 1594cm^{-1} (tF) δNH_2 ; 1035cm^{-1} (F) ωNH_2 ; 514cm^{-1} (F) ρNH_2 ; 885cm^{-1} (F), 825cm^{-1} (ep) νAsO_3 ; 641cm^{-1} (m) νAsC ; 466cm^{-1} (F) δAsO_3 ; 301cm^{-1} (tF) νSnCl_4 ; 249cm^{-1} (f) νSnO .

La largeur de la bande de vibration due à νSnCl_4 ne nous permet pas de nous prononcer avec certitude sur la géométrie de la molécule de 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 ΔE qui est inférieure à $0,57\text{mms}^{-1}$ permet de penser que 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).

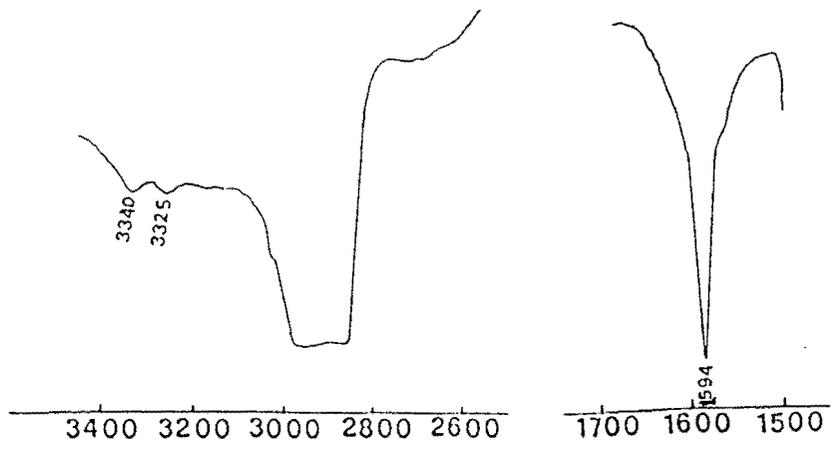
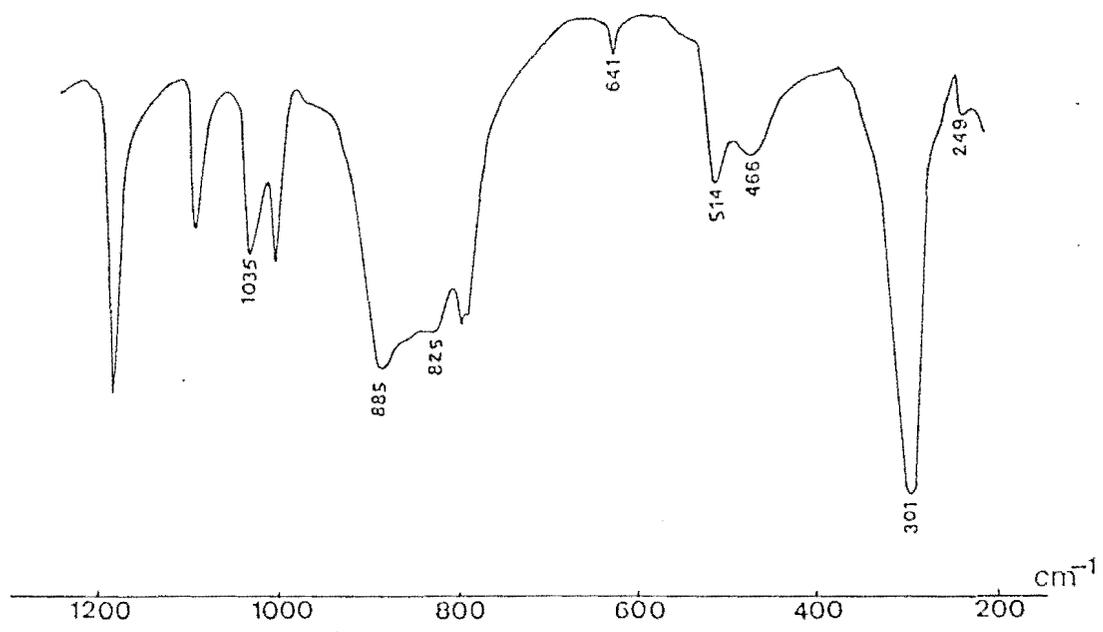


figure 21a: Spectre infrarouge de $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{TEN})_2(\text{SnCl}_4)_2$



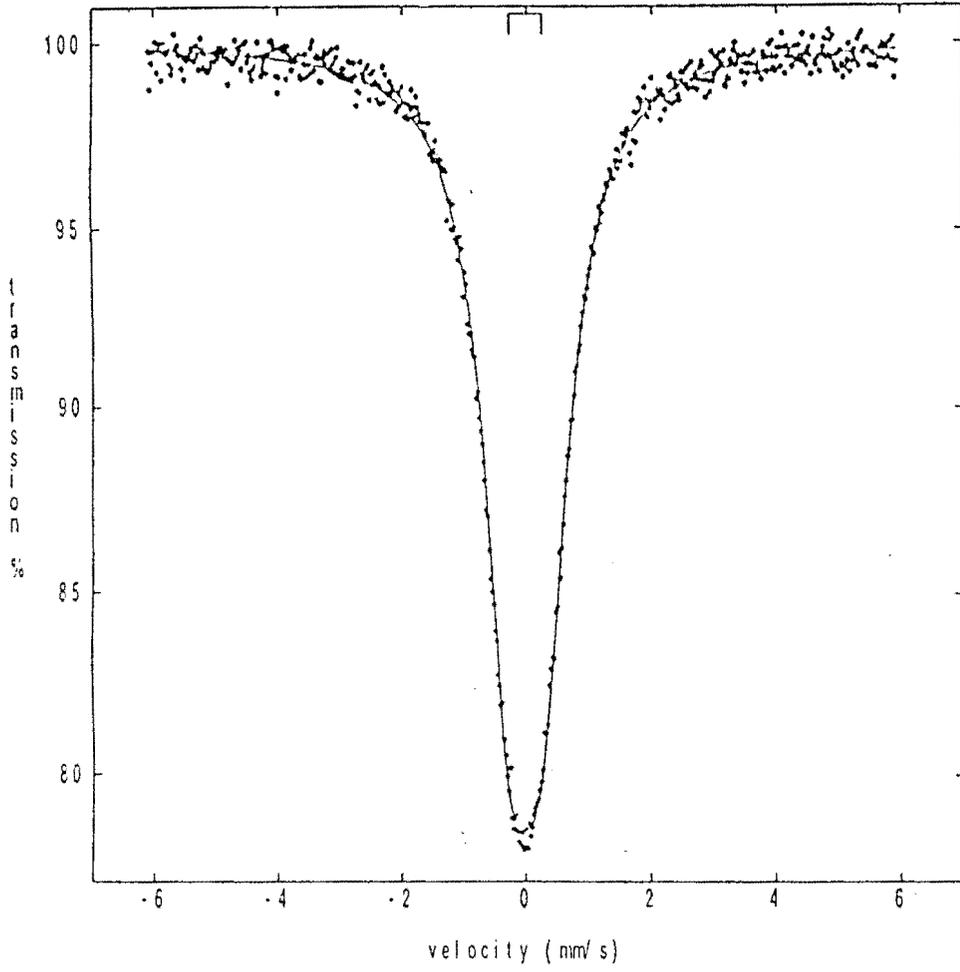
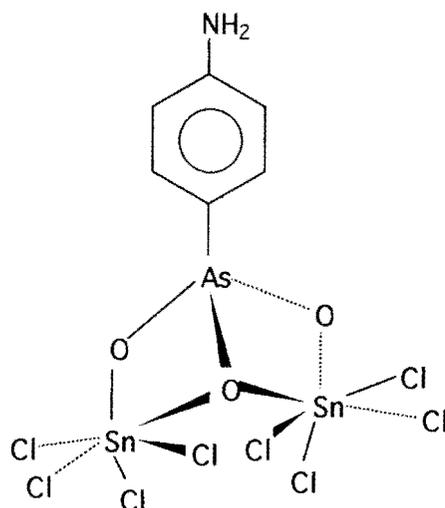


figure 21b: Spectre Mössbauer de $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3(\text{TEN})_2(\text{SnCl}_4)_2$



shéma 21

IV-5 $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnX}_4)_{1,5}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (L_4, M_4)

Les données infrarouge de ces complexes sont reportées sur le tableau XVI et les spectres i. r., Mössbauer et Raman du complexe M_4 sont représentés respectivement sur les figures 22a, 22b et 22c.

Ces complexes ont été obtenus par oxydation de l'anion HPO_3^- en HPO_4^- . Cette oxydation se manifeste par la disparition de la bande de vibration due à νPH vers 2380 cm^{-1} comme dans le cas de $(\text{TMN})_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{SnPh}_3\text{Cl}$. νPOH et δPOH sont localisées respectivement à 840 cm^{-1} et 465 cm^{-1} pour les spectres des deux complexes.

Sur les spectres Raman de ces complexes νSnX_4 apparaît sous forme d'une raie intense d'espèce A_1 à 308 cm^{-1} pour le complexe chloré et à 191 cm^{-1} pour le complexe bromé.

Données Mössbauer : L_4 : $\delta = 0,13 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E = 0,00 \text{ mms}^{-1}$, $\Gamma = 1,46 \text{ mms}^{-1}$;

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 νSnX_4 en Raman pour les deux complexes indiquent une coordination *cis* de la molécule de SnX_4 d'où une symétrie C_{2v} . (30- 33)

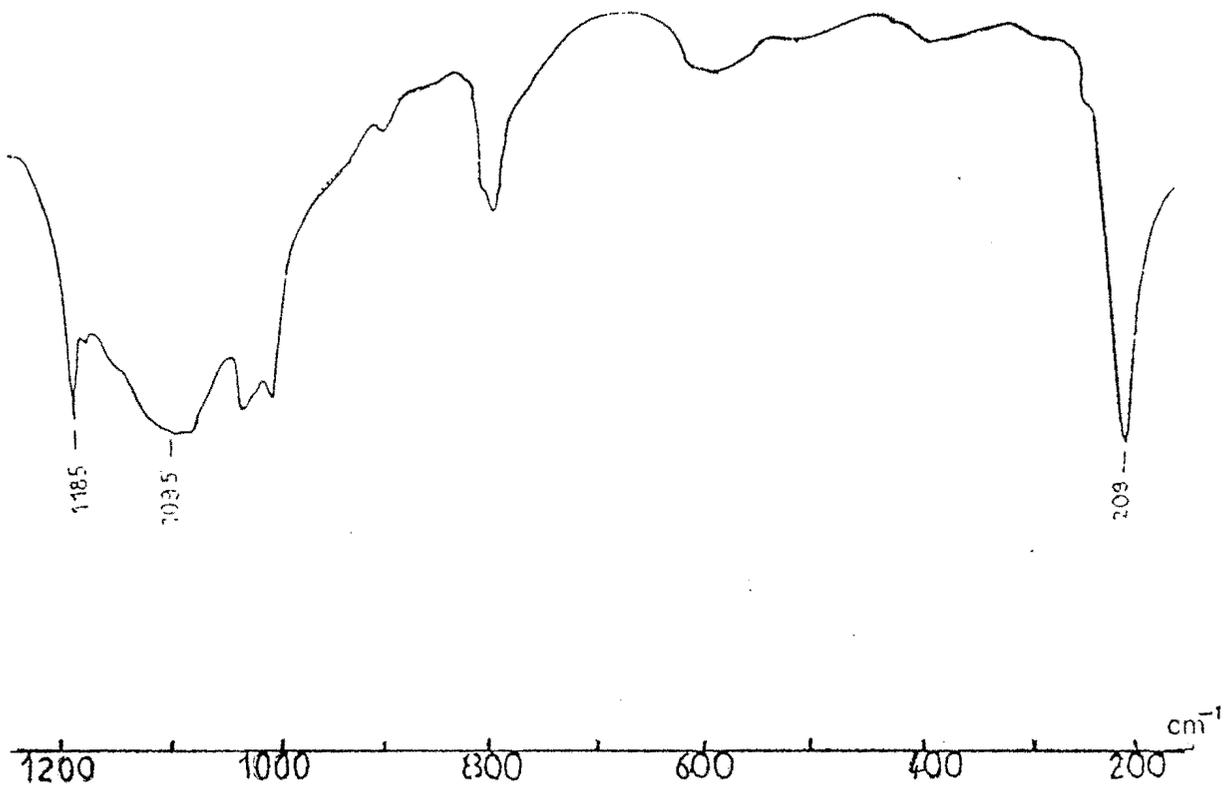
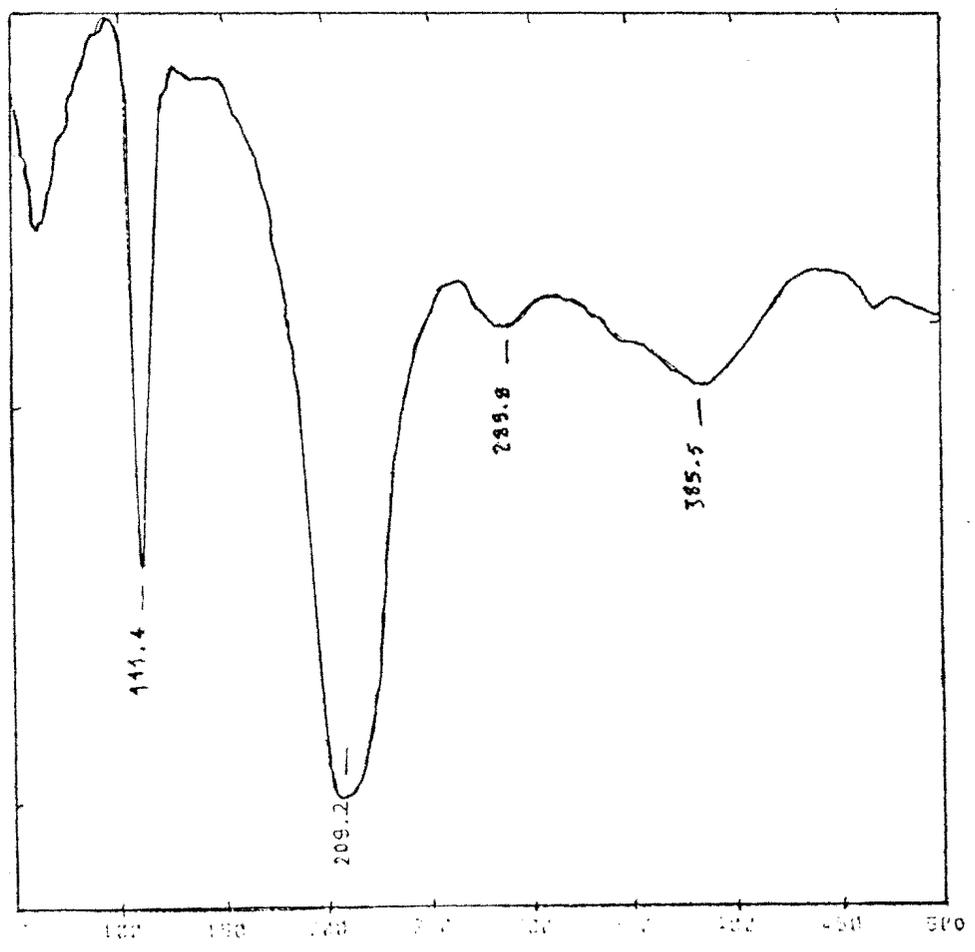


figure 22a: Spectre infrarouge de $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnBr}_4)_{1,5}$



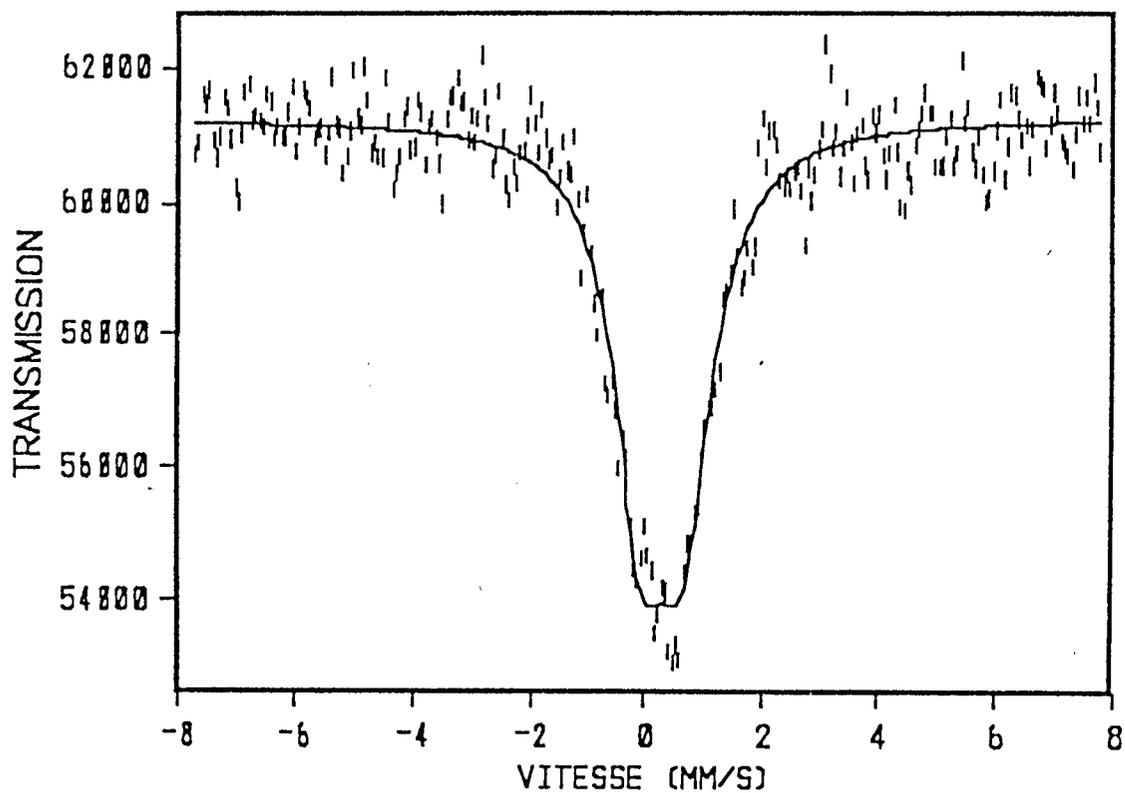


figure 22b: Spectre Mössbauer de $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnBr}_4)_{1,5}$

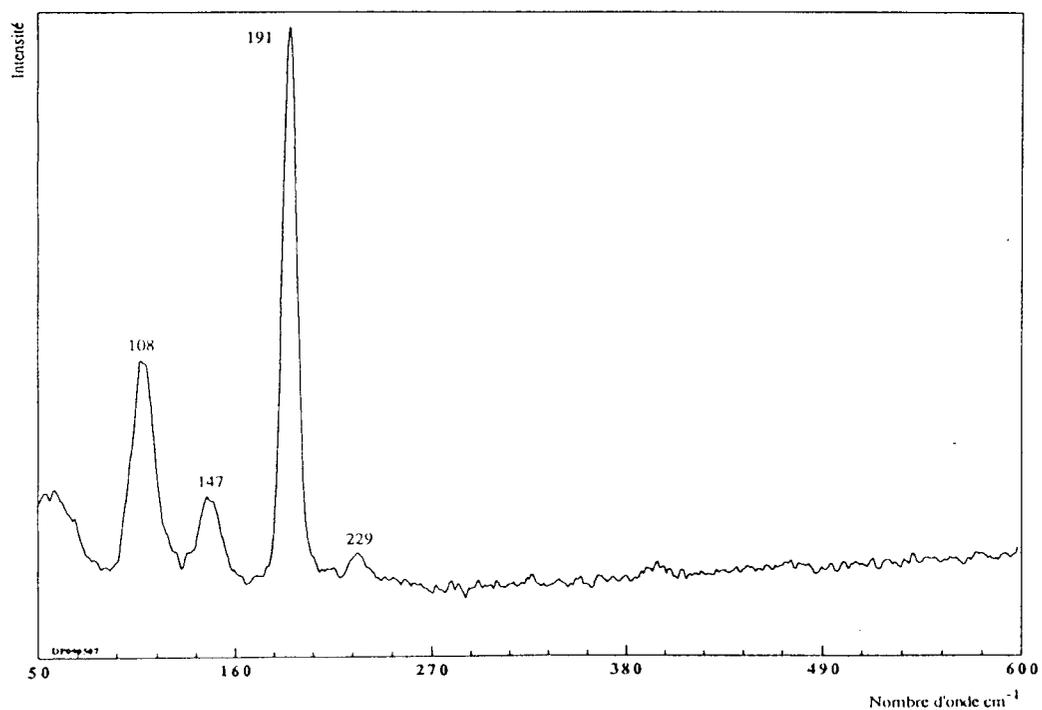


figure 22c: Spectre Raman de $\text{HPO}_4(\text{TEN})_2(\text{SnBr}_4)_{1,5}$

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 SnX_4 *cis* coordonnée (schéma 22).



Tableau XVI: Données infrarouge des complexes L_4 - M_4

	νPOH	νPO_3	δPH	δPO_3	νMX_2	νMO
A	840m	11875m 1170f 1100F	395f	595m 550m	270F	280m
B	840m	1185m 1095F	385f	595m 550f	300tF	289f

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

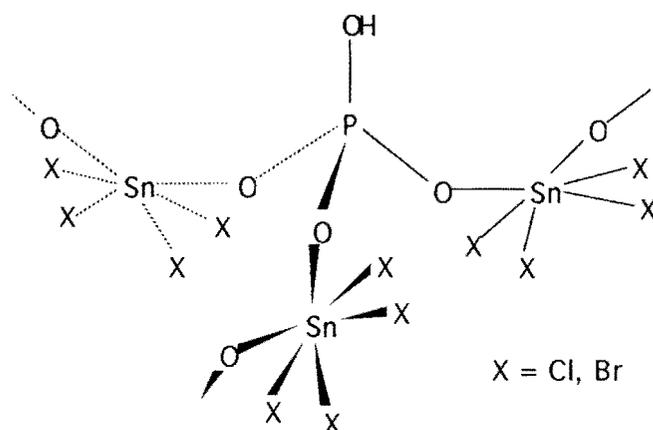


schéma 22

CONCLUSION

Dans ce travail une série de complexes de SnX_4 (X = Cl, 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 SnX_4 . **L'insuffisance de la seule étude par spectroscopie i. r. pour différencier les géométries *cis* et *trans* de 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 ^1H , ^{13}C , et ^{119}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 SnX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), 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 SnX_4 et la polymérisation.

L'insuffisance de l'étude par spectroscopie i. r. seule pour différencier les géométries *cis* et *trans* de 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
- 1°/- B. J. HATHAWAY *Struct. Bond. (Berlin)*, 14 (1973) 19
- 1°/- B. J. HATHAWAY et A. E. UNDERHILL *J. Chem. Soc.*, (1960) 648
- 1°/- B. J. HATHAWAY in *Comprehensive Coordination Chemistry; ligands;*
Pergamon Press; vol. 2, 1ère ed; (1987) 413
- 1°/- 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)
- 1°/- C. BELIN, M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, J. POTIER et J. ROZIERE *J. C. S.*
Chem. Comm., (1980) 105
- 1°/- T. CHAUSSE, J. L. PASCAL et J. POTIER, *Nouv. J. de Chim.*, 5, (1960) 261
- 1°/- Z. K. NIKITINA et U. YA ROSOLOVSKII *Russ. J. Inorg. Chem. (Eng. Trans.)*,
25, (1980) 715
- 1°/- 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
- 10°/- 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 SnX_4 avec les anions R_2MO_2^- ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{M} = \text{As}, \text{P}$) de préférer une structure polymérique.