

Mémoire / Full paper

Synthèse et caractérisation par spectroscopies infrarouge et Mössbauer de nouveaux dérivés glutarato, 3,3-diméthylglutarato et hydrogénéooxalato contenant le résidu SnR_2 [$\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$]

Mouhamadou Sembène Boye, Aminata Diassé-Sarr*

Laboratoire de chimie minérale et analytique (LA.CHI.MI.A), département de chimie,
faculté des sciences et techniques, université Cheikh-Anta-Diop, Dakar, Sénégal

Reçu le 29 septembre 2006 ; accepté après révision le 19 décembre 2006
Available online 6 March 2007

Résumé

La synthèse et l'étude par spectroscopie infrarouge et Mössbauer de cinq dérivés organostanniques glutarato, 3,3-diméthylglutarato et hydrogénéooxalato ont été étudiées. Sur la base des données spectroscopiques, des structures discrètes et polymères ont été proposées, les oxoanions ayant un comportement à la fois mono- et bichélatant. *Pour citer cet article : M. Sembène Boye, A. Diassé-Sarr, C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Synthesis, and infrared and Mössbauer spectroscopic studies of new glutarato, 3,3-dimethylglutarato and hydrogénéooxalato derivatives containing the SnR_2 residue [$\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$]. Synthesis as well as infrared and Mössbauer data of five dialkyltin glutarato, 3,3-dimethylglutarato and hydrogénéooxalato derivatives are reported. Based on their spectroscopic data, discrete and polymeric structures are suggested, the oxoanions behaving as mono or bichelating ligands. *To cite this article: M. Sembène Boye, A. Diassé-Sarr, C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : Diorganostanniques ; Glutarato ; 3,3-Diméthylglutarato ; Infrarouge ; Mössbauer ; Spectroscopies

Keywords: Diorganotin; Glutarato; 3,3-Dimethylglutarato; Infrared; Mössbauer; Spectroscopies

1. Introduction

L'étude de la nature coordinante des oxoanions tétraédriques, pyramidaux ou substitués a fait l'objet de

plusieurs travaux dans notre laboratoire [1–10]. De même, l'étude des dicarboxylates y a été initiée récemment par la synthèse de composés malonato, succinato et maléato [11–12]. Tiekink [13] a fait une synthèse des travaux sur les carboxylates. De façon générale, peu de travaux ont été publiés quant aux complexes organostanniques glutarato, 3,3-diméthylglutarato et

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : diasseam@yahoo.fr (A. Diassé-Sarr).

hydrogénéoxalato. L'objet du présent travail réside dans la synthèse et la caractérisation par spectroscopies infrarouge et Mössbauer de cinq dérivés organostanniques contenant des dicarboxylates.

2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse des ligands

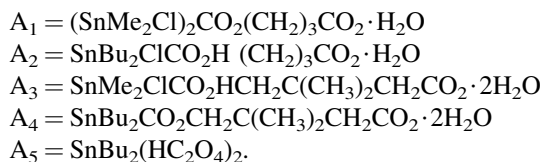
Les ligands $L_1 = \text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{TMN}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $L_2 = \text{CO}_2\text{HCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{TMN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $L_3 = (\text{HC}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont obtenus par neutralisation totale ou partielle des acides $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par TMNOH (20% en solution aqueuse) ou éthylène diamine (98%). Le mélange obtenu est agité pendant 2 h environ à température ambiante. Pour L_1 et L_2 , les solutions limpides obtenues ont été mises à l'étuve à 60 °C pendant quelques jours, et les cristaux blancs obtenus ont été recueillis et séchés sur P_2O_5 , alors que pour L_3 le précipité blanc obtenu a été lavé à l'éthanol et séché sur P_2O_5 .

2.2. Synthèse des complexes

Tous les complexes sont obtenus en mélangeant à température ambiante les sels L_1 , L_2 et L_3 avec SnR_2Cl_2 ($R = \text{Me}, \text{Bu}$) dans des stœchiométries indiquées dans le Tableau 1.

Les mélanges donnant des solutions limpides sont agités pendant 2 h environ et laissés à évaporer lentement pendant quelques jours, au terme desquels des cristaux blancs obtenus sont pêchés et séchés sur P_2O_5 , alors que ceux donnant des précipités blancs sont agités pendant 2 h, filtrés, lavés à l'éthanol à chaud, puis séchés sur P_2O_5 .

Les analyses élémentaires, effectuées au laboratoire de microanalyses de l'université de Padoue (Italie) sont reportées dans le Tableau 1.



3. Résultats et discussion

Les données infrarouge sont reportées dans le Tableau 2.

3.1. $A_1 = (\text{SnMe}_2\text{Cl})_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La présence d'une bande à 520 cm^{-1} attribuée à $\nu_s \text{SnC}_2$ indique un groupement SnC_2 non linéaire, alors que la bande à 275 cm^{-1} est attribuée à ν_{SnCl} [14]. La valeur de l'éclatement quadripolaire $Q.S. = 3,49 \text{ mm s}^{-1}$ est comparable à celle de SnMe_2Cl_2 (3,56 mm s^{-1}) [15] et $(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2\text{HPO}_4$ (3,64 mm s^{-1}) [16], qui ont une structure polymère contenant des étains à environnement octaédrique, avec une transcooordination dissymétrique des résidus SnMe_2 par les atomes d'oxygène, d'une part, et les atomes de chlore, d'autre part. La structure découlant des données spectroscopiques que nous proposons pour ce composé est une structure similaire à celle de $(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2\text{HPO}_4$ (Fig. 1).

3.2. $\text{SnR}_2\text{CIL} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [$L = \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2$ (A_2), $L = \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ (A_3)], $n = 1, 2$; $R = \text{Bu}, \text{Me}$

La présence, respectivement, d'une bande à 605 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du complexe A_2 et à 518 cm^{-1} sur celui du complexe A_3 , attribuée à $\nu_s \text{SnR}_2$ ($R = \text{Bu}, \text{Me}$), est caractéristique d'un groupement SnR_2 non linéaire ($\nu_s \text{SnBu}_2$ est localisée à 606 cm^{-1} sur le spectre du complexe $\text{SnBu}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{AsMe}_2)$ [17] et $\nu_s \text{SnMe}_2$ à 517 cm^{-1} sur celui du complexe $\text{SnMe}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{AsMe}_2)$ [16] et indiquent des groupements SnC_2 non linéaires).

Tableau 1

Sels utilisés, avec leurs stœchiométries

Dérivés/stœchiométrie	%C	%H	%N	NPO	Température de fusion
$\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{TMN}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (L_1)	42,39 (42,19)	10,87 (11,02)	7,60 (7,46)	CB	—
$\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{TMN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (L_2)	40,86 (40,76)	10,21 (10,05)	4,33 (4,82)	CB	—
$(\text{HC}_2\text{O}_4)_2\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L_3)	28,36 (28,02)	4,72 (5,02)	11,02 (11,92)	PB	—
$(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A_1) (1:2)	22,03 (21,62)	4,07 (4,39)	—	PB	>260 °C
$\text{SnBu}_2\text{ClCO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A_2) (1:1)	37,39 (36,91)	6,47 (6,42)	—	CB	106 °C
$\text{SnMe}_2\text{ClCO}_2\text{HCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A_3) (1:1)	28,48 (28,36)	5,53 (5,52)	—	PB	>260 °C
$\text{SnBu}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A_4) (1:1)	42,18 (42,26)	7,39 (6,95)	—	CB	104 °C
$\text{SnBu}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$ (A_5) (1:1)	35,06 (35,80)	4,86 (4,71)	—	PB	>260 °C

% Calculé (% trouvé) ; NPO = nature du produit obtenu ; CB = cristaux blancs ; PB = précipité blanc.

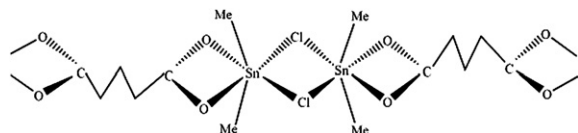
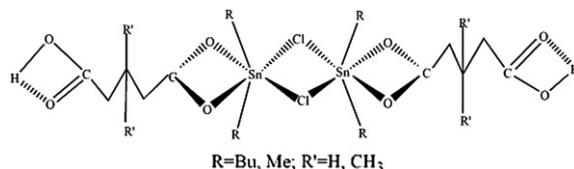
Tableau 2
Données infrarouge

Attributions	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
ν_{OH}	—	3425 L 2729 f 2670 f	3396 L 2725 f 2650 f	3425 L 2728 f 2653 f	3394 L 3327 ép
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3395 L	—	—	—	—
$\nu_{\text{CO}_2} + \nu_{\text{CO}}$	1699 ép 1625 tF 1566 tF	1740 m 1621 F 1568 tF	1672 F 1616 F 1559 m	1734 f 1636 m 1554 F	1687 F 1621 tF
$\delta_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{CO}_2} + \delta_{\text{CO}}$	1673 ép 796 F	1340 F 874 F 851 ép	1297 m 1257 m 1227 m 1157 ép	1261 m 1239 m 1156 m	794 tF
ρ_{CO_2}	598 ép 578 m 543 F	—	600 m 589 ép 532 m 495 F	552 m 474 F	483 F
ω_{CO_2}	481 f 461 f 445 f 351 m	468 F	453 m 416 ép 380 F 339 m 304 m	393 f	385 F
$\nu_{\text{as SnC}_2}$	561 ép	682 tF	568 F	639 F	683 m
$\nu_{\text{s SnC}_2}$	520 m	605 F	518 ép	606 F	—
ν_{SnCl}	275 F	285 F	273 tF	—	—
ν_{SnO}	227 m 213 m	212 m	202 F	291 F 208 f	240 F

L = large ; tF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ; ép = épaulement.

La valeur de l'éclatement quadripolaire du complexe A₂ ($Q.S. = 3,31 \text{ mm s}^{-1}$) est comparable à celle obtenue pour SnBu₂Cl(O₂AsMe₂) ($Q.S. = 3,33 \text{ mm s}^{-1}$) [17] et pour SnBu₂Cl₂ ($Q.S. = 3,38 \text{ mm s}^{-1}$) [18], alors que la valeur de l'éclatement quadripolaire du complexe A₃ ($Q.S. = 2,99 \text{ mm s}^{-1}$) est comprise entre celle de SnMe₂(OX)₂ ($Q.S. = 2,02 \text{ mm s}^{-1}$) [19] et celle de SnMe₂(ONMeCOMe)₂ ($Q.S. = 3,31 \text{ mm s}^{-1}$) [20], qui contiennent tous les deux des étains à environnement octaédrique, avec des angles C–Sn–C égaux à 110,7° et 145,8°, respectivement.

La structure découlant de ces données spectroscopiques proposée est dimère, avec des groupements SnR₂ dissymétriquement transcoordinés, d'une part, par les oxoanions chélatants et, d'autre part, par les

Fig. 1. Structure de A₁ = (SnMe₂Cl)₂CO₂(CH₂)₃CO₂ · H₂O.Fig. 2. Structure de SnR₂CIL · n H₂O [L = CO₂H(CH₂)₃CO₂ (A₂), L = CO₂H(CH₂)₂C(CH₃)₂CH₂CO₂ (A₃)], n = 1,2 ; R = Bu, Me.

chlorures pontants et contenant des liaisons hydrogène, du fait de la largeur de la bande correspondant à ν_{OH} (Fig. 2).

3.3. A₄ = SnBu₂CO₂CH₂C(CH₃)₂CH₂CO₂ · 2H₂O

La présence d'une bande moyenne à 606 cm⁻¹ attribuée à $\nu_{\text{s SnC}_2}$ indique un groupement SnC₂ non linéaire. La valeur de l'éclatement quadripolaire ($Q.S. = 3,28 \text{ mm s}^{-1}$), comparable à celle de SnBu₂CH₃PO₃ ($Q.S. = 3,29 \text{ mm s}^{-1}$) [16], qui a une structure polymère avec une transcoordination dissymétrique des résidus SnBu₂, permet de conclure à une structure similaire à celle de ce dernier, le résidu SnBu₂ étant dissymétriquement transcoordiné (Fig. 3).

3.4. A₅ = SnBu₂(HC₂O₄)₂

La valeur de l'éclatement quadripolaire ($Q.S. = 4,46 \text{ mm s}^{-1}$ supérieur à 4 mm s⁻¹) indique une transcoordination symétrique du résidu SnBu₂ et un environnement octaédrique autour de l'étain comme dans SnBu₂SO₄ ($Q.S. = 4,78 \text{ mm s}^{-1}$) [21] et SnBu₂SeO₃ ($Q.S. = 4,18 \text{ mm s}^{-1}$) [16].

La structure découlant de ces données spectroscopiques est discrète, avec une transcoordination symétrique du résidu SnBu₂ (Fig. 4) et des liaisons hydrogène intermoléculaires, en raison de la largeur de la bande due à ν_{OH} .

4. Conclusion

Dans les composés étudiés, les anions glutarate et 3,3-diméthylglutarate se comportent comme bichélatants, le glutarate acide et le 3,3-diméthylglutarate acide

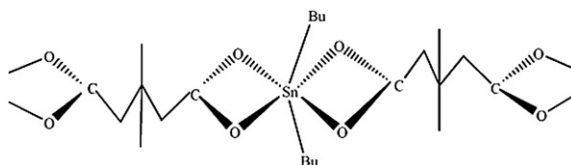
Fig. 3. Structure de A₄ = SnBu₂CO₂CH₂C(CH₃)₂CH₂CO₂ · 2H₂O.



Fig. 4. Structure de $A_5 = \text{SnBu}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$.

comme monochélatant, les premiers donnant des composés polymères et les seconds des composés à structure discrète ; quant à l'oxalate acide, il se comporte comme monochélatant et donne une structure à chaîne infinie, avec des liaisons hydrogène associant les dérivés $\text{SnBu}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2$ entre eux.

Remerciements

Nous remercions les professeurs M. Vidali et U. Russo (université de Padoue, Italie) pour les analyses élémentaires et l'enregistrement des spectres infrarouge et Mössbauer, ainsi que le Pr. Libasse Diop (UCAD) pour sa relecture du manuscrit.

References

- [1] A.S. Sall, L. Diop, *Spectrochim. Acta* 46A (5) (1990) 793.
 [2] M. Lahlou, L. Diop, *Spectrochim. Acta* 47A (1991) 1775.
 [3] O. Guèye, H. Qamar, L. Diop, C.A.K. Diop, U. Russo, *Polyhedron* 12 (1993) 1245.
 [4] A. Diassé-Sarr, L. Diop, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 1 (1996) 85.
 [5] A. Diassé-Sarr, L. Diop, M.F. Mahon, K.C. Molloy, *Main Group Met. Chem.* 20 (4) (1997) 223.
 [6] M. Sidibé, L. Diop, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 3 (1997) 21.
 [7] C.A.K. Diop, M. Lahlou, L. Diop, U. Russo, B. Mahieu, *Main Group Met. Chem.* 20 (10) (1997) 681.
 [8] M. Sidibé, L. Diop, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 7 (1998) 33.
 [9] C.A.K. Diop, H. Qamar, I. Cissé, L. Diop, *Main Group Met. Chem.* 2 (1999) 41.
 [10] M. Sidibé, A. Diassé-Sarr, L. Diop, B. Mahieu, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 10 (2000) 75.
 [11] I. Cissé, O. Guèye, B. Mahieu, B. Tinant, E.R.T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.* 17 (2003) 821.
 [12] I. Cissé, O. Guèye, B. Mahieu, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 16 (2003) 1.
 [13] E.R.T. Tiekink, *Trends Organomet. Chem.* 1 (1994) 74.
 [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4eme ed. John Wiley and Sons, 1986.
 [15] R.V. Parish, R.H. Platt, *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 65.
 [16] A. Diassé-Sarr, L. Diop, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 009 (2000) 117.
 [17] M. Sidibé, M. Lahlou, L. Diop, B. Mahieu, *Main Group Met. Chem.* 21 (10) (1998) 605.
 [18] P.J. Smith, *Organomet. Rev., Sect. A* 5 (1970) 373.
 [19] P.G. Harrison, *Adv. Chem. Ser.* 157 (1976) 258.
 [20] T.K. Sham, G.M. Bancroft, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2281.
 [21] G.M. Bancroft, R.H. Platt, in : H. Eemelus, A.G. Sharpe (Eds.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 15, Academic Press, New York, 1972, p. 141.