

Preliminary communication

Étude par spectroscopie Mössbauer de composés pentacoordonnés de l'étain

M. DELMAS, J.C. MAIRE et Y. RICHARD

Université de Provence, 13 Marseille (13e) (France)

G. PLAZZOGNA, V. PERUZZO et G. TAGLIAVINI

Université de Padoue, 1-35100, Padoue (Italie)

(Reçu le 19 juin 1971)

Parmi les nombreuses méthodes physiques utilisées pour étudier la structure des composés organostanniques, la spectroscopie Mössbauer est la dernière venue. Cette structure peut généralement s'exprimer en termes d'indice de coordination de l'atome d'étain. Les deux paramètres que fournit un spectre de rayons γ : déplacement chimique δ et couplage quadrupolaire Δ étant justement reliés à l'état d'hybridation de l'atome d'étain, il y a là une méthode d'étude extrêmement directe. Nous avons étudié de cette façon une série de 1,1,2,2-tétraphényl diacyloxydiétains $\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{OOCR})_2$ (I, R = CH_3 ; II, R = CH_2Cl ; III, R = CCl_3 ; IV, R = CF_3 ; V, R = Ph). Dans ces composés, l'atome d'étain est pentacoordonné.

Le dispositif expérimental utilisé est un dispositif classique associant une source d'étain 119m sous forme de BaSnO_3 dont le mouvement est commandé par un ensemble, transducteur électromécanique MVT-2, générateur de mouvement MD-2 et générateur d'onde MFG-2 de marque Elron, associé à un analyseur multicanaux de type SA 40 de marque Inter technique. Pour chaque mesure, la température du cryostat contenant l'échantillon est maintenue à 78 K.

Le contenu des 400 canaux utilisés est suivi sur le scope d'un oscillographe et photographié, puis relevé par une imprimante ADDO X, et transcrit graphiquement. Le nombre de coups enregistrés est toujours supérieur à 500,000 par canal.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. Les spectres de I et de V sont donnés à titre d'exemple par les Fig. 1 et 2.

Une étude antérieure par infrarouge¹ avait montré que ces produits étaient polymères à l'état solide, les groupes carboxylates liant les atomes d'étain entre eux, et qu'en solution les groupes RCOO liaient les deux atomes d'étain d'une même molécule, ce qui dans les deux cas donne à l'étain une structure pentacoordonnée.

Le rapport $\rho = \Delta/\delta$ a été proposé² comme test de l'état d'hybridation de l'étain. Pour un atome hybridé sp^3 $0 < \rho < 1.8$ tandis que si l'on s'écarte de la symétrie tétraédrique pour tendre vers une structure sp^3d , ρ devient supérieur à 2.1. Cette dernière règle a été remise en question par Nasielski *et al.*³, qui ont montré que Δ peut s'avérer beaucoup plus sensible que δ à la nature des substituants, ce qui pourrait conduire à une surestimation de la coordination.

TABLEAU 1
SPECTRES MÖSSBAUER DES COMPOSÉS I-V

		Δ^a	δ^b	ρ^c
$\text{Ph}_4\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$	(I)	3.70	1.65	2,24
$\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{OCOCH}_2\text{Cl})_2$	(II)	3.85	1.57	2.45
$\text{Ph}_4\text{Sn}(\text{COCCl}_3)_2$	(III)	4.10	1.70	2.41
$\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{OCOCF}_3)_2$	(IV)	4.35	1.82	2.39
$\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{OCOPh})_2$	(V)	3.50	1.65	2.12

^a Δ = interaction quadrupolaire en $\text{mm}\cdot\text{sec}^{-1}$. Nous donnons ici la séparation des pics à mi-hauteur pour un doublet quadrupolaire simple.

^b δ = déplacement isomérique en $\text{mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ (par convention, la vitesse est positive pour un déplacement relatif de la source et de l'écran l'un vers l'autre).

^c $\rho = \frac{\Delta}{\delta}$ (ref. 2).

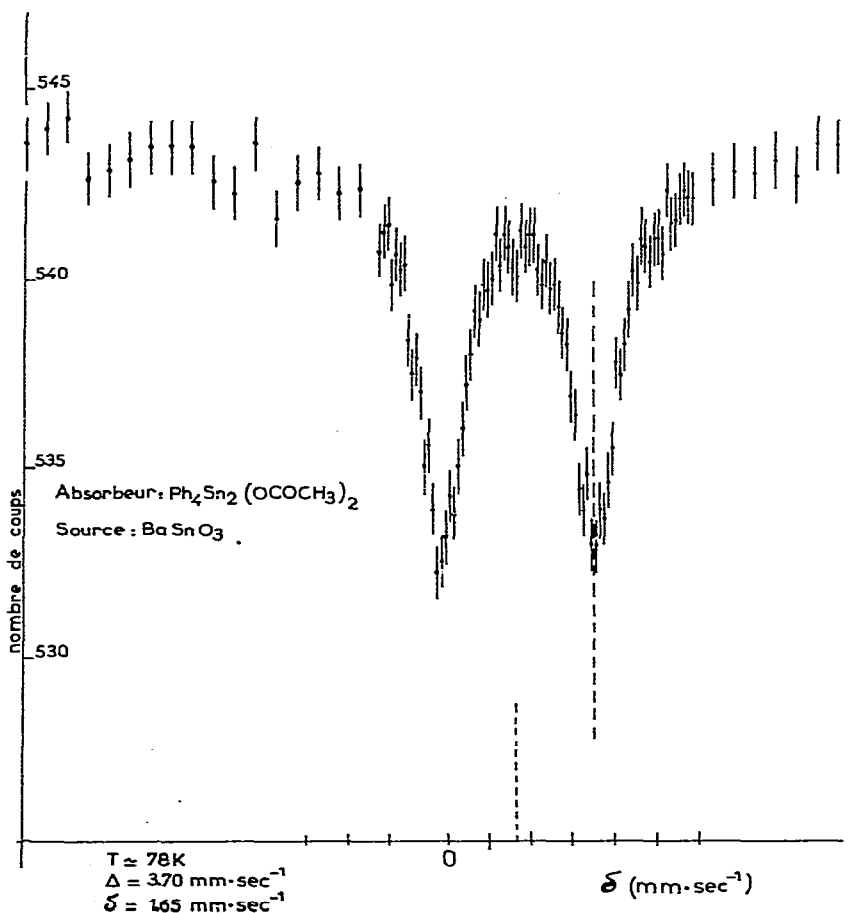


Fig. 1. Spectre de $\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{OCOCH}_3)_2$. L'approximation sur le nombre de coups est proportionnelle à la racine carrée de ce nombre.

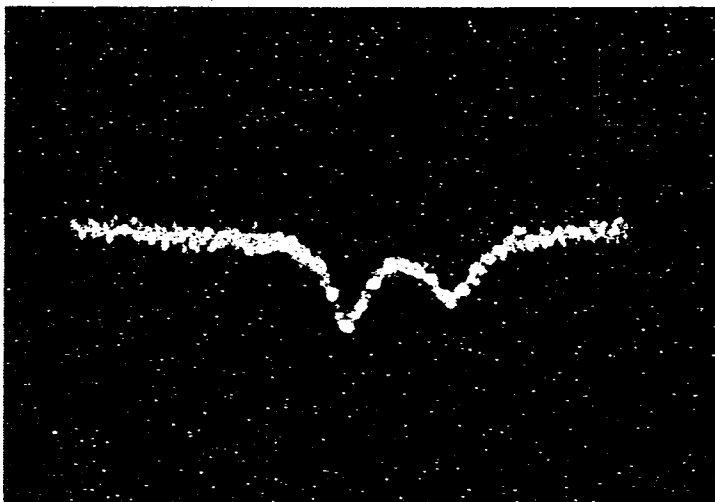
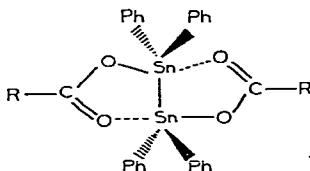


Fig. 2. Spectre de $\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{OCOPh})_2$. La dissymétrie du doublet est due probablement à une direction privilégiée lors de la cristallisation⁸.

Dans notre cas particulier, nous avons la chance de connaître exactement la structure du composé I qui a été déterminée aux rayons X par Panattoni *et al.*⁴, comme étant la suivante:



Le motif $\text{Ph}_2\text{Sn}-\text{SnPh}_2$ constitue un plan par rapport auquel la molécule n'est cependant pas rigoureusement symétrique. L'étain est sans ambiguïté aucune pentacoordonné.

Dans la série étudiée, on constate que le rapport ρ varie de 2.12 (V) à 2.24 (I) et reste conforme à la règle évoquée plus haut pour la pentacoordination. ρ augmente nettement lorsque R comporte des éléments électro-négatifs; cet effet n'est pas cumulatif. Il ne semble pas que Δ soit beaucoup plus sensible que δ et en tous cas Δ et δ varient rigoureusement dans le même sens. La variation de δ peut paraître inattendue mais peut s'expliquer ainsi: le groupe carbonyle ponté apporte des électrons à l'orbitale $5d$ de Sn ce qui diminue $|\psi_{5s}(\text{O})|^2$ (réf. 5) et par suite diminue le déplacement chimique par rapport à ce qu'il serait dans le monomère. Si R est électro-attracteur, l'apport d'électrons à l'orbitale $5d$ est moins important et par suite δ augmente.

Zuckerman *et al.*⁶ ont obtenu des résultats concordant dans le cas des acétates de trialkylétain et en proposent une interprétation analogue.

En conclusion, la preuve de la pentacoordination étant apportée par l'étude aux rayons X du composé I, nous pouvons dire que les composés $\text{Ph}_4\text{Sn}(\text{OCOR})_2$ sont pentacoordonnés et que le paramètre $\rho = \Delta/\delta$ semble pouvoir être utilisé avec une sécurité raisonnable comme preuve de la pentacoordination. La préparation des composés I à V a été décrite précédemment⁷.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Plazzogna, V. Peruzzo et G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 667.
 - 2 R.H. Herber, H.A. Stöckler et W.T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
 - 3 J. Nasielski, N. Sprecher, V. Devooght et S. Lejeune, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 97.
 - 4 G. Bandoli, D.A. Clemente et C. Fanattoni, *Chem. Commun.*, (1971) 311.
 - 5 J.K. Lees et P.A. Flinn, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 882; M.L. Unland et J.H. Letcher, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 2706;
 - 6 N.W.G. Debye, D.E. Fenton, S.E. Ulrich et J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 339.
 - 7 A.K. Sawyer et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 610.
 - 8 V.I. Goř'danskii, *The Mössbauer effect and its applications in chemistry*, Consultants Bureau, New York, 1964, p. 37.
- J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C101-104