

## ÉTUDE DE LA PENTACOVALENCE DANS LES COMPLEXES HALOGÉNURES DE TRIALKYLÉTAINS AVEC BASES MONOAZA-AROMATIQUES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

J. NASIELSKI<sup>a,c</sup>, N. SPRECHER<sup>b,c</sup>, J. DEVOOGHT<sup>d</sup> ET S. LEJEUNE<sup>d</sup>

Université libre de Bruxelles, 50, Avenue Fr. Roosevelt, Bruxelles 5 (Belgique)

(Reçu le 11 juillet 1966)

Le passage du nombre de coordination quatre à une valeur supérieure est un concept très général en chimie organostannique<sup>1</sup> et l'importance que revêt la structure pentacoordinée des triorganoétains est indiscutable<sup>2-10</sup>. On connaît actuellement un nombre important de complexes du type :



où l'intervention d'orbitales  $5d$ , d'énergie très voisines de celle des orbitales  $5s$  et  $5p$ , donne lieu à une hybridation  $sp^3d$  conduisant à la pentacovalence autour de l'atome d'étain (par exemple réf. 11).

Des travaux récents<sup>12</sup> ont fait apparaître les modifications que subit le spectre ultra-violet des bases monoaza-aromatiques suivantes (voir Tableau 2): (a) 4-azaphénanthrène, (b) 9-azaanthracène, (c) quinoléine, (d) 1-azaphénanthrène, (e) 9-azaphénanthrène, (f) isoquinoléine et (g) pyridine lors de leur complexation avec une série de monohalogénures de trialkylétains. Les résultats suggèrent l'existence d'une pentacoordination de l'atome d'étain dans des complexes 1 : 1. Cette intervention des orbitales  $5d$  de l'étain dans la formation des complexes d'addition étudiés a été confirmée par une étude conductométrique et par résonance magnétique nucléaire.

Il est admis que la spectroscopie d'absorption résonante  $\gamma$  sans recul des dérivés organoétains est une des méthodes qui permet de distinguer le plus spécifiquement l'état d'hybridation de l'atome résonant<sup>13-19</sup>.

Nous avons procédé au relevé des spectres d'absorption Mössbauer des composés d'addition d'halogénures de trialkylétains à des bases monoaza-aromatiques en vue d'étudier la variation des paramètres caractéristiques en fonction de la complexation. Nous avons par la même occasion mis à l'épreuve le coefficient  $\rho$  proposé par Herber, Stockler et Reichle<sup>14</sup> comme mesure de la pentacoordination autour de l'atome d'étain.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le dispositif expérimental utilisé est un spectromètre à mouvement parabolique, du type décrit dans la littérature. Le relevé des spectres s'est effectué suivant une géométrie de transmission (voir par exemple réfs. 20 et 21).

<sup>a</sup> Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique. <sup>b</sup> Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique. <sup>c</sup> Service de Chimie Organique (Dir. Professeur R. H. MARTIN). <sup>d</sup> Service de Métrologie Nucléaire (Dir. Professeur P. KIPFER).

Les échantillons solides ou liquides à température ordinaire sont montés dans des cellules d'aluminium (fenêtres: 0.2 mm d'épaisseur) et maintenus dans un support en laiton en contact mécanique et thermique avec un Dewar d'azote liquide. La source d'étain  $^{119m}\text{Sn}$  sous forme de  $\text{SnO}_2$  (1 millicurie d'activité) montée sur un disque de plastique et protégée par une fenêtre de Mylar provient de la firme NSEC (New-York). La source se trouve à température ambiante.

L'étalonnage a été effectué régulièrement par rapport à une source de  $^{57}\text{Co}$  diffusée dans de l'acier inoxydable et un écran de  $\text{Fe}\alpha$ , et par rapport à une source de  $^{57}\text{Co}$  diffusée dans du cuivre et un écran de  $\text{Fe}\alpha$ ; le relevé des spectres est effectué, la source et l'écran étant à température ambiante. Le zéro des vitesses a été déterminé au départ du spectre  $\text{SnO}_2$ . L'effet de résonance a été déterminé après correction du bruit de fond. Le comptage a fourni au moins 100,000 coups par canal.

Un programme écrit pour l'ordinateur IBM 7040 a permis d'explicitier les paramètres Mössbauer caractéristiques sur la base d'une fonction de Lorentz<sup>22</sup>.

#### RÉSULTATS

Les résultats acquis à partir des spectres Mössbauer des complexes d'halogénures de trialkylétain-bases monoaza-aromatiques sont réunis dans le Tableau 1. Les paramètres sont exprimés suivant les normes proposées par Muir, Ando et Coogan<sup>23</sup>.

#### Symboles utilisés

$IS$  = 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) ( $\pm 0.1 \text{ mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ ).

$QS$  = interaction quadrupolaire en  $\text{mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ . Nous donnons ici la demi-séparation des pics pour un doublet quadrupolaire simple ( $\pm 0.1 \text{ mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ ).

$\rho$  =  $2 QS/IS$  (réf. 14).

$W$  = largeur à mi-hauteur du maximum d'absorption en  $\text{mm}\cdot\text{sec}^{-1}$  ( $\pm 0.1 \text{ mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ ) pour chacune des branches d'un doublet quadrupolaire simple.

$DIP$  = pourcentage de variation dans le comptage entre la résonance et la non-résonance.

$DIPC$  =  $DIP$  pour une absorption après correction du bruit de fond.

$\Delta DIP$  = différence du  $DIP$  pour les branches d'un doublet quadrupolaire simple.

Notons que les valeurs rapportées dans le Tableau 1 de  $W$ ,  $DIP$ ,  $DIPC$  et  $\Delta DIP$  sont des ordres de grandeur. Elles sont non-reproductibles pour un complexe donné. La différence d'amplitude de raie observée est probablement due à une orientation d'ensemble et non à un effet "Goldanskii". On peut admettre que ceci est une preuve de variation possible de la nature cristalline des échantillons.

Le Tableau 1 fait ressortir que les largeurs de raies à mi-hauteur du maximum d'absorption ( $W$ ) sont plus grandes pour les bromures de triméthyl- et de triéthylétain que pour le chlorure de tri-n-butylétain. Cette constatation reste valable pour une gamme plus large de chlorures et de bromures organostanniques. On a la séquence:

$$W_{\text{chlorures}} > W_{\text{bromures}}$$

indépendamment du phénomène de complexation. L'origine de celle-ci reste mal et fait l'objet d'une étude en cours<sup>24</sup>.

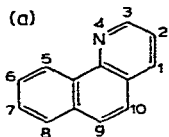
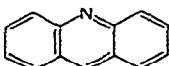
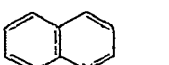
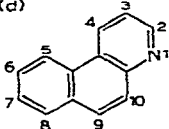
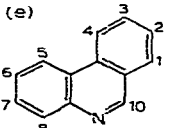
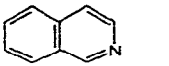

TABLEAU 1

SPECTRES MÖSSBAUER DES COMPLEXES HALOGÉNURE D'ÉTAIN + BASE AROMATIQUE

	$QS(\pm 0.1)$	$IS(\pm 0.1)$	$\rho(\pm 0.1)$	$W$	$DIP$	$\Delta DIP$	$DIPC$
$Me_3SnBr$	1.49	1.30	2.28	1.50 1.27	1.75 1.72	0.22	11.1
+ 4-azaph.	1.43	1.43	2.00	1.28 1.16	0.52 0.49	0.23	3.2
+ 9-azaph.	1.53	1.30	2.34	1.27 1.19	2.72 2.88	1.10	18.0
+ isoquin.	1.57	1.34	2.35	1.40 1.38	2.78 2.96	1.04	18.6
+ quinol.	1.60	1.34	2.40	1.21 1.18	1.34 1.66	2.24	9.6
+ pyridine	1.59	1.30	2.44	1.42 1.17	2.12 3.02	5.96	16.5
+ 1-azaph.	1.69	1.32	2.56	1.47 1.39	3.68 3.63	0.25	23.4
+ acridine	1.63	1.34	2.56	1.24 1.20	1.64 1.62	0.19	10.5
$n-Bu_3SnCl$	1.39	1.36	2.04	2.16 1.75	1.55 1.67	0.82	6.2
+ 4-azaph.	1.40	1.36	2.06	1.94 1.40	0.76 0.81	0.36	3.0
+ pyridine	1.42	1.36	2.08	1.62 1.94	1.27 1.42	0.98	5.2
+ 9-azaph.	1.41	1.33	2.12	1.55 1.81	3.12 3.06	0.40	11.9
+ 1-azaph.	1.41	1.32	2.14	1.89 1.72	2.90 3.14	1.59	11.7
+ acridine	1.38	1.29	2.14	1.89 1.75	3.72 3.88	1.09	14.6
+ quinol.	1.38	1.25	2.20	1.79 1.71	1.25 1.27	0.11	4.9
+ isoquin.	1.41	1.21	2.34	1.76 1.66	1.50 1.59	0.60	6.0
$Et_3SnBr$	1.41	1.38	2.06	1.15 1.17	0.71 0.76	2.25	2.8
+ 9-azaph.	1.26	1.29	1.96	1.27 1.32	2.96 2.80	1.03	15.4
+ 4-azaph.	1.24	1.26	1.98	1.01 1.04	3.22 2.76	3.05	16.0
+ isoquin.	1.33	1.33	2.00	1.23 1.06	0.89 0.94	0.27	4.85
+ 1-azaph.	1.46	1.39	2.10	1.54 1.43	1.63 1.67	0.27	8.6
+ pyridine	1.53	1.43	2.15	1.43 1.16	0.70 0.75	0.28	3.9
+ acridine	1.50	1.30	2.3	1.09 0.97	2.89 3.26	2.39	15.4
+ quinol.	1.30	1.11	2.34	1.09 0.95	0.44 0.35	0.61	2.1

TABLEAU 2

COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES ET LES PROPRIÉTÉS MOLÉCULAIRES DES COMPLEXES<sup>a</sup>

	$q$	$R_q$	$Res$	$Me_3SnBr$					
				$QS$	$RQS$	$IS$	$RIS$	$\rho$	$R\rho$
(a) 	-0.162	3	1	1.43	1	1.43	7	2.00	1
(b) 	-0.215	7	2	1.63	4½	1.34	3½	2.56	4½
(c) 	-0.168	5	4	1.60	4½	1.34	3½	2.40	4½
(d) 	-0.168	5	4	1.69	7	1.32	3½	2.56	4½
(e) 	-0.164	4	4	1.53	2	1.30	3½	2.34	4½
(f) 	-0.147	2	6½	1.57	4½	1.34	3½	2.35	4½
(g) 	-0.144	1	6½	1.59	4½	1.30	3½	2.44	4½

<sup>a</sup> Symboles utilisés: $q$  = charge portée par l'atome d'azote nucléaire. $R_q$  = rang de la charge  $q$  pour une base donnée dans la série des dérivés monoaza-aromatiques ordonnés suivant les charges croissantes. $RES$  = rang du groupe d'effet stérique de la base considérée dans la série des dérivés azotés classés dans l'ordre décroissant du nombre d'hydrogènes situés en péri de l'atome d'azote cyclique. $RQS$ ,  $RIS$  et  $R\rho$  = rang de l'interaction quadrupolaire, du déplacement isomérique, du rapport  $2QS/IS$  caractérisant un composé d'addition. Ces paramètres sont alignés dans leur ordre croissant.

Dans le Tableau 2, les bases monoaza-aromatiques sont classées dans l'ordre décroissant du nombre d'hydrogènes situés en péri de l'atome d'azote nucléaire; cette classification permet de considérer qu'à l'intérieur de chaque groupe l'effet stérique

<i>Bu<sub>3</sub>SnCl</i>						<i>Et<sub>3</sub>SnBr</i>					
<i>QS</i>	<i>RQS</i>	<i>IS</i>	<i>RIS</i>	$\rho$	<i>R<math>\rho</math></i>	<i>QS</i>	<i>RQS</i>	<i>IS</i>	<i>RIS</i>	$\rho$	<i>R<math>\rho</math></i>
1.40	4	1.36	6½	2.06	4	1.24	3½	1.26	3	1.98	2½
1.38	4	1.29	4	2.14	4	1.50	6½	1.30	3	2.30	5½
1.38	4	1.25	1½	2.20	4	1.30	3½	1.11	1	2.34	7
1.41	4	1.32	4	2.14	4	1.46	5	1.39	6½	2.10	2½
1.41	4	1.33	4	2.12	4	1.26	3½	1.29	3	1.96	2½
1.41	4	1.21	1½	2.34	4	1.33	3½	1.33	5	2.00	2½
1.42	4	1.36	6½	2.08	4	1.53	6½	1.43	6½	2.15	5½

est identique. Le 4-azaphénanthrène constitue un premier groupe se distinguant par l'effet stérique très important dû à l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome de carbone 5.

Les charges figurant dans ce Tableau sont celles calculées par Coppens et Nasielski<sup>25</sup>.

Nous avons évalué le coefficient de corrélation de rang de Spearman<sup>26,27</sup> entre les valeurs de  $\rho$ , *QS*, *IS* et *q* et le groupe d'effet stérique et appliqué les tests de signification. Aucune corrélation n'existe entre ces différents paramètres.

## DISCUSSION

La spectroscopie d'absorption résonante gamma sans recul a nettement contribué à la résolution de nombreux problèmes de structure. A cet effet, il suffit de citer la détermination récente de la relation qui existe entre la symétrie locale et les paramètres Mössbauer dans des isomères octaédriques *cis* et *trans* de fer bivalent "low-spin"<sup>28,29</sup>. Il convient cependant d'insister sur le danger qu'il y a à déduire hâtivement des détails de structure moléculaire au départ des seules données Mössbauer.

Bien qu'on ne doive pas attribuer aux coefficients de corrélation de rang de Spearman une valeur absolue, ceux-ci montrent qu'aucune corrélation n'existe entre le facteur  $\rho$  de Herber, Stocklér et Reichle, l'interaction quadrupolaire  $QS$  ou le déplacement isomérique  $IS$  et la charge portée par l'atome d'azote cyclique  $q$  ou le groupe d'effet stérique de la base azotée. Or, dans les séries considérées, on observe certaines variations des paramètres  $\rho$ ,  $QS$  et  $IS$ .

Dans chacun des trois groupes d'halogénures d'alkylétiens complexés avec la série des sept bases monoaza-aromatiques, nous nous trouvons dans un cas assez idéal d'une série où la somme des électronégativités des ligands directement liés à l'atome d'étain est quasi constante. On peut en admettant l'hypothèse généralement admise<sup>14</sup> s'attendre à ce que le déplacement isomérique varie très peu dans une série donnée. Or, on remarque que dans la série  $\text{Et}_3\text{SnBr}$ /bases monoaza-aromatiques, ce déplacement isomérique est légèrement supérieur aux erreurs expérimentales.

De plus, il semble que le coefficient  $\rho$  proposé par Herber, Stockler et Reichle peut dans certains cas masquer des aspects physiques très bien décrits par les paramètres  $IS$  et  $QS$  séparés. En effet, il est connu que de nombreuses substances inorganiques et organiques peuvent former plus d'un type de réseau cristallin possédant des propriétés physiques et thermodynamiques, et en particulier des interactions atome-réseau, différentes. Deux facteurs contribuent séparément ou ensemble au polymorphisme d'une substance :

(a) la structure cristalline ou arrangement des molécules dans un réseau

(b) l'orientation ou la conformation des molécules aux sites de ce réseau.

Un grand nombre de substances organiques de complexité très variable sont connues comme présentant des formes polymorphes<sup>30</sup>. Dans la série de composés d'addition étudiés, on a toutes les raisons de penser que de tels cristaux polymorphes peuvent se présenter; malheureusement, le seul complexe qui ait fait l'objet d'une étude cristallographique approfondie<sup>31</sup> est le composé  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ /pyridine et celle-ci a permis d'attribuer une configuration de bipyramide trigonale à l'unité monomère.

Des variations de propriétés cristallographiques importantes, en passant d'un composé d'addition à un autre, dans la série étudiée, auraient une influence directe et certaine sur le champ des ligands, l'interaction quadrupolaire et le déplacement isomérique<sup>18</sup>.

Le Tableau 3 montre que l'interaction quadrupolaire est plus sensible à l'influence d'un système aromatique non-azoté (donc incapable d'augmenter le nombre de coordination de l'atome d'étain)<sup>6</sup> qu'à celle de la base monoaza-aromatique correspondant la plus encombrée au niveau de l'atome d'azote (peu complexant). L'interprétation hâtive de la variation du facteur  $\rho$  conduit à une augmentation de la coordination autour de l'atome d'étain.

Il semble donc assez important de noter que les paramètres Mössbauer

TABLEAU 3<sup>9a</sup>

	$IS(\pm 0.1)$	$QS(\pm 0.1)$	$\rho$
Me <sub>3</sub> SnCl pur	1.12	3.15	2.80
Me <sub>3</sub> SnCl pur (réf. 14)	1.40	3.09	2.21
Me <sub>3</sub> SnCl/CCl <sub>4</sub>	1.17	2.42	2.10
Me <sub>3</sub> SnCl/4-azaphén.	1.12	2.61	2.33
Me <sub>3</sub> SnCl/phénanthrène	1.16	2.73	2.35

peuvent donner des renseignements quantitatifs intéressants au sujet de la nature de la liaison chimique dans laquelle est impliqué l'atome résonant à condition de posséder au préalable des données précises sur la symétrie et l'architecture moléculaire et cristalline, et que pour résoudre ces problèmes de structure dans des séries de composés tels que ceux qui ont fait l'objet du présent travail, une étude spectroscopique Mössbauer doit être accompagnée d'une détermination précise de la structure cristalline.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Messieurs les Professeurs P. KIPFER et R. H. MARTIN pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Nous exprimons notre gratitude au Fonds National de la Recherche Scientifique pour son appui moral et matériel.

## RÉSUMÉ

Les spectres Mössbauer d'une série de complexes R<sub>3</sub>SnX + base aza-aromatique ont été relevés. Ni le  $IS$ , ni le  $QS$ , ni le rapport  $\rho$  de ces deux quantités ne sont reliés aux propriétés électroniques de la base aromatique ou à la nature des groupes fixés à l'atome d'étain. La plus grande prudence est donc requise pour interpréter quantitativement les données fournies par la spectroscopie Mössbauer.

## SUMMARY

The Mössbauer spectra of a series of complexes R<sub>3</sub>SnX + aza-aromatic base have been recorded. It is found that the spectroscopic parameters ( $IS$ ,  $QS$ , or their ratio  $\rho$ ) bear no relation whatsoever to structural or electronic properties of the aromatic ligand bound to the tin atom. It is concluded that care should be exercised before drawing quantitative conclusions from Mössbauer data on such complexes.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. C. POLLER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 321.
- 2 M. GIELEN ET N. SPRECHER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 455.
- 3 M. GIELEN ET J. NASIELSKI, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 173.
- 4 H. C. CLARK, R. J. O'BRIEN ET A. L. PICKARD, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 43.
- 5 A. ROSS, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 125 (1965) 107.
- 6 F. RIJKENS ET G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of Organogermanium Chemistry*, Germanium Research Committee, Utrecht, 1964.
- 7 D. P. N. SATCHELL ET J. L. WARDELL, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4134.

- 8 I. FOLDESI ET G. STRANER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 45 (1965) 314.
- 9 G. TAGLIAVINI, P. ZANELLA ET M. FORIANI, *Coordination Chemistry Reviews*, 1 (1966) 249.
- 10 G. P. VAN DER KELEN, *Nature*, 193 (1962) 1069.
- 11 M. GIJLEN, J. NASIELSKI ET R. YERNAUX, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 72 (1963) 594.
- 12 N. SPRECHER, résultats non publiés.
- 13 M. CORDEY-HAYES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 915; 26 (1964) 2306.
- 14 R. H. HERBER ET H. A. STOCKLER, *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 26 (1964) 929; R. H. HERBER, H. A. STOCKLER ET W. T. REICHEL, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
- 15 V. I. GOLDANSKII, *Atomic Energy Rev.*, 1 (1963) 3; V. I. GOLDANSKII, E. F. MAKAROV, R. H. STUKAN, T. N. SUMAROVA, V. A. TRUKTANOV ET V. V. KHRAPOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156 (1964) 400.
- 16 E. FLUCK dans *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* Vol. 6, Academic Press, New York, 1964.
- 17 J. F. DUNCAN ET R. M. GOLDING, *Quart. Rev.*, 19 (1965) 36.
- 18 P. R. BRADY, J. F. DUNCAN ET K. F. MOK, *Proc. Roy. Soc.*, A287 (1965) 343.
- 19 T. C. GIBB ET N. N. GREENWOOD, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 43.
- 20 G. K. WERTHEIM, *An introduction to the Mössbauer effect*, Academic Press, New-York, 1964.
- 21 R. L. COHEN, P. G. MCMULLIN ET G. K. WERTHEIM, *Rev. Sci. Instr.*, 34 (1963) 671.
- 22 S. LEJEUNE, *Thèse de Doctorat U.L.B.* 1966. La liste FORTRAN est disponible.
- 23 A. H. MUIR, K. J. ANDO ET H. M. COOGAN, *Mössbauer Effect Data Index*, Issue 3, North American Aviation Science Center, California, 1965.
- 24 Y. GOSCINNY, résultats non publiés.
- 25 G. COPPENS ET J. NASIELSKY, *Tetrahedron*, 18 (1962) 507.
- 26 M. G. KENDALL, *Advanced theory of statistics*, Griffin, London, 1952, p. 389.
- 27 M. G. KENDALL, *Rank Correlation Methods*, Griffin, London, 1948, p. 8.
- 28 R. H. HERBER ET R. G. HAYTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 301.
- 29 R. R. BERRET ET B. W. FITZSIMMONS, *Chem. Commun.*, (1966) 91.
- 30 E. F. WESTRUM, JR., ET J. P. MCCULLOUGH, *Physics and Chemistry of the organic solid state*, Vol. 1, Interscience, New-York, 1963, p. 1.
- 31 R. HULME, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1524.