

SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE BIS(HALOPHENYLSTANNYL)METHANES, DE LEURS COMPLEXES AVEC L'HEXAMETHYLPHOSPHOTRIAMIDE ET DE QUELQUES COMPOSES VOISINS

M. GIELEN, K. JURKSCHAT *,

Vrije Universiteit Brussel T.W.-AOSC, Pleinlaan 2, B.1050 Brussel (Belgique)

B. MAHIEU ** et D. APERS

Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, Chemin du Cyclotron 2, B.1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)

(Reçu le 22 avril 1984)

Summary

Mössbauer spectra for 22 organotin compounds of the type $(R_n X_{3-n} Sn)_2 Y$ ($R = C_6H_5$ or CH_3 ; $X = Cl, Br, I, OAc, OH, SPh$; $n = 3, 2, 1, 0$; and $Y = CH_2, CH_2CH_2CH_2, CH_2CH_2CH_2CH_2$ or $CH_2C_6H_4CH_2$) are described and discussed; some of these compounds are complexed by one or several monodentate ligands such as HMPA or CH_3OH . The partial quadrupole splitting concept has allowed us to propose a coordination number for tin in each of these compounds.

Résumé

Les spectres Mössbauer de vingt deux composés organostanniques du type $(R_n X_{3-n} Sn)_2 Y$ avec $R = C_6H_5$ (ou CH_3), $X = Cl, Br, I, OAc, OH, SPh$, $n = 3, 2, 1$ ou 0 et $Y = CH_2, CH_2CH_2CH_2, CH_2CH_2CH_2CH_2$ ou $CH_2C_6H_4CH_2$, éventuellement complexés par un ou plusieurs ligands monodentés comme HMPA ou CH_3OH , sont décrits et discutés. L'utilisation du concept des éclatements quadripolaires partiels permet de proposer un nombre de coordination pour l'atome d'étain dans ces composés.

Introduction

Quelques nouveaux composés organométalliques dont la particularité est de comporter un ou plusieurs groupes méthylène entre deux atomes d'étain ont été

* Adresse actuelle: Department of Chemistry, Martin-Luther-University DDR-4020 Halle/Saale Weinbergweg 16-G.D.R.

** A qui toute correspondance devrait être adressée

récemment synthétisés [1,2,3]. Leur analyse par spectroscopie Mössbauer, consécutive à une étude par résonance magnétique nucléaire et par diffraction des rayons X [4,5] permet l'établissement de corrélations entre les paramètres mesurés et la structure moléculaire des produits.

Partie Expérimentale

La synthèse des composés étudiés dans ce travail a été décrite précédemment [2,3]. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en mode accélération constante sur une chaîne de comptage Elscint MVT4 Promeda avec une source de $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ (Amersham).

Dans toutes les mesures, l'échantillon est maintenu à une température comprise entre 90 et 100 K tandis que la source reste à température ambiante. Les données digitales sont traitées par un programme itératif et résolues en une somme de lorentziennes par la méthode des moindres carrés.

Résultats et discussion

Le Tableau 1 rassemble les résultats des mesures. L'erreur maximale sur le déplacement isomérique et sur l'éclatement quadripolaire est respectivement 0.05 mm/s et 0.1 mm/s; une bonne reproductibilité est assurée par l'enregistrement simultané de deux spectres, dont un de calibrage ($^{57}\text{Co}-\alpha\text{-Fe}$).

(a) Influence des substituants

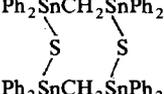
Les composés **2**, **4**, **6** et **1**, **3**, **5**, **19**, **21** ne diffèrent que par la nature d'un seul des substituants attachés à l'étain. La structure cristallographique des composés **2** et **4** a été déterminée récemment [4] tandis que celle des composés **1** et **3** vient d'être résolue [6]. Dans les quatre cas étudiés, l'étain possède une coordinence cinq et une structure bipyramidale trigonale, avec Cl, Br et HMPA en position apicale.

La valeur du déplacement isomérique IS indique que la densité en électrons s au noyau, $|\psi_0|_s^2$, subit un accroissement dans l'ordre de substitution $\text{OH} < \text{Ph} < \text{SPh} < \text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$. Comme dans des séries voisines, telles que celles des halogénures SnX_4 et OSnX_2 [7] la fonction de corrélation entre le déplacement isomérique et la nature des substituants ne peut pas être établie par des règles simples. D'une série de produits à l'autre, la pente de la fonction varie fortement et son signe peut même s'inverser, comme par exemple lorsqu'on passe des halogénures SnX_4 aux oxyhalogénures OSnX_2 [7]. L'éclatement quadripolaire QS augmente dans l'ordre $\text{Ph} < \text{SPh} < \text{I} < \text{OH} < \text{Cl} < \text{Br}$. Une corrélation linéaire entre le QS et le σ^* de Taft est observée pour les composés **1**, **3**, **5**, **7** (Fig. 1) comme elle l'est communément dans des cas similaires [8], alors que $\text{Ph}_2(\text{OH})\text{SnCH}_2\text{SnPh}_2(\text{OH})$ (**19**) se situe loin de la droite de régression; cet écart pourrait être l'indice d'une structure cristallographique différente éventuellement dû à des liens hydrogène. Par contre, pour les composés **2**, **4** et **6**, le QS n'est pas une fonction linéaire du σ^* .

(b) Eclatements quadripolaires partiels (pqs)

L'utilisation du concept des éclatements quadripolaires partiels pqs [9] permet souvent d'obtenir de bonnes présomptions quant à la structure des organoétains. Pour les calculs, nous avons utilisé les valeurs suivantes: $pqs_{\text{tétra}}$ (mm/s): Cl, Br 0; I

TABLEAU 1
PARAMÈTRES MÖSSBAUER

No.	Composé	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ_1 (mm/s)	Γ_2 (mm/s)
1	$\text{Ph}_2\text{ClSnCH}_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$	1.42	3.07	1.00	0.93
2	$\text{Ph}_2\text{ClSnCH}_2\text{SnPh}_2\text{Cl} \cdot \text{HMPA}$	1.32	3.22	0.91	0.98
3	$\text{Ph}_2\text{BrSnCH}_2\text{SnPh}_2\text{Br}$	1.41	2.86	0.96	0.92
4	$\text{Ph}_2\text{BrSnCH}_2\text{SnPh}_2\text{Br} \cdot \text{HMPA}$	1.31	3.11	0.92	0.92
5	$\text{Ph}_2\text{ISnCH}_2\text{SnPh}_2\text{I}$	1.37	2.32	1.05	1.14
6	$\text{Ph}_2\text{ISnCH}_2\text{SnPh}_2\text{I} \cdot \text{HMPA}$	1.25	3.06	0.84	0.87
7	$\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{SnPh}_3$	1.26	0.00	0.94	
8	$\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SnPh}_3$	1.30	0.00	0.88	
9	$\text{Ph}_2\text{BrSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Br}$	1.35	2.55	1.10	0.97
10	$\text{Ph}_2\text{BrSn}(\text{CH}_2)_4\text{SnPh}_2\text{Br}$	1.41	2.75	0.95	0.92
11	$\text{PhBr}_2\text{SnCH}_2\text{SnPhBr}_2$	1.45	2.60	0.88	0.88
12	$(\text{OAc})_3\text{SnCH}_2\text{Sn}(\text{OAc})_3$	0.65	1.99	1.07	1.23
13	$\text{Ph}_2\text{OAcSnCH}_2\text{SnOAcPh}_2$	1.26	3.33	1.02	0.91
14	$\text{Ph}_2\text{SnCH}_2\text{SnPh}_2$	1.36	0.00	0.97	
15	$\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Cl} \cdot 2\text{HMPA}$	1.36	3.18	0.85	0.85 ^a
16	$\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	1.40	3.45	0.89	0.89
17	$\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Cl}^b$	1.38	3.19	1.03	1.05
18	$\text{PhBr}_2\text{SnCH}_2\text{SnPhBr}_2 \cdot 2\text{HMPA}$	1.39	3.40	0.99	0.88
19	$\text{Ph}_2(\text{OH})\text{SnCH}_2\text{SnPh}_2(\text{OH})$	1.15	2.70	1.00	0.94
20	$\text{Ph}_2\text{SnCH}_2\text{SnPh}_2$ 	1.30	1.41	0.94	0.99
21	$\text{Ph}_2(\text{PhS})\text{SnCH}_2\text{Sn}(\text{SPh})\text{Ph}_2$	1.32	1.42	0.93	1.07
22	$\text{Me}_2\text{BrSnCH}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	1.40	2.92	0.90	0.95

^a $\Gamma_1 = \Gamma_2$ imposé pour le calcul (mauvaise statistique). ^b Obtenu par désolvatation sous vide du composé 16.

-0.17; Ph -1.26; Me -1.37; SPh -0.55 [10,11] et, pour les composés pentacoordonnés, les valeurs de pqs mentionnées au Tableau 4 de la réf. 10. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Comme on peut le constater pour les composés 1 et 3, les valeurs calculées dans l'hypothèse d'une symétrie bipyramidale trigonale et les éclatements quadripolaires mesurés sont en bon accord, conformément aux résultats de la diffraction des rayons X [6].

Le composé 13 est également pentacoordonné, ce qui est typique des composés de R_3SnAc [12]; le composé 19 possède aussi une structure pentacoordonnée comparable à celle trouvée pour Ph_3SnOH [12]. Le composé 17 semble également pentacoordonné tandis que 9 et 10 auraient une structure intermédiaire entre la penta- et la tétracoordination.

Le composé 5 dont les paramètres Mössbauer sont proches de ceux de $\text{Ph}_2\text{ISnCH}_3$ ($IS = 1.38$; $QS = 2.38$) et de $\text{Ph}_2\text{ISn}(\text{CH}_2)_4\text{SnIPh}_2$ ($IS = 1.44$; $QS = 2.37$) [19], qui possède deux atomes d'étain tétracoordonnés [20], pourrait ne pas être associé: cette supposition est étayée par la grande différence de QS observée entre 5 et 6 comparativement à la faible différence entre 1 et 2 ou 3 et 4; cependant, la

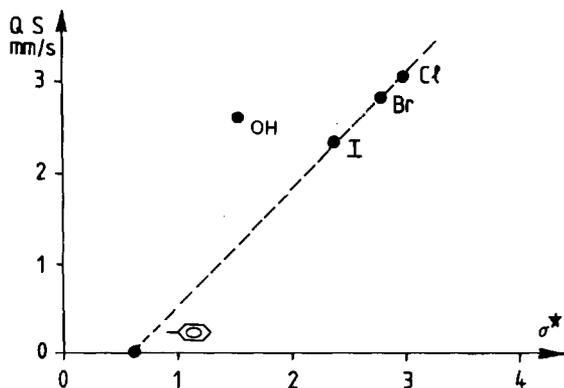


Fig. 1. Corrélation entre l'éclatement quadripolaire et le coefficient σ^* de Taft dans les bis(halophényl-stannyl)méthanés. Le coefficient de corrélation est égal à 0.9999 si l'on ne tient pas compte du point aberrant [OH].

corrélation entre le QS et le σ^* ne présente pas d'écart pour le composé iodé **5** (cf. Fig. 1).

Dans le composé **21**, les atomes d'étain sont probablement tétracoordonnés, la structure étant alors comparable à celle trouvée pour Ph_3SnSPh [13]. Le composé **22** a un QS mesuré proche de la valeur calculée pour un environnement tétraédrique. En outre, la valeur expérimentale s'écarte fortement de celles trouvées pour Me_3SnBr , pentacoordonné (3.95 mm/s; 3.45 mm/s) [14,15,21].

Les composés **7** et **8** n'appellent pas de commentaires particuliers: l'absence d'éclatement quadripolaire est caractéristique d'un atome d'étain lié à quatre atomes de carbone. Le tétrastannacyclohexane **14** [3,5] possède quatre atomes d'étain équivalents et son spectre est dépourvu d'éclatement quadripolaire, comme celui de l'hexaphényldiétain [16].

Pour le composé **11**, on peut s'attendre à un étain hexacoordonné avec positionnement des atomes de carbone en *cis*: l'éclatement quadripolaire mesuré est plus faible que le QS calculé pour une structure pentacoordonnée. Pour le composé **18**, la

TABLEAU 2

ECLATEMENTS QUADRIPOLAIRES (pqs) CALCULÉS ET MESURÉS (mm/s)

Composé	QS calculés		QS mesurés
	tétraèdre	bipy. trigonale	
1	2.30	3.09	3.07
3	2.30	3.09	2.86
5	2.04	2.77	2.32
9	2.30	3.09	2.55
10	2.30	3.09	2.75
11	3.04	2.87	2.60
13		3.39	3.33
17		3.09	3.19
18		3.06	3.40
19		2.57	2.70
21	1.35		1.42
22	2.74	3.39	2.92

différence entre les *QS* observé et calculé rend également possible l'existence d'une structure hexacoordonnée.

Les paramètres Mössbauer du composé **12** s'écartent notablement de ceux des autres dérivés. Le déplacement isomérique particulièrement faible (0.65 mm/s) et l'éclatement quadripolaire réduit (1.99 mm/s) le rapprochent plus des composés inorganiques de l'étain IV que des composés organométalliques. Ce dérivé pourrait posséder des atomes d'étain hexa ou même heptacoordonnés.

(c) *Influence de la complexation*

L'hexaméthylphosphotriamide (HMPA) complexe les bis(halodiphénylstannyl)-méthanes selon une stoechiométrie 1/1. Au point de vue de la spectroscopie Mössbauer, il résulte de cette complexation une diminution du déplacement isomérique et une augmentation de l'éclatement quadripolaire. Ce phénomène est lié au peuplement des orbitales *d* de l'étain par les électrons du ligand. Il en résulte une augmentation de l'effet d'écran entre l'atome et ses électrons *5s* (diminution de $|\psi_{0s}|^2$ et de *IS*) et un accroissement de la dissymétrie des orbitales extérieures (augmentation du gradient de champ électrique et de *QS*).

$\text{Ph}_2\text{ClSnCH}_2\text{SnPh}_2\text{Cl} \cdot \text{HMPA}$ et $\text{Ph}_2\text{BrSnCH}_2\text{SnPh}_2\text{Br} \cdot \text{HMPA}$ ont été particulièrement étudiés car leur structure cristallographique est connue [4]. On peut y constater qu'un des atomes d'étain Sn(2) est lié à l'atome d'oxygène du groupe phosphotriamide, tandis que l'autre atome, Sn(1) se trouve en interaction avec l'atome d'halogène lié à Sn(2). Au vu de cette structure, on pourrait s'attendre à ce que les deux atomes d'étain possèdent des paramètres *IS* et *QS* différents. En effet, l'utilisation du concept des éclatements quadripolaires partiels [9] permet de calculer les valeurs reprises dans le Tableau 3 et de les comparer aux valeurs expérimentales.

Or, à la température de l'azote liquide, les spectres Mössbauer de l'un et de l'autre composé ne révèlent qu'un seul doublet dont les raies ne sont en rien élargies (Γ 0.92 mm/s).

A la température de l'hélium liquide, le résultat est identique (*QS* 3.05 mm/s et *IS* 1.30 mm/s au lieu de 3.11 et 1.31) mais la finesse des raies est améliorée (Γ 0.85 mm/s) (cf. Fig. 2). Une déconvolution en deux doublets distincts n'améliore pas le coefficient de corrélation χ^2 .

Il faut donc admettre que les deux atomes d'étain possèdent des paramètres *IS* et *QS* dont la différence est inférieure à la résolution de la spectroscopie Mössbauer.

L'identité des deux grandeurs physiques, densité électronique et gradient de champ électrique, au site de chacun des noyaux d'étain, est a priori surprenante. De plus, ce phénomène a été observé pour deux composés différents (chlorure et bromure) et ce sont les mêmes lots de cristaux qui ont été soumis aux analyses rayons X et Mössbauer. Il semble peu raisonnable d'admettre qu'un seul des deux

TABLEAU 3

ECLATEMENTS QUADRIPOLAIRES CALCULES ET MESURÉS (mm/s)

Composé	<i>QS</i> Calculés			<i>QS</i> Observés
	Sn(1)	Sn(2)	(Sn(1)+Sn(2))/2	
2	3.35	3.09	3.22	3.22
4	3.35	3.09	3.22	3.11
6	3.19	2.75	2.98	3.06

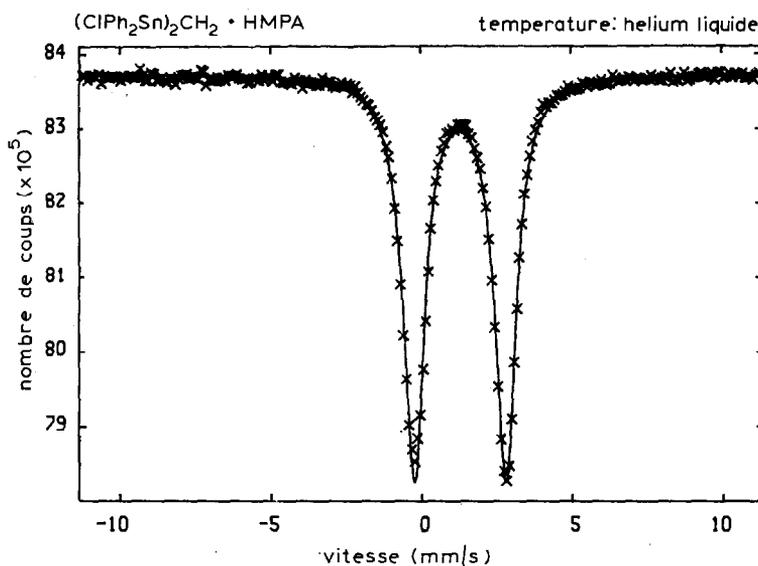


Fig. 2. Spectre Mössbauer de $(\text{ClPh}_2\text{Sn})_2\text{CH}_2 \cdot \text{HMPA}$ (hélium liquide).

atomes d'étain soit susceptible de subir l'absorption résonnante des rayons γ ou présente un facteur f négligeable par rapport à l'autre. La valeur très voisine des paramètres Mössbauer de $\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Cl}$ (composé **17**: IS 1.38; QS 3.19) et de $\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Cl} \cdot 2\text{HMPA}$ (composé **15**: IS 1.36; QS 3.18) permet peut être de mieux accepter le fait que IS et QS des deux atomes d'étain ne sont pas assez différents pour être résolus, mais l'extrême finesse de la raie à la température de l'hélium liquide reste cependant troublante.

Une autre explication pourrait se baser sur l'existence d'un équilibre dynamique au niveau électronique, dont l'échelle de temps serait intermédiaire entre celle de la diffusion élastique des rayons X (10^{-18} s) et celle de l'absorption résonnante des rayons γ (10^{-8} s) [17].

Deux autres molécules, $\text{Ph}_2\text{ClSn}(\text{CH}_2)_3\text{SnPh}_2\text{Cl}$ et $\text{PhBr}_2\text{SnCH}_2\text{SnPhBr}_2$ ont été analysées sous leur forme libre (**17**; **11**) ou complexée (**15**; **16**; **18**).

Le composé **16** présente un cas assez rare de cristallisation avec une molécule de méthanol; il est cependant efflorescent à température ambiante. Une faible augmentation du déplacement isomérique et une forte augmentation de l'éclatement quadripolaire résultent de cette complexation par CH_3OH . Sous forme de leur complexe HMPA, ces deux molécules possèdent la stoechiométrie 1/2, chaque atome d'étain étant lié à un groupe phosphotriamide. Dans ce cas, les deux atomes sont cristallographiquement semblables et l'observation par spectroscopie Mössbauer d'un seul doublet est conforme aux prévisions. Comme pour les composés **1** à **6**, la complexation diminue la valeur du déplacement isomérique tandis qu'elle accroît de façon spectaculaire l'éclatement quadripolaire du bis(dibromophénylstannyl)-méthane.

(d) Influence de la longueur de la chaîne entre Sn(1) et Sn(2)

Les composés **3**, **9** et **10**, $\text{Ph}_2\text{BrSn}(\text{CH}_2)_x\text{SnPh}_2\text{Br}$, possèdent un nombre croissant de groupements CH_2 entre leurs deux atomes d'étain. Contrairement à ce qui

est attendu, il n'y a pas de corrélation entre les valeurs de *IS* ou de *QS* et le nombre de groupements méthylène séparant les deux atomes d'étain. Cette absence de monotonie dans la variation des paramètres reflète une différence au niveau des interactions intermoléculaires et résulte probablement d'un arrangement cristallographique propre à chaque molécule.

On ne possède pas de renseignements précis quant au mode de cristallisation de cette classe de composés, mais des variations sont décelables au simple examen de leurs propriétés physiques. Le composé **9** par exemple, est pâteux à la température ordinaire, tandis que les numéros **3** et **10** sont des solides cristallins.

Remerciements

Nous remercions le Dr. G. Langouche de l'Institut voor Kern- en Stralingsfysika, Katholieke Universiteit te Leuven, pour les spectres Mössbauer enregistrés à la température de l'hélium liquide. Ce travail a bénéficié en outre de l'aide des organismes suivants: Ministerie van Nationale Opvoeding en Nederlandse Cultuur (Bestuur voor Internationale en Culturele Betrekkingen), Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (N.F.W.O.), et l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires (I.I.S.N.); qu'ils soient ici remerciés.

Bibliographie

- 1 T.J. Karol, J.P. Hutchinson, J.P. Hyde, H.G. Kuivila and J.A. Zubieta, *Organometallics*, 2 (1983) 106.
- 2 K. Jurkschat and M. Gielen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 91 (1982) 803.
- 3 K. Jurkschat and M. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 69.
- 4 M. Gielen, K. Jurkschat, J. Meunier-Piret and M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 379.
- 5 J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, M. Gielen and K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 289.
- 6 M. Meunier-Piret and M. Van Meerssche, communication privée.
- 7 T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, p. 89, 1976.
- 8 B. Mahieu et Y. Llahador, *J. Phys. C*, 6 (1974) 329.
- 9 G.M. Bancroft and R.H. Platt, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15 (1972) 59.
- 10 G.M. Bancroft, V.G. Kumar-Das, T.K. Sham and M.G. Clark, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 643.
- 11 G.M. Bancroft and T.K. Sham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 467.
- 12 C. Glidewell and D.C. Liles, *Acta Crystallogr.*, B, 34 (1978) 129.
- 13 P.L. Clarke, M.E. Cradwick and J.L. Wardell, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 279.
- 14 J. Devooght, M. Gielen and S. Lejeune, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 333.
- 15 V.J. Goldanskii, V.Y. Rochev, V.V. Khrapov, D.N. Kravtsov and E.M. Rokhim, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 191 (1970) 134.
- 16 R.H. Herber, H.A. Stöckler and W.T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
- 17 E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 769.
- 18 H. Chih and B.P. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 3 (1973) 285.
- 19 A.G. Maddock and R.H. Platt, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1191.
- 20 V. Codey and E.R. Corey, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 359.
- 21 S. Onaka, *Chem. Lett.*, (1978) 1163; N.W. Alcock, J.F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1090.