

128. Étude des spectres infrarouges de divers dialcoyl-diméthoxy-stannanes

par **Jean-Claude Maire** et **Raymonde Ouaki**

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences-St-Jérôme,
13 – Marseille (13e) (France)

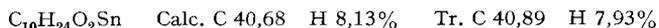
(19 II 68)

Summary. The infrared absorption spectra of some dialkyldimethoxystannanes have been investigated in the 400–1500 cm^{-1} region. The bands associated with $\nu_s(\text{SnC}_2)$ and $\nu_s(\text{SnO}_2)$ vibrations have been found at 510–521 cm^{-1} and 466–475 cm^{-1} . The group of bands between 560 and 620 cm^{-1} is assigned jointly to $\nu_a(\text{SnC}_2)$ and $\nu_a(\text{SnO}_2)$ vibrations. $\nu(\text{C-O})$ of the methoxy groups linked to tin appears at 1064–1068 cm^{-1} .

Un récent article de MENDELSON, MARCHAND & VALADE sur les spectres infrarouges de composés organostanniques [1], nous incite à publier plus rapidement que prévu les résultats que nous avons obtenus dans l'étude des spectres infrarouges des dialcoyl-diméthoxy-stannanes: $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ où $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{iso-C}_3\text{H}_7, \text{iso-C}_4\text{H}_9$.

Parmi ces composés, un certain nombre avaient déjà été étudiés. En particulier $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ par BUTCHER et coll. [2]. Le spectre de $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ avait été décrit par LORBERTH & KULA [3] et l'étude de $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ a été reprise par VALADE et coll. [1] [4]. Enfin, un article de CUMMINGS & EVANS [5] contient quelques données relatives à $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$. Nous nous proposons d'éclaircir deux points qui nous paraissent importants. Y a-t-il oui ou non couplage des vibrations des deux groupes CO? Est-il possible de mettre en évidence une association intermoléculaire analogue à celle qui existe pour les tétraalcoxystannanes [6]? Nous ne nous sommes donc intéressés qu'au domaine de fréquences compris entre 400 et 1500 cm^{-1} .

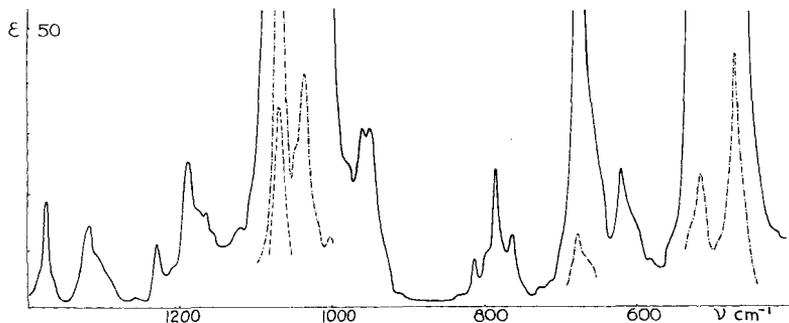
Partie expérimentale. – a) *Préparation des produits.* La préparation des dialcoyl-dialcoxy-stannanes fait l'objet d'un certain nombre de brevets [7]. Seul $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ n'avait jamais été décrit. Il a été obtenu suivant la méthode habituelle par action du di-isobutyl-dichlorostannane sur le méthylate de sodium, le rendement après recristallisation est de 48%. F. 36–38°C.



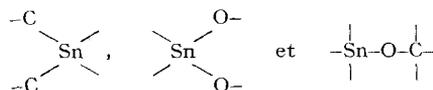
b) *Purification et contrôle de la pureté.* Les produits étaient recristallisés dans l'éther de pétrole, ou distillés jusqu'à constance du spectre.

c) *Enregistrement des spectres.* Les spectres ont été enregistrés de 625 à 1500 cm^{-1} sur un spectrographe PERKIN-ELMER 21, et de 400 à 1000 cm^{-1} à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 125 à réseau. Solvants utilisés: tétrachlorure de carbone, cyclohexane, tétrachloréthylène et chloroforme. Les produits solides fondent suffisamment bas pour pouvoir également être étudiés sous forme de film liquide. L'influence, sur le spectre observé, de l'état physique de la substance sera discutée plus bas. Le sulfure de carbone ne peut être utilisé comme solvant car il réagit avec les dialcoyl-dialcoxy-stannanes; cette réaction a été signalée [4] [8] mais n'a pas à notre connaissance été étudiée de façon systématique.

Résultats. – Dans le tableau 1 nous avons reporté les nombres d'ondes correspondant aux bandes observées avec une indication qualitative sur leur intensité. La figure représente, à titre indicatif, le spectre du diéthyl-diméthoxy-stannane. Les résultats sont en assez bon accord avec les travaux antérieurs.



Discussion. – Nous pouvons distinguer dans les molécules de dialcoyl-diméthoxy-stannanes un certain nombre de vibrateurs communs. Il s'agit de:



Le nombre de bandes qui leur correspondent dépend évidemment de la symétrie de la molécule, qui, si on se limite aux atomes liés directement à l'étain, est du type C_{2v} . Ces bandes devraient donc varier relativement peu, à l'intérieur de cette série de composés.

Par contre, les bandes qui sont dues au groupe alcoyle seront très différentes d'un composé à l'autre. On simplifie leur repérage par comparaison avec des composés voisins tels que les dichlorures $R_2\text{SnCl}_2$.

Vibration de valence Sn-C. On doit s'attendre à observer les deux vibrations ν_a et ν_s . Dans les composés du silicium et du germanium les vibrations du groupe MC_2 ($M = \text{Si}, \text{Ge}$) ont été identifiées [9] respectivement de 550 à 750 cm^{-1} et de 550 à 650 cm^{-1} . L'atome d'étain étant plus lourd et d'une électronégativité assez voisine, il faut chercher les bandes $\nu(\text{SnC}_2)$ entre 490 et 670 cm^{-1} . On trouve dans cette région une bande à 510–521 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu_s(\text{SnC}_2)$. Remarquons que ν_s semble diminuer quand le radical R s'allonge, ce qui est parfaitement normal. ν_a doit avoir une fréquence plus élevée. Malheureusement, on tombe alors dans la zone des vibrations Sn-O.

Vibrations des liaisons Sn-O. Nous avons là encore deux modes de vibration. Si on se réfère au cas des siloxanes [10], on a trouvé $\nu_a(\text{SiOSi}) = 1050\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s(\text{SiOSi}) = 520 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à une valeur moyenne pour $\nu(\text{SiO})$ de 800 cm^{-1} . Nous attendons donc, compte tenu de la masse de l'atome d'étain, $\nu_a(\text{OSnO})$ et $\nu_s(\text{OSnO})$ de part et d'autre de 550 cm^{-1} [11].

Notons que l'atome d'étain étant très lourd ν_a et ν_s s'écartent probablement assez peu de cette valeur. Nous attribuons à $\nu_s(\text{OSnO})$ une bande forte à 466–475 cm^{-1} . Il

Tableau 1. Fréquences des bandes d'absorption de $R_2Sn(OCH_3)_2$
 ν en cm^{-1}

R CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₄ H ₉	Attributions
			<i>e</i> 420 <i>m</i>			
			<i>e</i> 454 <i>mF</i>			
<i>e</i> 470 <i>F</i>	467 <i>F</i>	467 <i>F</i>	475 <i>F</i>	460 <i>F</i>	466 <i>F</i>	$\nu_s(SnO_2)$
<i>e</i> 500 <i>mF</i>	<i>e</i> 495 <i>m</i>			<i>e</i> 490 <i>F</i>		
521 <i>m</i>	517 <i>F</i>	510 <i>mF</i>	512 <i>F</i>	512 <i>F</i>	511 <i>mF</i>	$\nu_s(SnC_2)$
	<i>e</i> 530 <i>mF</i>		536 <i>f</i>		<i>e</i> 540 <i>m</i>	
<i>e</i> 560 <i>F</i>	<i>e</i> 555 <i>ff</i>		<i>e</i> 570 <i>f</i>	<i>e</i> 575 <i>F</i>		
		<i>e</i> 590 <i>f</i>	587 <i>m</i>		<i>e</i> 590 <i>m</i>	$\nu_a(SnC_2)$ $+ \nu_a(SnO_2)$
609 <i>F</i>	<i>e</i> 603 <i>ff</i>	610 <i>f</i>	610 <i>m</i>	607 <i>F</i>	605 <i>mF</i>	
627 <i>m</i>	620 <i>m</i>	630 <i>ff</i>	647 <i>f</i>	644 <i>m</i>		
	<i>e</i> 665 <i>m</i>	649 <i>mf</i>		657 <i>f</i>		
	677 <i>mF</i>	672 <i>m</i>	676 <i>m</i>			$\nu(SnCH_2)$
<i>e</i> 700 <i>m</i>		<i>e</i> 700 <i>f</i>	<i>e</i> 698 <i>m</i>	697 <i>f</i>		
		713 <i>f</i>	716 <i>ff</i>	<i>e</i> 717 <i>f</i>	710 <i>f</i>	
740 <i>mF</i>		745 <i>ff</i>	744 <i>f</i>		727 <i>mF</i>	$\nu(CH_2C)$
770 <i>F</i>	765 <i>f</i>	765 <i>ff</i>	767 <i>ff</i>			
	785 <i>m</i>		785 <i>f</i>	<i>e</i> 790 <i>f</i>		
	<i>e</i> 800 <i>ff</i>	795 <i>m</i>			<i>e</i> 800 <i>f</i>	
	815 <i>ff</i>	815 <i>m</i>	816 <i>m</i>	815 <i>mF</i>	815 <i>f</i>	
860 <i>f</i>	863 <i>ff</i>		867 <i>m</i>	871 <i>mF</i>		
880 <i>ff</i>		<i>e</i> 890 <i>f</i>	877 <i>mf</i>		890 <i>ff</i>	
				<i>e</i> 919 <i>m</i>	918 <i>f</i>	
927 <i>f</i>		930 <i>m</i>	929 <i>mf</i>	930 <i>m</i>		
	951 <i>m</i>	950 <i>ff</i>			949 <i>mf</i>	
	961 <i>m</i>		961 <i>f</i>	<i>e</i> 969 <i>ff</i>	<i>e</i> 965 <i>f</i>	
987 <i>f</i>	<i>e</i> 983 <i>f</i>	993 <i>mF</i>	995 <i>f</i>		987 <i>f</i>	
	1005 <i>mF</i>			1001 <i>mF</i>		
<i>e</i> 1033 <i>mF</i>	1036 <i>F</i>	1035 <i>F</i>	1035 <i>F</i>	1035 <i>F</i>	1035 <i>mF</i>	
1045 <i>F</i>						
1065 <i>F</i>	1065 <i>FF</i>	1065 <i>FF</i>	1063 <i>FF</i>	1069 <i>F</i>	1065 <i>F</i>	$\nu(C-O)$
		1092 <i>mF</i>				
1135 <i>ff</i>	1127 <i>ff</i>	<i>e</i> 1135 <i>f</i>				
			1154 <i>f</i>	1155 <i>m</i>	1159 <i>mF</i>	
1170 <i>f</i>	1166 <i>f</i>	1165 <i>mf</i>	1175 <i>f</i>			
1191 <i>m</i>	1189 <i>m</i>	1187 <i>f</i>	1193 <i>ff</i>	1205 <i>m</i>	1199 <i>mf</i>	
1127 <i>f</i>	1230 <i>f</i>	1235 <i>ff</i>	1246 <i>ff</i>			
1260 <i>f</i>	1258 <i>ff</i>			<i>e</i> 1263 <i>m</i>	1258 <i>ff</i>	
<i>e</i> 1280 <i>f</i>	1285 <i>f</i>	<i>e</i> 1275 <i>m</i>	<i>e</i> 1290 <i>m</i>		<i>e</i> 1280 <i>f</i>	
		<i>e</i> 1300 <i>mF</i>			1310 <i>m</i>	
1315 <i>mF</i>	1316 <i>f</i>	1320 <i>F</i>	1317 <i>mF</i>	1321 <i>F</i>	1325 <i>m</i>	
			1341 <i>f</i>	1342 <i>f</i>		
			<i>e</i> 1359 <i>f</i>	1365 <i>m</i>	1363 <i>mF</i>	
1375 <i>m</i>	1374 <i>mf</i>	1373 <i>mF</i>	1376 <i>m</i>	1385 <i>m</i>	1380 <i>mF</i>	$\delta_s(CH_3)$
1400 <i>m</i>		1397 <i>ff</i>		1395 <i>m</i>	1400 <i>f</i>	
	1418 <i>mF</i>	1417 <i>f</i>	1416 <i>mf</i>			$\delta(SnCH_2)$
			<i>e</i> 1421 <i>f</i>			
1445 <i>mF</i>	1440 <i>F</i>	1447 <i>m</i>	1445 <i>mF</i>	1443 <i>mF</i>	<i>e</i> 1447 <i>mF</i>	
<i>e</i> 1460 <i>mF</i>	1445 <i>F</i>	<i>e</i> 1450 <i>m</i>	1462 <i>mF</i>	1456 <i>mF</i>	1462 <i>F</i>	$\delta_a(CH_3)$

faut alors rechercher ν_a du côté de 600 cm^{-1} et plutôt un peu au-dessus, et on tombe dans la zone de $\nu_a(\text{SnC}_2)$. Nous attribuerons donc le groupe de bandes entre 560 et 620 cm^{-1} conjointement à $\nu_a(\text{SnC}_2)$ et $\nu_a(\text{SnO}_2)$.

Notons que vue la masse très importante de l'atome central, $\nu_s(\text{SnO}_2)$ ne présente pas de variation systématique avec la longueur de R.

Vibrations de valence $\nu(\text{C-O})$. En accord avec VALADE [1] et ses collaborateurs, mais contrairement à l'opinion de BUTCHER [2], nous pensons qu'il ne peut y avoir couplage entre les deux vibreurs C-O. Un couplage direct ne nous paraît pas possible et l'atome d'étain doit être suffisamment lourd pour ne pas servir d'intermédiaire. L'intensité très grande de ces bandes permet généralement de les repérer.

Dans les dérivés du silicium on attribue au groupe SiOC une bande forte entre 1000 et 1100 cm^{-1} ; il n'y a aucune raison pour que le groupe SnOC absorbe à une fréquence très différente. Nous observons en fait deux bandes fortes dans cette région dont les fréquences sont: $1033\text{--}1036\text{ cm}^{-1}$ et $1065\text{--}1069\text{ cm}^{-1}$. Ces deux bandes ont été attribuées par BUTCHER [2] et par LORBERTH [3] à deux modes de vibrations distincts ν_a et ν_s du groupe C-O. Nous avons pensé qu'il était possible de faire appel à l'influence de la polarité du solvant pour savoir laquelle de ces bandes était à attribuer à $\nu(\text{C-O})$. Les spectres ont donc été enregistrés (à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER 337) en solution dans le cyclohexane¹⁾ ($\epsilon = 2,02$), le tétrachlorure de carbone ($\epsilon = 2,24$), le tétrachloréthylène ($\epsilon = 2,29$) et le chloroforme ($\epsilon = 4,80$). Les fréquences observées sont rassemblées dans le tableau 2. Seule la bande dont la fréquence est la

Tableau 2. Influence de la polarité du solvant sur la fréquence de la vibration de valence $\nu(\text{C-O})$ dans $R_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$

R	Fréquences ν en cm^{-1}			
	dans C_6H_{12}	dans CCl_4	dans C_2Cl_4	dans CHCl_3
CH_3	1030	1035	1040	1037
	1070	1065	1060	1058
C_2H_5	1038	1035	1039	1037
	1070	1065	1069	1057
<i>n</i> - C_3H_7	1035	1035	1037	1035
	1068	1065	1067	1055
<i>n</i> - C_4H_9	1035	1037	1037	1035
	1070	1063	1064	1055
<i>iso</i> - C_3H_7	1030	1030	1034	1035
	1072	1069	1069	1057
<i>iso</i> - C_4H_9	1030	1035	1038	1036
	1070	1065	1067	1056

plus élevée, sensible au changement de solvant, est à attribuer à $\nu(\text{C-O})$. Cependant, la bande à 1035 cm^{-1} existe quel que soit R et il nous paraît difficile de l'attribuer à une vibration liée à ce groupe. En revanche, s'il y avait deux bandes $\nu(\text{C-O})$ il est peu concevable que l'une soit insensible à la polarité du solvant.

Le problème ne nous paraît donc pas définitivement résolu²⁾.

¹⁾ ϵ = constante diélectrique.

²⁾ Monsieur le Professeur VALADE nous a fait remarquer que dans une récente publication [4] il attribue cette bande à un phénomène d'autoassociation en se basant sur sa disparition à très grande dilution.

Vibrations des groupes R. Le fait d'être lié à un atome d'étain ne doit pas modifier grandement les modes de vibrations d'un groupe alcoyle. Ce n'est qu'au niveau du carbone lié directement à l'étain que les fréquences d'absorption des vibrateurs CH_2 et CH peuvent être modifiées en raison de l'effet inductif de l'atome métallique. Dans nos composés, sauf si $\text{R} = \text{CH}_3$ ou *iso*- C_3H_7 , il s'agit d'un CH_2 . SHEPPARD [12] a étudié la série des halogénures d'éthyle $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ et il semble que les fréquences des différents modes de vibration du groupe CH_2 diminuent en même temps que l'électronégativité de X. On attribue donc les bandes CH_2 comme suit: «rocking» SnCH_2 672–676 cm^{-1} ; $\delta(\text{SnCH}_2)$ 1416–1418 cm^{-1} .

La bande à 1416 cm^{-1} n'apparaît pas dans le spectre de $(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$. Dans ce dernier cas, on observe les bandes typiques du groupe isopropyle à 1155 et 1205 cm^{-1} et un doublet à 1380 cm^{-1} .

Influence de l'état physique de l'échantillon sur les spectres observés. Quelques différences apparaissent dans l'intensité relative des différentes bandes quand on compare les spectres enregistrés à l'état solide ou de liquide pur d'une part, et à l'état dissous d'autre part. C'est surtout entre 500 et 650 cm^{-1} où nous avons localisé les vibrations $\nu_a(\text{SnO}_2)$ et $\nu_a(\text{SnC}_2)$ que le cas se produit. Nous pensons que cette variation est liée à $\nu_a(\text{SnO}_2)$ plutôt qu'à $\nu_a(\text{SnC}_2)$. Comme c'est le côté des hautes fréquences qui est le plus modifié, nous estimons que $\nu_a(\text{SnO}_2)$ a une fréquence plus grande que $\nu_a(\text{SnC}_2)$. On peut penser que ceci est dû à des phénomènes d'association, mais il n'est pas possible dans l'état actuel des choses d'en tirer des conclusions précises. L'aspect du spectre dans la région 1000–1100 cm^{-1} est quasiment indépendant de l'état physique du produit.

Nous remercions Monsieur le Professeur CHOUTEAU grâce à qui nous avons pu utiliser le spectrographe PERKIN-ELMER 125 du Centre Technique de Spectroscopie Infrarouge et nous exprimons nos remerciements à Monsieur le Professeur VALADE qui a bien voulu relire et critiquer notre manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. MENDELSON, A. MARCHAND & J. VALADE, *J. Organometal. Chemistry* 6, 25 (1966).
- [2] F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES & H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta* 20, 51 (1964).
- [3] J. LORBERTH & M. R. KULA, *Chem. Ber.* 97, 3444 (1964).
- [4] J. MENDELSON, J. C. POMMIER & J. VALADE, *C.r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* 263, 921 (1966).
- [5] R. A. CUMMINGS & J. V. EVANS, *Spectrochim. Acta* 21, 1016 (1965).
- [6] J. C. MAIRE, *Ann. Chim.* 1967, 969.
- [7] G. P. MACK & E. PARKER, *US Patent* 2700675; *Chem. Abstr.* 50, 397 (1966).
- [8] A. J. BLOODWORTH & A. G. DAVIES, *J. chem. Soc.* 1965, 5238.
- [9] N. B. COLTHUP, L. H. DALY & S. E. WIBERLEY, «Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy», Academic Press, New-York 1964, p. 340.
- [10] A. MARCHAND, J. VALADE, M. T. FOREL, M. L. JOSIEN & R. CALAS, *J. Chim. physique*, 1962, 1142; F. J. BASER, *Progress infrared Spectroscopy* 2, 151 (1964).
- [11] M. P. BROWN, R. OKAWARA & E. G. ROCHOW, *Spectrochim. Acta* 16, 595 (1960).
- [12] N. SHEPPARD, *J. chem. Physics* 17, 79 (1949).