

Preliminary communication

Sur la structure du dibutylstannadioxa-2,6 cyclohexane

J.C. POMMIER, E. MENDES* et J. VALADE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

J. HOUSTY

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 2 mai 1973)

SUMMARY

The structure of the dibutylstannadioxa cyclic derivatives from 1,3-propanediol has been the subject of many conflicting reports; some authors considering the species to be monomeric and others considering it to be dimeric. The preliminary results of an X-ray determination, show that in the solid state this compound is monomer with the molecules being bonded by strong coordination bonds.

Un certain nombre de composés cycliques de l'étain dérivant de diols ont été synthétisés par diverses méthodes:

transalcoxylation à partir de diols et de dialcoxydibutylétains¹⁻³:

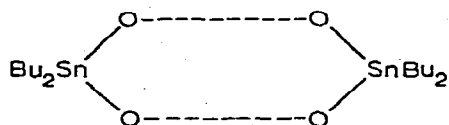


élimination d'eau entre l'oxyde de dibutylétain et un diol^{4,5}:

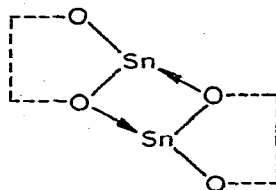


Dès l'origine, une controverse s'est établie à propos de la structure de ces composés. En effet, certains auteurs pensaient avoir affaire à un grand cycle (I), d'autres, à des composés monomères liés par coordination (II).

* Adresse actuelle: C.R.E.P. Sisterons (France).



(I)



(II)

Pour notre part, nous avons retenu l'hypothèse du grand cycle pour les raisons suivantes:

(a) en spectroscopie infrarouge, il est possible de détecter la présence de liaisons de coordination en suivant l'intensité des bandes Sn—O—C en fonction de la dilution, et leur déplacement, lorsque les alcoxyétains sont placés en solution dans un solvant donneur de proton.

Ainsi, dans le cas du dérivé du propane diol-1,2: en solution très diluée dans CCl_4 ou en produit pur, il n'y a qu'une seule bande Sn—O—C, ce qui n'est pas le cas pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ qui, associé à l'état condensé, présente deux bandes, l'une d'elles disparaissant par dilution; en solution diluée dans le chlorure de méthylène, la bande se déplace. Il s'agit donc d'une liaison Sn—O—C libre; en dispersion dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène, la bande est toujours unique mais très déplacée vers les basses fréquences.

Il semble que l'on soit en présence de deux espèces différentes en solution diluée et à l'état pur, mais, de toute façon, dans l'un ou l'autre cas, les liaisons Sn—O—C sont équivalentes puisqu'on observe une bande unique.

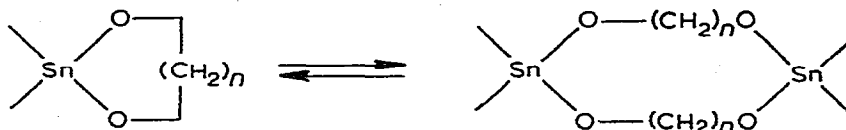
(b) la mesure des masses moléculaires (ébullioscopie ou cryoscopie dans le benzène) donne des valeurs correspondant aux dimères.

(c) en ce qui concerne le propane diol-1,3, composé qui a pu être distillé, son point d'ébullition, mesuré à plusieurs reprises et par divers auteurs ($200^\circ/1.5 \text{ mmHg}^3$; $184\text{--}185^\circ/0.3 \text{ mmHg}^1$; $182\text{--}186^\circ/0.3 \text{ mmHg}^6$), semble beaucoup trop élevé pour correspondre à celui d'un composé monomère. A titre d'exemple, le diéthoxydibutylétain qui a été identifié à un dimère par coordination à l'état pur⁷, distille à $96\text{--}97^\circ/0.2 \text{ mmHg}$.

Cependant, un certain nombre de résultats vont à l'encontre d'une telle hypothèse:

Considine⁵, mesurant la masse moléculaire du dérivé stannique du *méso* butane diol-2,3 trouve par osmométrie une valeur de 330 pour 321 théorique, alors que nous-mêmes, par cryoscopie dans le benzène, trouvons une valeur de 641 et Mehrotra une série de valeurs aux alentours de 600, par ébulliométrie dans le benzène ou la pyridine. Alors que les points de fusion et analyses concordent pour les trois produits.

Mehrotra et Gupta¹, dans leurs publications initiales, ont observé des masses moléculaires variables en fonction du solvant utilisé et ont alors supposé l'existence d'un équilibre:



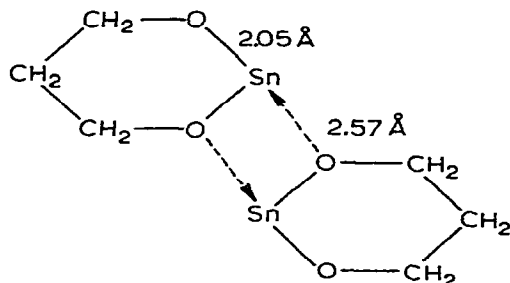
Considine⁵ et Emelius et Zuckerman⁸ ont mis en évidence la formation d'hétérocycles dioxycénés à cinq chaînons à partir, soit de diols-1,2, soit de catéchol. Donc, si un cycle à cinq chaînons comportant deux oxygènes et un étain peut se former, a fortiori, un hétérocycle à six chaînons ne doit pas rencontrer de difficultés spéciales pour exister.

Drenth, ayant mis au point une méthode ébullioscopique dans la pyridine et cryoscopique dans le bipyridile, a effectué pour nous les mesures correspondantes au dérivé stannique du propane diol-1,3 et a trouvé les valeurs suivantes: pour 307 théorique, mesuré dans la pyridine: 333, dans le bipyridile 273 et 263.

Rappelons que Mehrotra et Gupta avaient obtenu des valeurs voisines de 550 par ébulliométrie dans la pyridine pour le même produit, en utilisant, cependant, des concentrations relativement élevées de soluté (4.2%).

Tout à fait récemment P.T. Smith, R.F.M. White et L. Smith⁶, ont montré que la spectroscopie RMN de l'étain-119 et la spectroscopie Mössbauer constituaient des techniques de choix pour l'étude de ce genre de problèmes et ont montré que lorsque l'étain est coordonné avec des oxygènes, son déplacement chimique en RMN est extrêmement affecté. C'est ainsi, par exemple, que le di-t-butoxydibutylétain (non associé) présente un déplacement chimique de 34 ppm par rapport à Me_4Sn , alors que la résonance du diméthoxydibutylétain (associé) se trouve à 165 ppm. Ces résultats confirment d'ailleurs, ceux que nous avons obtenus par spectroscopie infrarouge. Appliquant ces principes aux dérivés cycliques des diols, ces auteurs trouvent des déplacements chimiques supérieurs à 155 ppm, et pouvant même aller jusqu'à 288 ppm pour le dérivé stannique du propane diol-1,3. Ils concluent donc à la présence de liaisons de coordination et à une structure en chaîne entièrement associée.

Nous rapportons ici les premiers résultats d'une étude radiocristallographique dont les détails plus précis seront publiés par ailleurs et qui montrent que, à l'état solide, la maille est monomère, comportant un hétérocycle à six chaînons et que les différentes molécules sont reliées entre elles par liaisons de coordination. L'étain possède, dans ces conditions, une géométrie de bipyramide tétragonale: les quatre oxygènes sont dans le plan et les deux groupes butyles perpendiculaires:



Les valeurs trouvées pour les distances Sn—O montrent qu'une coordination forte s'établit entre chaque molécule.

Nous présentons, sur la Fig. 1, l'allure générale des enchaînements et les différentes positions des molécules dans le cristal. Il s'agit là de premiers résultats, cette structure demandant un affinement, actuellement en cours. Cependant, ces résultats apportent une réponse claire au problème de structure: à l'état cristallin, les molécules sont monomères et liées entre elles par coordination.

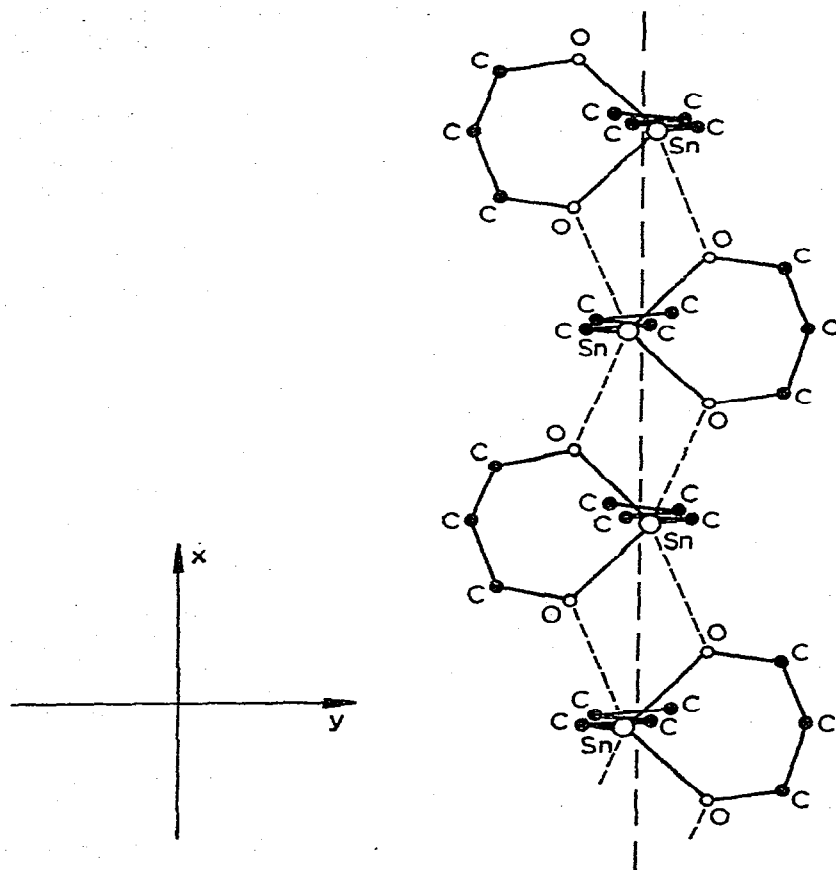


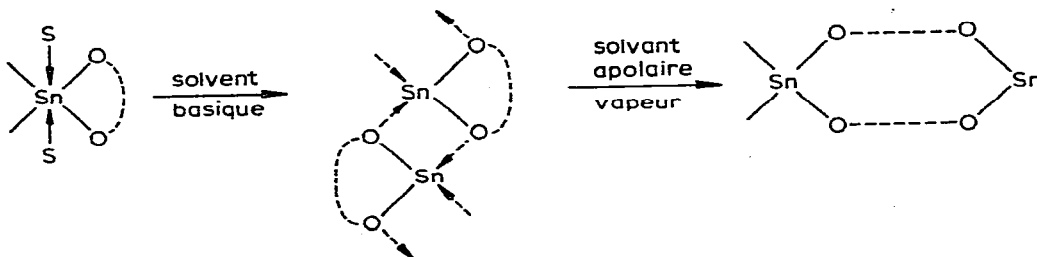
Fig.1

Ceci paraît cohérent avec les résultats obtenus lors des mesures de masse moléculaires effectuées dans des solvants de polarité variable: avec un solvant très basique, on remplace toutes les liaisons de coordination par une association avec le solvant, ce qui n'est pas le cas avec un solvant apolaire ou peu polaire.

CONCLUSION

Il semble acquis maintenant, grâce aux résultats de Smith et aux nôtres, que dans le cas du propane diol-1,3, le dérivé stannique peut comporter une maille monomère liée à d'autres mailles par coordination selon le schéma proposé par Smith.

Ceci n'explique cependant pas les valeurs des masses moléculaires trouvées dans le benzène, ni les points d'ébullition anormalement élevés de ces composés. Si ces résultats expérimentaux sont corrects, une explication pourrait cependant être avancée, en supposant l'existence d'un équilibre monomère—dimère lorsqu'on passe d'un produit pur au liquide dilué dans un solvant apolaire et en phase vapeur:



Ce schéma justifierait également qu'en infrarouge une seule bande soit observée mais à des fréquences différentes en solution diluée ou en dispersion dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.C. Mehrotra et V.D. Gupta, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 145.
- 2 J.C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (1965) 1257.
- 3 J.C. Pommier et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 433.
- 4 H.E. Ramsden et C.K. Banks, *U.S. Patent*, 2,799,994, 1957.
- 5 W.J. Consideine, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 263.
- 6 P.J. Smith, R.F.M. White et L. Smith, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 341.
- 7 J. Mendelsohn, J.C. Pommier et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, (1966) 263, 921.
- 8 H.J. Emeleus et J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 328.