

Journal of Organometallic Chemistry, 87 (1975) 285–293
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE D'OXA- ET THIA-CYCLOSTANNANES

M.A. DELMAS, J.C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille-Cedex 4 (France)

W. McFARLANE

Chemistry Department, Sir John Cass School of Science and Technology, City of London Polytechnic, Jewry Street, London EC3 N2EY (Great Britain)

et Y. RICHARD

Laboratoire d'Electronique du Solide, Université de Provence, 13397 Marseille-Cedex 4 (France)

(Reçu le 31 juillet 1974)

Summary

Osmometry, PMR, mass spectrometry, ^{119}Sn NMR, and Mössbauer data illustrate the fundamental difference in structure of similar cyclic organotin compounds including either oxygen atoms or sulfur atoms in the ring. The oxygen compounds show a dimeric structure with intramolecular association, while the sulfur compounds have a stereochemically important monomeric structure.

Résumé

L'osmométrie à tension de vapeur, la RMN ^1H , la spectrographie de masse, la RMN ^{119}Sn , et l'effet Mössbauer soulignent la différence fondamentale de structure de composés cycliques organostanniques analogues, présentant les uns une structure oxygénée, les autres une structure sulfurée. Nous avons remarqué que les premiers adoptent une structure dimère avec des associations intramoléculaires, propriété essentiellement due à la nature de l'atome d'oxygène. Les composés sulfurés, quant à eux, possèdent une structure monomère stéréochimiquement intéressante.

Introduction

Le spectre RMN ^1H du diéthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane présente pour les protons méthyléniques du cycle, un singulet de type A_4 dont la

largeur à mi-hauteur est identique à celle du pic de TMS utilisé comme référence interne.

Deux hypothèses permettent d'expliquer ce résultat: soit la molécule est un monomère et pour que les protons présentent un tel spectre, il faut imaginer que la position d'équilibre du cycle est voisine d'un plan [1]; soit la molécule est un dimère conformément à la structure mise en évidence par Pommier et Valade [2] lors de l'étude d'oxacyclostannanes homologues et c'est la symétrie du cycle à dix chaînons qui explique la simplicité du spectre.

Nous avons donc reconsidéré le problème en l'abordant par l'étude de la complexité des molécules.

Quatre composés, dont deux composés cycliques, l'un oxygéné (I), l'autre sulfuré (III) et leur homologue ouvert (II, IV) ont été préparés, ainsi que trois dérivés sulfurés cycliques supplémentaires permettant d'apprécier l'influence de la substitution (V, VI, VII) (voir partie expérimentale).

Détermination de la complexité des molécules

Osmométrie à tension de vapeur. Par cryométrie, Pommier et Valade [2] ont montré que la molécule obtenue par transalcoxylation du dibutyldiméthoxy-stannane par du glycol se présente sous la forme d'un dimère, le tétrabutyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna-1,6 cyclodécane.

De manière à obtenir un premier point de comparaison, nous avons synthétisé la molécule sulfurée homologue (VI). La masse molaire de ce composé déterminée à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur Mechrolab série 300, nous a donné les résultats suivants: solution $0.02941 \text{ mol l}^{-1}$ dans le benzène ($M = 338 \text{ g}$) et solution $0.078505 \text{ mol l}^{-1}$ dans le benzène ($M = 345 \text{ g}$). La masse du dimère est de 649.4 g . Il s'avère donc que le produit se présente sous la forme monomère de masse voisine de 325 g et nous le dénommerons: dibutyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane.

Nous avons souhaité étudier par osmométrie à tension de vapeur les dérivés éthylés sulfurés et oxygénés cycliques, mais la solubilité de ces produits est trop faible. Les groupements butyles du composé VI sont responsables de sa meilleure solubilité.

Spectrométrie de masse. Nous avons étudié la masse molaire des produits I et III à l'état gazeux à l'aide d'un spectromètre de masse AEI MS 12.

Parmi les dix isotopes présentés par l'atome d'étain, sept ont une abondance naturelle appréciable. Ce sont les atomes de masse supérieure à 115.

Isotopes connus:

Masse: 112; 114; 115; 116; 117; 118; 119; 120; 122; 124;
% respectif: 0.95; 0.65; 0.34; 14.24; 7.57; 24.01; 8.58; 32.97; 4.71; 5.98;

Pour le produit sulfuré (III), la masse du monomère est 268.7 et nous avons relevé les pics suivants: m/e 266; 267; 268; 269; 270; 272; 274; ce qui confirme une structure monomère dans cet état physique, les pics les plus importants m/e 268 et 270 correspondant aux masses des isotopes 118 et 120.

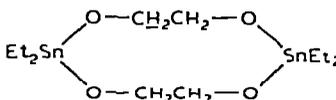
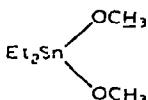
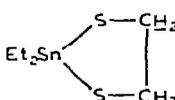
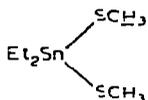
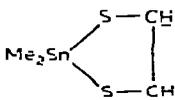
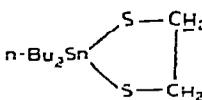
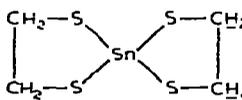
En revanche, pour le composé oxygéné (I), nous relevons des pics bien au delà de la masse moyenne de la molécule qui est de 236.7 dans l'hypothèse d'une structure monomère. Un massif situé autour de m/e 470 indique donc une structure dimère.

Cette différence fondamentale de complexité à l'état vapeur, est reflétée à l'état solide par un critère plus simple à mettre en oeuvre, la détermination des points de fusion, manifestement très différents (voir partie expérimentale).

RMN 1H . Nous rapportons sur le Tableau 1 le déplacement chimique des méthylènes en α des atomes d'oxygène et de soufre et les constantes de couplage de ces protons avec les isotopes magnétiquement actifs de l'étain $J(^{119}SnCH_2)$ et $J(^{117}SnCH_2)$.

Les solutions sont préparées à raison de 20% en poids dans le chloroforme deutéré ou à saturation; l'enregistrement est effectué à 60 MHz sur un spectromètre de marque JEOL C60H.

TABLEAU 1
PARAMETRES RMN (A 60 MHz)^a

	Deplacement des protons soulignes (Hz)	$J(^{119}SnH)$ (Hz)	$J(^{117}Sn)$ (Hz)	Parametres ^{119}Sn δ (ppm)
 (I)	219	30	30	177
 (II)	211.5	0	0	181 produit pur 165 10% dans C_6H_6
 (III)	174	39	37.5	-199
 (IV)	129	37.5	37.5	-140
 (V)	174.8	45	44.5	-194
 (VI)	175.5	40	39	-193
 (VII)	193.5			

^a Le TMS est pris pour référence interne.

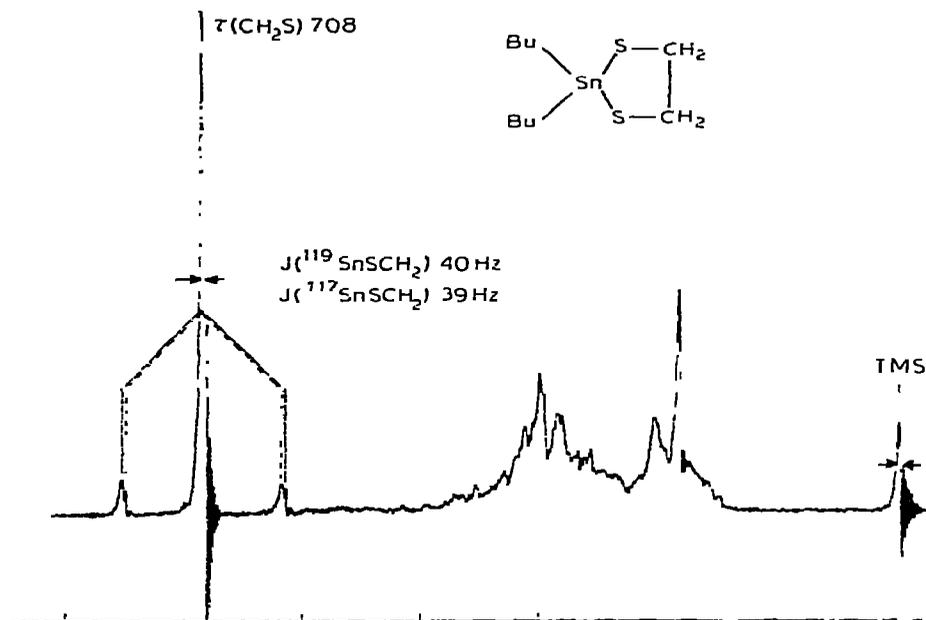


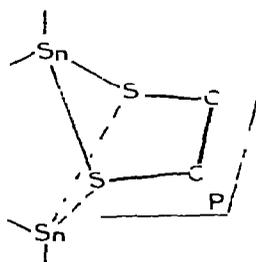
Fig. 1. Spectre RMN du composé VI.

En dehors du fait que les protons en α du soufre sortent à champ plus fort que ceux en α de l'oxygène, les électronégativités respectives du soufre et de l'oxygène étant de 2.5 et 3.5 dans l'échelle de Pauling, cette étude met en évidence une différence marquée entre le déplacement chimique du méthylène et du méthyle en α du soufre dans les composés diéthylés III et IV qui est de 45 Hz, différence que nous attribuons à l'insertion des méthylènes dans un petit cycle. On peut noter qu'on ne relève qu'une différence de 7.5 Hz pour le dérivé oxygéné et son homologue ouvert (I et II).

Le signal des méthylènes est extrêmement fin pour les composés III, V et VI comme l'indique la Fig. 1, où sa largeur à mi-hauteur est identique à celle du TMS. On en tire une information quant à la conformation du cycle.

Ce résultat ne s'explique que si nous admettons la planéité du cycle ou si nous supposons, le cycle étant contraint, qu'il passe par une position d'équilibre moyenne présentant une symétrie C_s le groupement SnR_2 passant au dessus, puis au dessous du plan SCH_2CH_2S (Schéma 1).

SCHEMA 1



Une étude à basse température (jusqu'à -80°) dans le dichlorométhane effectuée sur le composé III montre que le signal des méthylènes ne s'élargit pas, et que les constantes de couplage $J(\text{Sn}-\text{S}-\text{CH}_2)$ ne varient pas, ce qui est plutôt en faveur de la première hypothèse.

RMN ^{119}Sn . Ces paramètres physiques sont obtenus par la mesure de la fréquence d'irradiation nécessaire pour découpler les protons, des noyaux d'étain 119 d'abondance naturelle 8.85% et de spin $1/2$, et nous les avons déjà publiés par ailleurs [3].

Nous avons repris ces données dans le Tableau 1, le solvant utilisé étant le chloroforme deutéré sauf spécification contraire, le tétraméthylstannane étant utilisé comme référence, les déplacements en ppm étant comptés positivement pour un noyau résonant à champ fort.

Les déplacements chimiques vers les champs faibles présentés par les composés sulfurés sont compatibles avec l'insertion de l'atome d'étain entre deux atomes de soufre. Bien que les atomes d'oxygène soient encore plus électronégatifs que les atomes de soufre, nous avons montré que l'existence de liaisons intermoléculaires [3] permettait d'expliquer le déplacement chimique vers les champs forts pour les composés oxygénés.

Rappelons que la dilution du composé II entraîne une variation de déplacement de 16 ppm.

La comparaison des déplacements des composés III et IV, différents de 59 ppm, permet d'attribuer à la taille du cycle cette perturbation, et nous pensons que si le cycle oxygéné I n'avait compté que cinq chaînons et par voie de conséquence, avait été considérablement plus tendu, nous aurions dû mesurer une perturbation du même ordre entre les déplacements des composés I et II.

Ces considérations angulaires jouent le rôle le plus important et la variation apportée par l'encombrement du groupement alcoyle pour les composés III, V, VI lors de la substitution est relativement faible.

Spectrométrie Mössbauer. Les composés analysés sont placés à l'intérieur d'une capsule de polyéthylène. Ces échantillons liquides II et IV ou solides polycristallins I, III, V, VI, VIII, présentent une épaisseur de l'ordre du demi millimètre.

Le dispositif expérimental utilisé est un dispositif classique associant une source d'étain 119 m sous forme de BaSnO_3 , dont le mouvement est commandé par un ensemble transducteur électromagnétique MVT-2, générateur de mouvement MD-2 et générateur d'onde MFG-2 de marque Elron, associé à un analyseur multicanaux de type SA40 de marque Intertechnique. 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 ADDOX, et transcrit graphiquement. Le nombre de coups enregistrés est voisin de 500 000 par canal.

Nous rapportons dans le Tableau 2, les paramètres Mössbauer des composés I-VII.

A titre d'exemple, nous montrons Fig. 2, le spectre du composé I. Le déplacement isomérique nous apporte peu d'enseignements. L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, le déplacement est normalement plus petit pour les dérivés oxygénés I et II. Le groupement butyle normal étant le groupement le plus donneur, la densité électronique au niveau du noyau d'étain augmente dans l'ordre $\text{Me} < \text{Et} < \text{n-Bu}$ pour les composés III, V et VI.

TABLEAU 2

PARAMETRES MOSSBAUER DES COMPOSES I-VII (Source Ba^{119m}SnO₃)

	δ^a	Δ^b	Γ_{exp}^c	ρ^d
I	1.30	3.20	1.20	2.46
II	1.20	2.60	1.40	2.16
III	1.55	2.50	1.30	1.61
IV	1.70	2.30	1.30	1.35
V	1.50	2.60	1.30	1.73
VI	1.70	2.30	1.40	1.35
VII	1.50	1.00	1.20	0.66

a δ , déplacement isomérique en mm s^{-1} relatif à une source de stannate de baryum de 5 mC laissée à température ambiante. b Δ , terme d'interaction quadripolaire en mm s^{-1} . Nous donnons la separation à mi-hauteur pour un doublet quadripolaire simple. c Γ_{exp} , la largeur à mi-hauteur d'un des pics du doublet. d $\rho = \Delta/\delta$, rapport proposé comme test de l'hybridation de l'étain [4]. Pour un atome hybride 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.

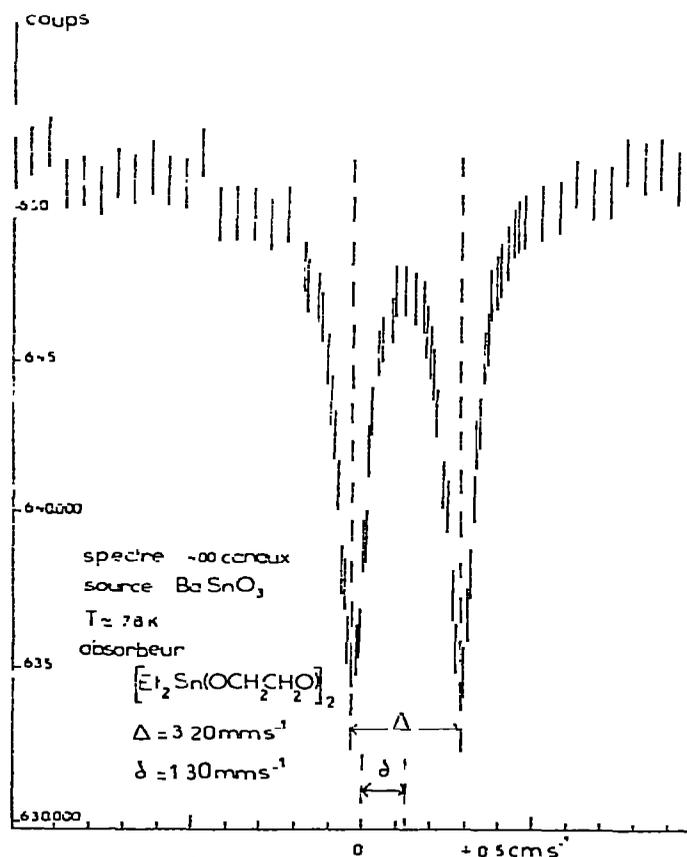


Fig. 2. Spectre Mössbauer du composé I.

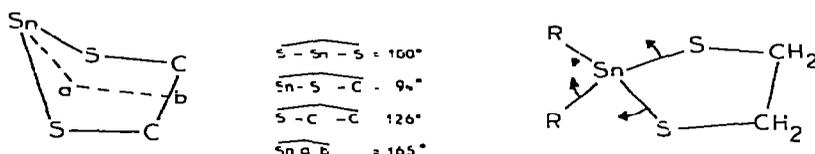
En revanche, le terme d'interaction quadripolaire qui est différent de zéro pour cette série de composés, ce qui implique une répartition dissymétrique des charges de la couche de valence et traduit quantitativement la déviation du nuage électronique par rapport à la symétrie cubique, montre l'influence de la structure.

Ainsi, les composés cycliques I et III ont un dédoublement quadripolaire plus important que leur homologue ouvert II et IV. La polarité de la liaison σ -Sn—O étant plus grande que celle de la liaison Sn—S, le dédoublement est plus important pour les dérivés oxygénés [5].

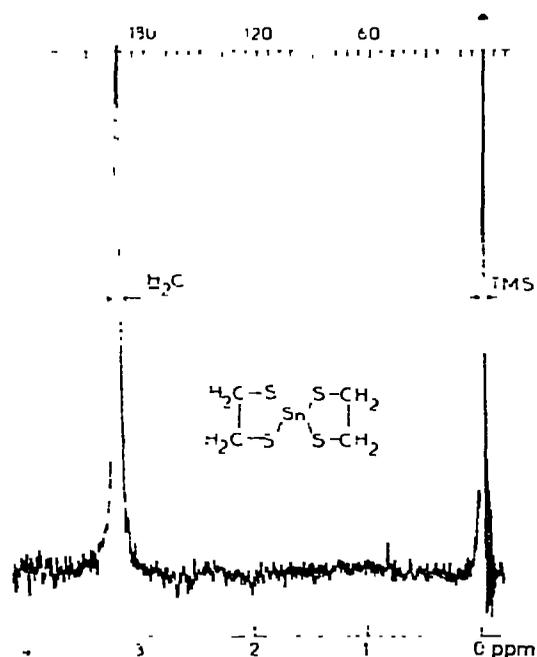
Le composé thiaspiranique VII présente un dédoublement quadripolaire et Epstein et Straub [6] ont expliqué que la dissymétrie traduite est d'ordre géométrique. Arbousow [7] a montré que cette molécule a un moment dipolaire; l'attribution angulaire est montrée dans le Schéma 2.

Le spectre de RMN ^1H (Fig. 3) confirme le résultat $\angle \text{Sn}-a-b \neq 180^\circ$, avec un pic assez large pour les méthylènes.

SCHEMA 2



Le cas de ce composé n'infirmé cependant pas l'hypothèse selon laquelle pour les composés III, V et VI l'angle Sn—a—b est peu différent de 180° . On peut considérer qu'il se distingue de la série par le fait qu'aucune décompression

Fig. 3. Spectre RMN ^1H du composé VII.

stérique ne peut intervenir comme elle intervient pour les autres composés grâce à une fermeture de l'angle R—Sn—R.

L'utilisation du paramètre empirique ρ permet de préciser l'indice de coordination de l'atome d'étain selon la règle établie par Herber et coll. [4]. Bien que la validité de ce paramètre soit contestée et contestable, nous avons montré [8] qu'il demeure significatif lorsqu'une étude cristallographique a été faite, ou que tout autre moyen d'investigation apporte une présomption.

Cette remarque nous permet de penser que des associations intermoléculaires marquées existent pour les composés oxygénés et confirme les résultats de la RMN de ^{119}Sn .

Partie expérimentale

Préparation du diméthoxydiéthylstannane (II)

Ce composé est obtenu en suivant le schéma proposé par le brevet de Mack et Parker [9] par action du méthanolate de sodium sur le diéthylidichlorostannane (Eb. 124-126°/3 mm).

Préparation du tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna-1,6 cyclodécane (I)

I est préparé à partir du composé II par une réaction de transalcoxylation analogue à celle décrite par Pommier et Valade [2]. L'action du glycol dans l'éther éthylique donne un précipité blanc qui après filtration se décompose sans fondre aux environs de 230°C. (Analyse: trouvé: C, 30.5; H, 5.85. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Sn}_2$ calc.: C, 30.4; H, 5.91%; IR bande SnO à 1075 cm^{-1} .)

Préparation du diméthylthiodiéthylstannane (IV)

Le composé est préparé [10] par addition de dichlorodiéthylstannane à une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol, dans laquelle nous avons fait barboter du méthanedithiol. Après évaporation de l'alcool et décantation du sel, l'huile lourde obtenue est distillée sous vide (Eb. 62°/0.25 mm).

Préparation des dialcoyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane (III, V-VII)

La préparation de ces composés est conduite selon la méthode décrite par Poller et Spillman [11] consistant à additionner le dialcoyldichlorostannane correspondant au sel de sodium de l'éthanedithiol dans l'éthanol anhydre.

Nous avons ainsi obtenu le diméthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane (V) (F. 82°; Analyse trouvé: C, 19.37; H, 4.23. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Sn}$ calc.: C, 20; H, 4.17%), le diéthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane (III) (F. 111°; Analyse trouvé: C, 25.99; H, 5.39. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Sn}$ calc.: C, 26; H, 5.20%) et le dibutyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane (VI) (F. 59°, détermination de la masse molaire par osmométrie). La préparation du tétrathia-1,4,6,9 stanna-5 spiro-[4.4]nonane (VII) est décrite par les mêmes auteurs [11] (F. 181°).

Conclusion

Les paramètres recueillis au cours de cette étude comparative nous ont montré qu'ils étaient sensibles à la différence fondamentale de structure existant entre les composés oxygénés qui adoptent une structure dimère avec de

fortes associations intermoléculaires et les composés sulfurés qui possèdent une structure monomère.

Bibliographie

- 1 G. Davdovics, G. Mille, M. Delmas and J. Chouteau, *Journal of Mol. Struct.*, **16** (1973) 59-67.
- 2 J.C. Pommier and J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 433.
- 3 W. McFarlane, J.C. Maire and M. Delmas, *J. Chem. Soc. Dalton*, **17** (1972) 1862.
- 4 R.H. Herber, H.A. Stockler and W.T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 2447.
- 5 R.V. Parsb and R.H. Platt, *J. Chem. Soc., A* (1969) 2145.
- 6 L.M. Epstein and D J. Straub, *Inorg. Chem.*, **4** (1955) 1511.
- 7 N.A. Arbousow, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 1311.
- 8 M. Delmas, J C. Maire, Y. Richard, G. Plazzogna, V. Perruzzo and G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.* **30** (1971) C 101.
- 9 G.P. Mack and E. Parker, *US Patent 2700675*, *Chem. Abstr.*, **50** (1956) 397.
- 10 M. Delmas, *These de Doctorat d'Etat* no. CNRS A.O 7419, Université de Provence 1972.
- 11 R.C. Poller and J A Spillman, *J Chem. Soc A*, (1966) 958.