

Journal of Organometallic Chemistry, 78 (1974) 215–220
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE LA STRUCTURE D'ORGANOSTANNYLIMIDES

ROGER GASSEND, YOLANDE LIMOUZIN, JEAN CLAUDE MAIRE, A.K.M.A. MUTTALIB
*Université de Droit d'Economie et des Sciences, Laboratoire des Organométalliques, 13397
 Marseille Cedex 4 (France)*

et CLAUDE MORE

*Laboratoire d'Electronique du Solide, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 4
 (France)*

(Reçu le 10 avril 1974)

Summary

Mössbauer spectroscopy helped us to establish the structure of organotin derivatives of succinimide, phthalimide and hexahydrophthalimide. The study of changes in isomer shift (δ), quadrupole splitting (Δ) and in the ratio $\rho \equiv \Delta/\delta$ has given information on the coordination of the tin atom.

Résumé

La spectroscopie Mössbauer a permis de déterminer la structure de composés organostanniques dérivés du succinimide, du phtalimide et de l'hexahydrophthalimide. L'étude des variations du déplacement isomérique (δ), du couplage quadripolaire (Δ) et du rapport $\rho = \Delta/\delta$ a permis d'obtenir des renseignements sur la coordination de l'atome d'étain.

Introduction

Nous avons fait appel à la spectroscopie Mössbauer pour déterminer la structure de plusieurs séries de composés organostanniques dérivés d'imides. En effet, cette spectroscopie d'absorption de photons γ fournit 2 paramètres: le déplacement chimique δ et le couplage quadripolaire Δ qui sont liés à l'état d'hybridation de l'atome d'étain. Cette méthode permet donc d'obtenir des renseignements sur la coordination de l'atome d'étain.

Résultats et discussion

Les valeurs de δ , Δ et de $\rho = \Delta/\delta$ correspondant aux produits du type R_3Sn-Y sont rassemblées dans le Tableau 1.

TABLEAU I
 MÖSSBAUER PARAMETRES

R	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	ρ
<i>R₃Sn-hexahydroptalimides-cis</i>			
Me	1.36	3.31	2.44
Et	1.51	3.34	2.21
n-Pr	1.51	3.00	1.99
i-Pr	1.45	3.03	2.09
n-Bu	1.48	3.14	2.12
n-Am	1.48	3.13	2.11
<i>R₃Sn-phtalimides</i>			
Me	1.34	3.22	2.40
Et	1.46	3.08	2.11
n-Pr	1.46	2.99	2.05
i-Pr	1.48	2.74	1.85
n-Bu	1.44	3.22	2.23
i-Bu	1.38	2.86	2.07
s-Bu	1.55	2.91	1.88
n-Am	1.46	2.95	2.01
<i>R₃Sn-succinimides</i>			
Me	1.37	3.35	2.46
Et	1.48	3.44	2.33
Pr	1.45	3.29	2.27
i-Pr	1.52	2.91	1.92
n-Bu	1.50	3.44	2.29
i-Bu	1.43	2.95	2.07
n-Am	1.52	3.50	2.32

Variations du déplacement isomérique

En spectroscopie Mössbauer, le déplacement chimique est une mesure pratiquement directe de la densité de charge électronique au niveau du noyau, qui en assimilant celui-ci à une charge ponctuelle, est habituellement noté $|\psi_0|^2$, l'énergie du photon absorbé augmente quand ψ_0 est faible. Expérimentalement le déplacement isomérique δ d'un atome augmente quand l'électronégativité de ses coordinats diminue [1, 2]. Ce qui traduit la variation de la densité électronique autour de l'atome d'étain: plus elle est importante plus la valeur de δ sera élevée.

Sur cette base on devrait donc observer la plus grande valeur de δ quand R est un groupe donneur d'électrons, donc pour R = i-Pr, i-Bu, s-Bu. C'est ce que l'on observe en général, sauf dans la série des hexahydroptalimides où pour R = i-Pr, $\delta = 9.66$, alors que pour R = n-Am ou n-Bu, $\delta = 9.86$.

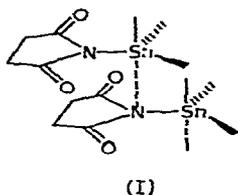
Variations du dédoublement quadripolaire

D'après la littérature [3, 4], Δ diminue quand l'électronégativité des substituants liés à l'atome étudié diminue. C'est à dire que plus la densité électronique autour de Sn sera élevée plus Δ sera petit. Examinons les différentes séries étudiées quand R = Me, i-Pr. On doit s'attendre à ce que les valeurs de Δ soient moins élevées pour R = i-Pr ou i-Bu, que dans les cas où R = Me, puisque les premiers groupements sont les plus donneurs en électrons. C'est bien ce que l'on observe (voir Tableau 1).

Examen du rapport $\rho = \Delta/\delta$

Le rapport $\rho = \Delta/\delta$ a été proposé [5] comme test de l'état d'hybridation de l'étain. Pour un atome hybridé sp^3 , ρ est compris entre 0 et 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. Les résultats obtenus dans les séries étudiées sont donnés dans le Tableau 1. Les valeurs observées pour ρ sembleraient indiquer que l'atome d'étain est pentacoordiné; Cependant, ce test a été remis en question par Nasielski et coll. [6], qui ont montré que Δ peut s'avérer beaucoup plus sensible que δ à la nature des substituants, ce qui pourrait conduire à une surestimation de la coordination. Les valeurs les plus faibles obtenues pour ρ concernent les cas où les groupements R sont volumineux, par exemple quand R = i-Pr; hexahydrophthalimide $\rho = 2.09$; phthalimide $\rho = 1.85$; succinimide $\rho = 1.92$.

Si la coordination est plutôt surestimée [7], c'est que dans ce cas l'étain n'est pas pentacoordiné malgré la valeur élevée de ρ ; on peut d'ailleurs s'attendre à cette conclusion car l'encombrement stérique autour de Sn est tellement important qu'il doit empêcher l'approche d'une autre molécule et qu'une structure du type I est peu probable.



Par contre, quand R = Me, les valeurs obtenues pour ρ sont relativement importantes (≈ 2.40) et dans ce cas, on peut admettre la pentacoordination pour l'atome d'étain et une structure telle que I. Il semble bien qu'il en soit de même quand R est plus important mais non ramifié.

Partie expérimentale

Spectromètre Mössbauer

Une source monochromatique de rayons γ émis par des atomes d'étain ^{119}m sous forme de BaSnO_3 est montée sur un dispositif qui lui imprime une vitesse déterminée [9]. Sur le trajet des photons, est interposé un absorbeur solide constitué par le produit à étudier. La température du cryostat contenant l'échantillon est maintenue à 78 K. On fait varier la vitesse de la source et pour chaque valeur de la vitesse, on compte le nombre de photons transmis à l'aide d'un sélecteur multicanaux.

Le spectre enregistré dans le bloc mémoire du sélecteur multicanaux est alors traité sur l'ordinateur IBM 1130 du Centre de St. Jérôme. Le modèle adopté est un ensemble de pics lorentziens indépendants, superposés à une ligne de base parabolique. Avec ce modèle, on effectue par une méthode de moindres carrés un ajustement de la courbe expérimentale. Cet ajustement fournit ainsi les positions, hauteur et largeur les plus probables de chaque pic. Le traceur de courbes associé au calculateur donne la courbe ainsi calculée et les points expérimentaux. Le spectre de l'un des produits étudiés est donné à titre d'exemple à la Fig. 1.

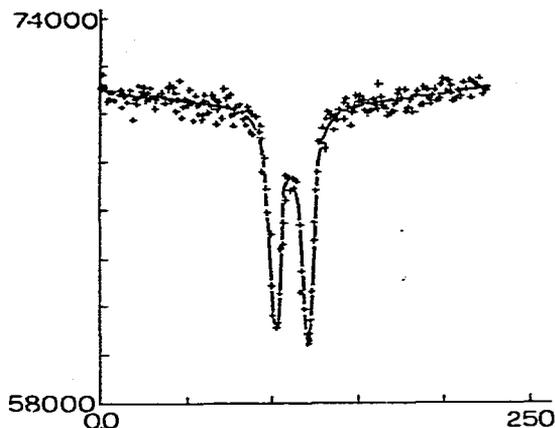
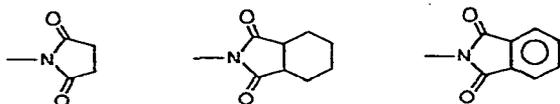


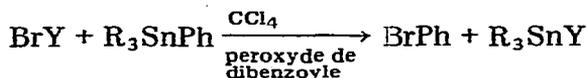
Fig. 1. Spectre Mössbauer du triisopropylphthalimide. Ordonnée: nombre de coups; abscisse: nombre de canaux (0.15 mm s^{-1} par canal). Référence BaSnO_3 : 205.5).

Synthèse des produits étudiés

Les composés organostanniques dérivés d'imides du type $\text{R}_3\text{Sn}-\text{Y}$ où $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{i-Pr}, \text{Bu}, \text{i-Bu}, \text{sec-Bu}, \text{Am}$, et où $\text{Y} =$



sont obtenus d'après le schéma réactionnel suivant:



La synthèse de ces produits met en jeu la coupure sélective de la liaison carbone aromatique—étain. Le mode opératoire est le suivant: on ajoute goutte à goutte l'alkylphénylstannane à un mélange de *N*-bromoimide dans le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde de dibenzoyle. Le reflux est maintenu pendant 2 heures. Les solides sont obtenus par cristallisation fractionnée, les liquides par distillation sous vide poussé. Les rendements [10] sont de l'ordre de 50%. La préparation du *N*-bromohexahydrophthalimide a été décrite par Peiffer [11]. Ces organostannylimides peuvent être conservés en ampoule scellée sous vide. Le Tableau 2 rassemble les produits et les analyses centésimales obtenues pour les trois séries de produits. Seuls les tributylstannyl succinimide [12] et phthalimide [13] avaient déjà été préparés.

Conclusions

Nous pensons donc que, quand R est plus petit ou non ramifié, il peut y avoir une pentacoordination au niveau de l'atome d'étain. Dans le cas des composés comportant un substituant R encombrant, et que nous pensons être non

TABLEAU 2
DONNES DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES SYNTHETISES

Produits R	Rendement (%)	Constantes physiques (F ^o ou Eb ^o /mm)	Analyse trouvé (calc.)		
			C	H	N
<i>R₃Sn-hexahydrophthalimides-cis</i>					
Me	65	152	41.6 (41.81)	6.0 (6.06)	4.3 (4.43)
Et	60	43	46.9 (46.96)	6.8 (7.03)	3.8 (3.93)
n-Pr	50	146/0.2	50.9 (51.0)	7.6 (7.8)	4.5 (3.5)
n-Bu	40	165/0.3	54.2 (54.3)	8.1 (8.4)	3.2 (3.2)
i-Pr	48	155/0.3	50.85 (51.0)	7.7 (7.8)	3.4 (3.5)
i-Bu	45	160/0.3	54.15 (54.3)	8.2 (8.4)	3.3 (3.2)
n-Am	25	185/0.2	56.9 (57.07)	8.9 (8.95)	2.75 (2.89)
<i>R₃Sn-phthalimides</i>					
Me	60	156	42.5 (42.6)	4.07 (4.2)	4.5 (4.5)
Et	60	65	47.6 (47.7)	5.16 (5.4)	3.8 (3.9)
n-Pr	50	160/0.2	51.6 (51.8)	6.38 (6.39)	3.3 (3.5)
n-Bu	45	170/0.2	55.0 (55.08)	7.1 (7.16)	3.1 (3.2)
i-Pr	48	152/0.3	51.7 (51.8)	6.36 (6.39)	3.4 (3.5)
i-Bu	48	180/0.3	54.9 (55.08)	7.0 (7.16)	3.1 (3.2)
s-Bu	25	190/0.1	55.0 (55.08)	7.2 (7.16)	3.2 (3.2)
n-Am	25	218/0.1	57.6 (57.76)	7.7 (7.79)	2.8 (2.92)
<i>R₃Sn-succinimides</i>					
Me	65	148	32.31 (32.0)	4.89 (4.9)	5.33 (5.3)
Et	65	52	39.4 (39.5)	6.3 (6.25)	4.7 (4.6)
n-Pr	55	70	45.2 (45.1)	7.1 (7.2)	4.0 (4.0)
n-Bu	20	160/0.1	49.4 (49.5)	7.9 (8.05)	3.8 (3.6)
i-Pr	25	140/0.3	45.3 (45.1)	7.25 (7.2)	4.1 (4.0)
i-Bu	20	155/0.3	49.55 (49.5)	8.2 (8.05)	3.6 (3.6)
n-Am	15	180.01	53.0 (53.04)	8.4 (8.66)	3.0 (3.25)

associés (ex. R = i-Pr), la valeur relativement élevée du dédoublement quadripolaire Δ peut être expliquée par une interaction non négligeable entre les orbitales *d* de l'étain et les électrons *p* non liés de l'azote [4, 7, 8], qui modifie l'hybridation de l'atome d'étain sans modifier la coordination. Nous pensons confirmer l'association ou la non-association de ces composés par une étude en spectroscopie photoélectronique ESCA.

Références

- 1 V.I. Goldanskii, E.F. Marakov, R.A. Stukan, T.N. Sumakarova, V.A. Trukhtanov and V.V. Khrapov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 156 (1964) 355.
- 2 H. Shen Cheng and R.H. Herber, Inorg. Chem., 10 (1971) 1315.
- 3 R.V. Parish and R.H. Platt, J. Chem. Soc. A, (1969) 2145.
- 4 R.V. Parish and R.H. Platt, Chem. Commun., (1968) 1118.
- 5 R.H. Herber, H.A. Stockler and W.T. Reichle, J. Chem. Phys., 42 (1965) 2447.
- 6 J. Nasielski, N. Sprecher, V. Devooght and S. Lejeune, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 97.
- 7 M.A. Delmas, Thèse de Docteur-es-Sciences Physiques, Université de Provence, Marseille, 1972.
- 8 T.G. Gibb and N.N. Greenwood, J. Chem. Soc., (1966) 43.
- 9 M. Delmas, J.C. Maire, Y. Richard, G. Plazzogna, V. Peruzzo and G. Tagliavini, J. Organometal. Chem., 30 (1971) C101.
- 10 A.K.M.A. Muttalib, Doctorat de spécialité, Marseille, 1973.
- 11 G. Peiffer, Thèse de Doctorat-es-Sciences Physiques, Aix-Marseille, 1962.
- 12 A.G. Davies, R.P. Roberts and J.M. Smith, Chem. Commun., (1970) 567.
- 13 S. Freireich, D. Gertner and A. Zilkha, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 303.