

Preliminary communication

Étude par spectroscopie Mössbauer d'organostannylazoles

R. GASSEND, M. DELMAS, J.-C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, 13 331 Marseille (France)

et Y. RICHARD et C. MORE

Laboratoire d'Electronique du Solide, Université de Provence, 13 331 Marseille (France)

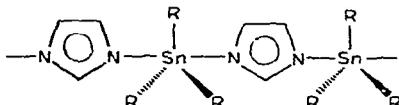
(Reçu le 3 juin 1972)

SUMMARY

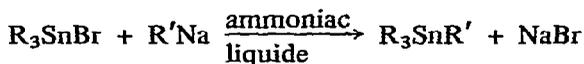
The infrared and Mössbauer spectra of eleven organostannylazoles have been recorded. These compounds have been shown to have an associated structure with a five-coordinate tin atom in the solid state.

Les composés organostanniques contenant une liaison Sn-N sont connus depuis 1960^{1,2,3}. Ils sont en général liquides et rapidement décomposés par l'eau⁴.

En 1962, Van der Kerk publia une série de travaux sur la synthèse d'organostannylazoles⁵, composés solides, dont certains étaient stables vis-à-vis de l'hydrolyse. Il attribua cette stabilité à la position 1,3 des atomes d'azote de l'hétérocycle à 5 chaînons, ce qui permettait par association l'obtention de la structure suivante:



La méthode de synthèse que nous avons employée est basée sur la réaction:



R = Méthyle, éthyle, phényle

R' = Pyrazole, imidazole, méthyl-2 imidazole, benzimidazole, benzotriazole.

Les résultats de la micro-analyse et les spectres de RMN confirment que le produit est bien l'hétérocycle *N*-stannylé attendu.

Afin d'étudier la structure de ces composés, nous avons utilisé l'infra-rouge et la spectroscopie Mössbauer.

En infra-rouge, le groupement $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ possède deux bandes d'absorption $\text{Sn}-\text{C}$ à 500 et 550 cm^{-1} ⁶ qui correspondent respectivement aux vibrations de tension symétriques et antisymétriques. L'absence de la bande à 500 cm^{-1} a servi de preuve quant à la planéité du cation $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$ dans le fluorure de triméthylétain⁷. Or, dans tous nos composés, seule la bande à 550 cm^{-1} est présente, alors que dans le dérivé triméthylstannylé du pyrrole, où une telle association est impossible, Van der Kerk⁸ a montré la présence des deux bandes.

Les spectres Mössbauer, dont les résultats sont donnés dans le Tableau 1, ont été obtenus en utilisant une source au stannate de barium.

TABLEAU 1

Absorbeur	Couplage quadripolaire Q.S. ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Déplacement chimique I.S. ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Q.S. $\rho = \frac{\text{Q.S.}}{\text{I.S.}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SnBzIm}^a$	3.300	1.350	2.44
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBzIm}$	3.050	1.375	2.21
$(\text{CH}_3)_3\text{SnIm}$	2.900	1.150	2.52
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnIm}$	3.400	1.400	2.42
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnIm}$	2.700	1.250	2.16
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_3\text{2Im}$	3.150	1.275	2.47
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}_3\text{2Im}$	3.650	1.475	2.47
$(\text{CH}_3)_3\text{SnPy}$	3.000	1.350	2.22
$(\text{CH}_3)_3\text{SnBzTr}$	3.600	1.400	2.57
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBzTr}$	3.800	1.550	2.45
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBzTr}$	3.775	1.888	2.23

^aBzIm = benzimidazole, Py = pyrazole, Im = imidazole, BzTr = benzotriazole.

En utilisant la règle proposée par Herbert, Stockler et Reichle⁹, à savoir que pour des composés du type SnA_3B ou SnA_2B_2 , si $\rho < 1.8$ l'atome d'étain est hybridé sp^3 et si $\rho > 2.1$, l'hybridation est sp^3d ou sp^3d^2 , on s'aperçoit que l'atome d'étain est penta-coordiné, même dans le dérivé du pyrazole où l'interaction stérique entre les substituants des atomes d'azote en position 1,2 est très importante.

Il est à noter qu'il a été impossible de synthétiser le dérivé triméthylstannylé du méthyl-3 pyrazole, probablement parce que dans ce cas toute association est impossible en raison d'un trop grand encombrement stérique.

D'autres études utilisant différents hétérocycles azotés sont en cours, de même qu'une analyse du spectre de rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.G.A. Luijten et G.J.M. Van der Kerk, *Investigation in the field of organotin chemistry*, Tin Research Institute, Greenford, 1955.
- 2 G.J.M. Van der Kerk et J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 4 (1954) 314.
- 3 G.P. Mack et E. Parker, *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 1977.
- 4 E.W. Abel, D. Brady et B.R. Lerwill, *Chem. Ind.*, (1962) 1333.
- 5 J.G.A. Luijten, M.J. Janssen et G.J.M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 81 (1962) 202.
- 6 J.C. Maire et R. Ouaki, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1150.
- 7 R. Okawara, D.E. Webster et E.G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3287.
- 8 J.G.A. Luijten, M.J. Janssen et G.J.M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 82 (1963) 1181.
- 9 R.H. Herber, H.A. Stockler et W.T. Reichle, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2447.

J. Organometal. Chem., 42 (1972)