

ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE COMPOSÉS ORGANO-STANNIQUES: ALCONYTRIALKYLÉTAINS, DIALCONYDIALKYLÉTAINS ET OXYDE DE TRIBUTYLÉTAIN

JACQUELINE MENDELSON, ANNETTE MARCHAND ET JACQUES VALADE
Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde (France)
(Reçu le 17 novembre, 1965)

Dans le cadre de l'étude des propriétés physico-chimiques de dérivés organo-métalliques^{1,2}, nous avons examiné les spectres infrarouges d'une série d'alcoxytributylétains et de dialcoxydibutylétains. Les composés étudiés, désignés par un numéro placé entre parenthèses, sont les suivants: trialcoxytributylétains $(C_4H_9)_3SnOR$ pour R = méthyle (I), éthyle (II), propyle (III), butyle (IV), octyle (V), cyclohexyle (VI), diméthyl-1,3 butyle (VII), isopropyle (VIII), *tert*-butyle (IX); dialcoxydibutylétains $(C_4H_9)_2Sn(OR)_2$ pour R = méthyle (X), propyle (XI), butyle (XII), pentyle (XIII), octyle (XIV), cyclohexyle (XV), *tert*ibutyle (XVI); molécules diverses: tétrabutylétain $(C_4H_9)_4Sn$, chlorure de tributylétain $(C_4H_9)_3SnCl$, dichlorure de dibutylétain $(C_4H_9)_2SnCl_2$, oxyde de tributylétain $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$. Nous précisons, en appendice, l'origine des composés, les conditions expérimentales et la précision des mesures.

Les spectres infrarouges de tous les dérivés examinés ont été enregistrés entre 4000 et 2600 cm^{-1} et entre 1700 et 400 cm^{-1} ; les fréquences des bandes observées sont données dans les Tableaux 1 et 2. Pour permettre la comparaison des spectres des différents types de molécules, nous avons réuni, sur la Figure 1, quelques courbes d'absorption limitées à la région 1300-400 cm^{-1} . Dans une première partie, nous tenterons de préciser l'attribution des vibrations du groupe butyle lié à l'étain; elles sont pratiquement indépendantes du reste de la molécule. Dans une deuxième partie, nous mettrons en évidence les bandes caractéristiques des différents groupes fonctionnels des divers composés étudiés ($SnOSn$, $SnOC$, $Sn(OC)_2$, SnC_3 et SnC_2) et nous proposerons l'attribution des absorptions dues à ces groupements. Nous analyserons les travaux antérieurs de spectroscopie au cours de la discussion de nos résultats.

I. ÉTUDE DU GROUPEMENT BUTYLE LIÉ A UN ATOME D'ÉTAIN

Avant d'aborder le problème des vibrations caractéristiques de composés renfermant la liaison SnO , il nous a paru intéressant d'examiner les vibrations dues au groupement butyle présent dans tous les dérivés étudiés. En effet, dans la majorité des cas, les molécules organostanniques, dont le spectre a été publié, comportent des groupements méthyles ou éthyles liés à l'atome d'étain. Par contre, les molécules à atome d'étain substitué par des groupes butyles n'ont fait l'objet que de rares travaux^{3,4,5,6}.

Pour le groupe butyle des dérivés placés dans les Tableaux 1 et 2, il paraît

logique de penser que les vibrations du fragment méthyle terminal sont peu affectées par la présence de l'étain et qu'elles donnent lieu, par conséquent, à des absorptions de fréquences voisines de celles observées pour le butane lui-même ou les composés butylés du silicium.

Par contre, on peut prévoir une modification du comportement du groupement méthylène directement lié à l'étain par rapport à celui du groupe CH_2 lié à un carbone. Les fréquences de vibration de ce dernier seront plus élevées que celles du groupement $\text{CH}_2\text{-Sn}$, du fait des différences d'électronégativité et de masse des atomes d'étain et de carbone.

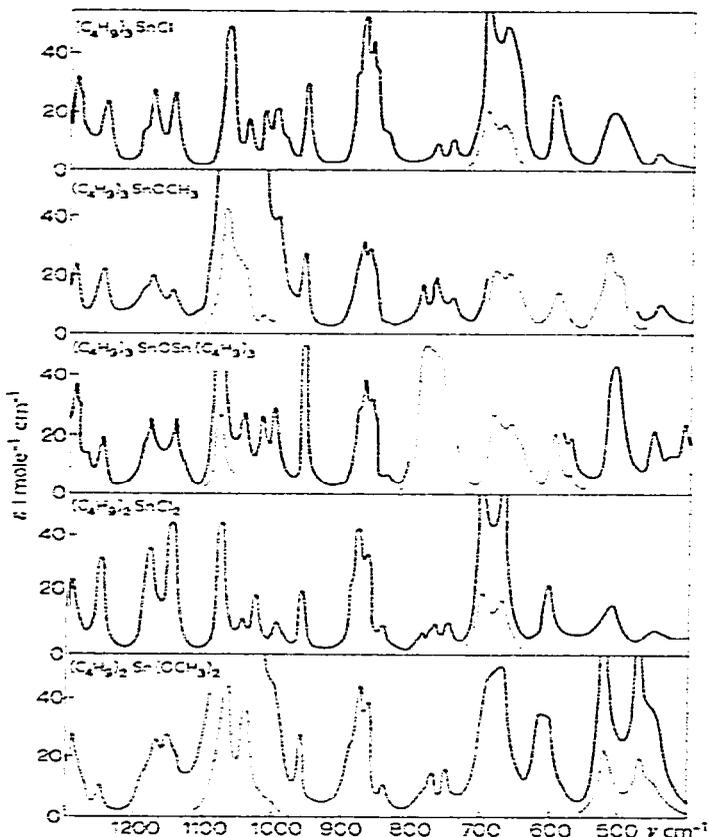


Fig. 1. Courbes d'absorption $\epsilon = f(\nu)$ du chlorure de tributylétain, de l'aloxytributylétain (I), de l'oxyde de tributylétain, du dichlorure de dibutylétain et du dialcoxydibutylétain (X). [$\epsilon = (1/\ell) \log(T_0/T)$, c : concentration de l'échantillon en mole/litre, ℓ : longueur de la cellule en centimètres, T et T_0 : intensités apparentes à la fréquence ν]. Les traits gras ——— représentent les valeurs de ϵ , les traits normaux ——— celles de $\epsilon/3$, les traits pointillés - - - - celles de $\epsilon/9$.

(1) Vibrations de valence $\nu(\text{CH})$

On attend, entre 3000 et 2700 cm^{-1} , les vibrations de valence $\nu_a(\text{CH}_3)$, $\nu'_s(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_a(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$ ainsi que les harmoniques des vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_3)$ et $\delta(\text{CH}_2)$: l'interprétation de cette région est donc particulièrement difficile.

Kriegsmann³ a étudié en spectrographies Raman et infrarouge le tributyl-

stannane. La comparaison du spectre de diffusion Raman de ce composé avec le spectre d'absorption de nos dérivés nous a permis d'attribuer les vibrations de valence symétriques $\nu(\text{CH})$ du groupe butyle lié à l'atome d'étain. En effet, à la forte raie Raman indiquée par Kriegsmann à 2956 cm^{-1} , nous faisons correspondre la suite de bandes $2956 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ que nous affectons à $\nu'_s(\text{CH}_3)$. Pour la même raison, nous plaçons la vibration $\nu_s(\text{CH}_3)$ à $2928 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$; ces deux bandes n'apparaissent pas sur le spectre de $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Sn}^*$. Cette interprétation est analogue à celle proposée en série organosilicique pour le groupement $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^1$. Dillard et Lawson⁸ situent $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_a(\text{CH}_2)$ respectivement à 2842 et 2813 cm^{-1} pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$. Il nous paraît difficile de l'admettre puisque la bande antisymétrique a toujours une fréquence supérieure à celle de la symétrique. Nous proposons donc $2900 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pour $\nu_s(\text{CH}_2\text{-C})$ et $2851 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour $\nu_s(\text{CH}_2\text{-Sn})$ car il leur correspond une raie Raman forte dans le cas du tributylstannane.

La position des vibrations $\nu_a(\text{CH}_3)$, $\nu_a(\text{CH}_2\text{-C})$ et $\nu_a(\text{CH}_2\text{-Sn})$ n'a pu être déterminée avec certitude. La vibration $\nu_a(\text{CH}_2\text{-C})$, généralement intense en infrarouge, pourrait correspondre à la bande $2920 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ ce qui s'accorderait avec la valeur 2921 cm^{-1} donnée par Snyder⁹ pour $\nu_a(\text{CH}_2)$ dans le butane; $\nu_a(\text{CH}_2\text{-Sn})$ se placerait entre cette dernière fréquence et celle retenue pour $\nu_s(\text{CH}_2\text{-Sn})$: la suite à $2869 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ est proposée.

On constate d'autre part que les bandes 2955 et 2961 cm^{-1} augmentent d'intensité quand on accumule, dans le fragment alcoyle, les groupes méthyles. Ayant déjà attribué la première à $\nu'_s(\text{CH}_3)$, nous affectons la seconde à $\nu_a(\text{CH}_3)$.

(2) Vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CH}_3)$

Les vibrations de déformation $\delta_a(\text{CH}_3)$, $\delta'_s(\text{CH}_3)$ et $\delta_s(\text{CH}_3)$ doivent donner lieu à des absorptions de fréquences voisines de celles observées pour les dérivés éthylés du silicium¹ ou du carbone étudiés précédemment.

Le spectre du tributylstannane présentant une raie Raman forte³ à 1443 cm^{-1} , nous faisons correspondre à $\delta'_s(\text{CH}_3)$ la suite de bandes observée à $1446 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ sur les spectres infrarouges de nos composés.

La suite à $1465 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à $\delta_a(\text{CH}_3)$ puisque le spectre du tétracyclohexylétain ne comporte pas d'absorption à cette fréquence. Cette interprétation s'accorde avec celle de Taimsalu¹⁰ dans le cas de $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$.

Par analogie avec des travaux antérieurs^{1,3,5,6,11}, nous plaçons la déformation symétrique $\delta_s(\text{CH}_3)$ à $1379 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ cette bande est absente du spectre de $(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Sn}$.

On peut attendre la déformation $\delta(\text{CH}_2\text{-C})$ entre $\delta_a(\text{CH}_3)$ et $\delta_s(\text{CH}_3)$; les bandes $1455 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ou $1435 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ semblent correspondre à cette vibration.

Nous proposons enfin d'attribuer la suite à $1414 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ à $\delta(\text{CH}_2\text{-Sn})$, position analogue à celle déterminée pour $\delta(\text{CH}_2\text{-Si})$ dans les dérivés éthylés du silicium¹ et pour $\delta(\text{CH}_2\text{-Sn})$ dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ ¹² et $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OR})_2$ ⁶.

(3) Vibrations de "rocking" ou balancement $\nu(\text{CH}_2)$

Parmi les vibrations de déformation du CH_2 , celle de "rocking" a été plus particulièrement étudiée; Sheppard¹³ situe cette vibration vers 750 cm^{-1} dans les hydrocarbures. Les bandes à $745 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées à $\nu(\text{CH}_2\text{-C})$ pour

* Le spectre de ce composé, en solution dans CCl_4 , n'a pu être enregistré que de 4000 à 2600 cm^{-1} et de 1700 à 1300 cm^{-1} .

nos dérivés. Pour des molécules dans lesquelles l'atome lié au groupement CH_2 a une électronégativité décroissante (du chlorure d'éthyle à l'iodure d'éthyle par exemple¹¹, on observe que la fréquence correspondant au "rocking" de CH_2 s'abaisse d'une cinquantaine de nombres d'onde. Pour cette raison, le "rocking" de (CH_2-C) étant à 745 cm^{-1} , nous proposons d'affecter la suite $690 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ au "rocking" $\nu(\text{CH}_2-\text{Sn})$ ce qui s'accorde avec les résultats de Butcher⁶ pour $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$. Remarquons cependant que l'effet de masse, dans notre cas, diffère de celui des halogénures d'éthyle.

Nous n'étudierons pas les autres vibrations de déformation du CH_2 ; en effet, leur position étant déjà imprécise dans le cas des dérivés carbonés, il nous a paru illusoire d'essayer de leur attribuer des bandes sur les spectres encore plus complexes des composés de l'étain. Il est vraisemblable que certaines des bandes faibles relevées entre 1370 et 1000 cm^{-1} doivent leur correspondre.

(4) Vibrations de "rocking" ou balancement $\nu(\text{CH}_3)$

Tobin situe un "rocking" de CH_3 à 878 cm^{-1} dans $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ ⁴, Kriegsmann à 870 cm^{-1} dans le tributylstannane³, Taimsalu les place à 1055 et 985 cm^{-1} pour $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ ¹⁰ et 1046 et 995 cm^{-1} pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ ¹². Dans nos composés comportant le groupement butyle, la position des "rocking" du CH_3 doit être encore plus élevée que dans les dérivés propylés, la chaîne carbonée étant plus longue. Sheppard¹⁴ montre que le "rocking" du CH_3 dans le plan varie de 1071 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) à 1049 cm^{-1} ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$). Nous pensons que la suite des bandes à $1073 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, observée avec tous les composés comportant le groupe butyle, correspond à ce "rocking". L'autre vibration se situerait entre 1000 et 900 cm^{-1} , mais il nous est difficile de préciser davantage sa position.

(5) Vibrations de valence $\nu(\text{C}-\text{C})$

En accord avec d'autres auteurs^{1,3,5,12}, nous attribuons la suite $961 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu(\text{C}-\text{C})$.

II. ÉTUDE DES VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DES ALCOXYÉTAINS

A. Étude théorique

Avant d'aborder la discussion des résultats expérimentaux, il nous paraît utile de définir les vibrations caractéristiques que l'on peut attendre pour les composés envisagés et de préciser les domaines d'absorption correspondants. En effet, il s'avère que les résultats publiés sont souvent différents, voire contradictoires.

(1) Vibrations de valence $\nu(\text{SnC})$

De façon générale, le nombre des vibrations $\nu(\text{SnC})$ dépend de la symétrie de la molécule.

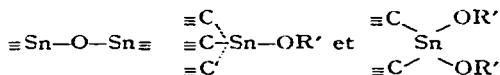
Les molécules de type $\text{R}_3\text{Sn}\Sigma$, pour $\Sigma = \text{H}$ ou X peuvent posséder un axe ternaire: on attend alors, seulement, une vibration symétrique $\nu_s(\text{SnC}_3)$ et une vibration dégénérée $\nu_d(\text{SnC}_3)$. Dans le cas où $\Sigma = \text{OR}'$, cette symétrie ternaire n'existe pas et, outre la vibration symétrique $\nu_s(\text{SnC}_2)$, on attend les vibrations ν'_s et ν_d provenant de la levée de dégénérescence. Leurs fréquences doivent se situer au voisinage de la valeur ν_d observée dans les composés à axe ternaire.

Enfin, pour les molécules $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$, on prévoit les deux vibrations $\nu_d(\text{SnC}_2)$ et $\nu_s(\text{SnC}_2)$.

Dans les composés organosiliciés homologues, les fréquences $\nu(\text{SiC})$ des différentes vibrations ont été localisées^{1,2} entre 600 et 800 cm^{-1} . Du fait de la variation de l'électronégativité et de la masse de l'atome d'étain par rapport à celles du silicium, le domaine d'absorption des vibrations $\nu(\text{SnC})$ se situe entre 400 et 700 cm^{-1} (Tableau 5).

(2) *Vibrations caractéristiques des molécules comportant la liaison Sn-O*

Nous étudierons séparément les oxydes de trialkylétain, les alcoxytrialkylétains et les dialcoxydialkylétains dont les vibrations caractéristiques des groupes suivants sont différentes:



(a) *Oxydes de trialkylétain.* Pour ces molécules, caractérisées par le groupe $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$, la vibration antisymétrique $\nu_a(\text{SnOSn})$ a été située par Kriegsmann¹⁵ à 737 cm^{-1} dans $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{O}$, par Vyshinskii¹⁶ à 778 cm^{-1} dans $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$, par Poller¹⁷ à 777 cm^{-1} dans $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ et par Zemlyanskii¹⁸ à 780 cm^{-1} dans $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{O}$. On attend donc $\nu_a(\text{SnOSn})$ entre 700 et 800 cm^{-1} .

La vibration symétrique $\nu_s(\text{SnOSn})$ a fait, par contre, l'objet de très peu de travaux. Seul Kriegsmann¹⁵ la situe avec précision à 415 cm^{-1} dans l'oxyde de triméthylétain. Par ailleurs, Zemlyanskii¹⁸, qui attendait une absorption dans la région 500-600 cm^{-1} pour la vibration $\nu_s(\text{SnOSn})$, interprète son absence par la quasi-linéarité du vibreur SnOSn . Nous prévoyons au contraire pour $\nu_s(\text{SnOSn})$ une fréquence inférieure à 500 cm^{-1} puisque dans les siloxanes² la vibration $\nu_s(\text{SiOSi})$ apparaît entre 500 et 600 cm^{-1} .

(b) *Trialkylalcoxyétains.* Pour le groupe SnOC des trialcoxyétains, il nous paraît logique d'attendre deux vibrations de valence, l'une antisymétrique $\nu_a(\text{SnOC})$, l'autre symétrique $\nu_s(\text{SnOC})$, résultant du couplage des vibreurs SnO et CO .

Leur domaine d'absorption peut être délimité, connaissant celui des vibreurs triatomiques COC et SnOSn . Dans les éthers oxydes, la moyenne des fréquences des vibrations² $\nu_a(\text{COC})$ et $\nu_s(\text{COC})$ est de 970 cm^{-1} . Dans l'oxyde de triméthylétain¹⁵, $\nu_{\text{moyen}}(\text{SnOSn})$ est égal à 576 cm^{-1} .

Dans les molécules considérées, le couplage tendant à écarter les fréquences, la vibration $\nu_a(\text{SnOC})$ absorbera donc au-dessus de 970 cm^{-1} et la vibration $\nu_s(\text{SnOC})$ au-dessous de 575 cm^{-1} .

(c) *Dialkyldialcoxyétains.* Dans ce type de molécules, pour le groupe OSnO , le couplage des deux vibreurs SnO donne lieu aux deux vibrations $\nu_a(\text{OSnO})$ antisymétrique et $\nu_s(\text{OSnO})$ symétrique; elles se situeront de part et d'autre de la valeur moyenne des fréquences $\nu(\text{SnOSn})$ précisées plus haut, soit environ 580 cm^{-1} . La répartition des masses atomiques étant très différente dans le cas des oxydes de trialkylétain et des dialcoxyétains, le couplage des vibreurs SnO dans OSnO sera moins fort que celui prévu pour SnOSn .

Contrairement à l'opinion de la plupart des auteurs^{6,19}, les deux groupes CO , n'ayant aucun atome en commun, ne nous paraissent pas être couplés entre eux. De plus, un couplage par l'intermédiaire de l'atome d'étain, de masse importante, ne nous semble pas possible. On attend donc une seule vibration $\nu(\text{CO})$ comparable à celle des alcools, par exemple (1200-1000 cm^{-1}).

TABLEAU I

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES COMPOSÉS $(C_4H_9)_3Sn\Sigma$ ν en cm^{-1} . e: épaule; FF: très fort; F: fort; mF: moyennement fort; m: moyen; mf: moyennement faible; f: faible; l: large. Les fréquences attribuées à $\nu_2(SnOC)$ sont soulignées.

Σ	C_4H_9	Cl	$OSn(C_4H_9)_3$	OCH_3	OC_2H_5	$O-n-C_3H_7$
no.				(I)	(II)	(III)
	e 2961 FF 2957 FF	e 2968 FF 2958 FF	e 2960 FF 2955 FF	e 2961 FF 2956 FF	e 2961 FF 2956 FF	e 2962 F 2955 F
	2923 FF	e 2932 FF 2922 FF	e 2930 FF 2924 FF	e 2930 FF 2922 FF	e 2928 FF 2920 FF	e 2926 F 2917 F
	e 2897 F 2871 F	e 2899 F 2871 F	e 2896 F 2870 F	e 2899 F 2871 F	e 2900 F 2870 F	e 2898 F 2870 F
	2853 F	2854 F	2854 F	2853 F	e 2854 F	e 2853 F
	e 2846 F	e 2847 F	e 2846 F e 2807 mf	e 2846 F 2793 m	e 2849 F e 2808 mf	2847 F e 2808 m
	e 1466 mF 1463 mF	e 1466 mF 1463 mF	1466 mF 1463 mF	e 1467 mF 1464 mF	e 1466 mF 1464 mF	e 1465 m 1462 m
	e 1457 m	e 1455 m	e 1455 mF	e 1456 m	e 1455 m	e 1454 m
	e 1441 mf e 1437 f	e 1445 mf e 1432 f	e 1444 m e 1436 mf	1444 mf e 1436 f	e 1443 mf e 1436 mf	e 1443 m e 1436 f
	e 1422 mf 1426 mf	e 1421 mf e 1418 mf 1414 mf	e 1420 mf	e 1421 f 1416 mf	e 1421 f 1414 f	e 1421 f 1414 f
	1374 m	1378 mf e 1373 mf	1376 m	1377 mf e 1374 mf	1382 mf e 1374 mf	1376 m
	1356 f	1358 f e 1344 f	1356 f	1357 ff	1362 f	e 1357 m
	1339 mf e 1337 f	1341 mf e 1334 f	1340 mf 1336 mf e 1331 f	1341 mf e 1338 mf	1342 f e 1336 f	1341 m e 1338 mf
	1289 f e 1288 f	1292 f e 1286 f	1290 f e 1286 ff	1292 f e 1289 f	1295 f e 1288 ff	1292 f e 1287 ff
	e 1270 ff 1245 f	1242 f	1273 ff 1250 ff	e 1287 ff 1251 f	1252 f	1253 f
	e 1192 ff 1180 f	e 1192 ff 1178 f	e 1192 ff 1179 f	e 1194 ff 1180 f	1180 f	1203 ff 1180 f
	1148 ff	1151 f	1148 f	1150 ff	1150 f	1151 f
	e 1076 mf 1070 mf 1048 f	1073 mf	e 1078 mf 1070 mf e 1050 f	e 1108 ff 1069 FF	<u>1100 mF</u> e 1071 mF <u>1058 F</u>	1102 mf <u>1070 mF</u>

C_4H_9	$O-n-C_4H_9$	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ OCH \quad CH_2 \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} OCHCH_3 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$O-iso-C_4H_9$	$O-tert-C_4H_9$	Attributions
	(I)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	
22 FF	e 2962 FF	e 2960 FF	e 2965 FF	e 2962 FF	e 2961 FF	$\nu_a(CH_3)$
36 FF	2953 FF	2954 FF	2955 FF	2956 FF	2955 FF	$\nu'_s(CH_3)$
30 FF	e 2927 FF	e 2932 FF	e 2929 FF	e 2930 FF	e 2927 FF	$\nu_s(CH_3)$
22 FF	2918 FF	2922 FF	2918 FF	2920 FF	2918 FF	$\nu_a(CH_2C)?$
26 F	e 2896 F	e 2898 FF	e 2898 FF	e 2898 FF	e 2899 FF	$\nu_s(CH_2C)$
99 F	e 2868 F	2868 F	2870 F	2869 F	2870 F	$\nu_a(CH_2Sn)?$
32 F	e 2853 F	e 2854 F	2851 F	e 2852 F	e 2851 F	$\nu_s(CH_2Sn)$
46 F	2847 F	2849 F	e 2843 F	2847 F	2847 F	
28 f	e 2808 mf	e 2802 mf	e 2798 f	e 2804 f	e 2808 f	
55 mF	e 1465 mF			e 1465 mF	e 1465 mF	
52 mF	1463 mF	1464 mF	1465 mF	1462 mF	1462 mF	$\delta_a(CH_3)$
55 mF	e 1455 mF	e 1454 mF	e 1456 mF	e 1454 mF	e 1454 mF	$\delta(CH_2C)?$
		1449 mF				
47 mf	e 1444 m	e 1445 m	e 1444 mf	e 1444 m	e 1443 mF	$\delta'_s(CH_2)$
39 mf	e 1436 mf	e 1437 mf	e 1437 f	e 1436 mf	e 1435 f	$\delta(CH_2C)?$
20 f	e 1421 f	e 1422 f	e 1421 f	e 1420 mf	e 1420 ff	
14 f	1416 f	1417 mf	1416 f	1414 mf	1414 f	$\delta(CH_2Sn)$
			e 1383 mf		e 1389 f	
76 mf	1377 mF	1376 m	1377 m	1377 mF	1376 mF	$\delta_s(CH_2)$
	e 1371 mf	e 1364 m	1366 m	1372 mF	1366 mF	
56 f	1357 f	1362 m	e 1357 mf	1359 m	e 1356 m	
42 f	1341 f	1342 mf	1341 f	1342 mf	1341 f	
37 f	e 1337 f	1339 f	e 1337 f	e 1338 mf	e 1331 f	
					1304 ff	
91 ff	1292 ff	1290 f	1293 ff	1292 ff	1292 ff	
87 ff	e 1287 ff			e 1287 ff	e 1288 ff	
		e 1266 ff	e 1272 ff			
52 ff	1249 mf	1251 mf	1248 ff	1253 f	e 1249 ff	
	1220 f	e 1228 ff			e 1234 f	
			1204 ff		1220 f	
92 ff		e 1192 ff	e 1193 ff		1191 mf	
82 ff	1179 ff	1179 ff	e 1180 ff	e 1179 f		
			e 1170 ff			
				1161 m		
47 ff	1149 ff	1147 ff	1153 mf			
		1132 f	e 1144 mf	e 1143 m	e 1144 f	
16 f	1121 ff		1119 mf	1122 mF		
76 mF		1 f	e 1079 mf			
71 mF	1070 mF	1077 mF	1071 mf	1073 m	1072 mf	$\nu(CH_3)$
		1070 mF	1056 m			

(suite aux pp. 32 et 33)

TABLE I (suite)

<i>X</i>	C_4H_9	<i>Cl</i>	$OSn(C_4H_9)_2$	OCH_3	OC_2H_5	$O-n-C_3H$
<i>no</i>				(I)	(II)	(III)
	1043 f	1045 f	1045 f	e 1046 F	e 1046 mf	e 1050 π
	1019 f	1021 f	1020 f	1021 mf	1021 f	1021 π
	1001 f	1000 f	1003 f	e 1001 mf	1000 f	e 999 f 980 π
	960 f	e 988 ff 960 f	960 mf	960 f	961 f	960 f
					895 f	
e	878 f	e 883 f	e 881 f	e 881 f	e 882 f	e 882 f
	872 mf	875 mf	872 f	874 mf	875 mf	875 f
	862 mf	867 mf	866 f	865 mf	867 f	865 f
e	858 f	e 862 f	e 859 f	e 860 f		
	843 ff	843 ff	e 840 ff	841 ff		846 f
				e 787 ff	787 ff	787 ff
			784 F			
e	770 ff	e 773 ff	e 772 ff	e 774 ff		
	765 ff	768 ff	e 765 ff	769 ff	770 ff	767 ff
	742 ff	746 ff	e 742 ff	745 ff	749 ff	749 ff
	688 mf	696 mf	684 mf	686 mf	687 mf	695 m
	666 mf	671 mf	662 mf	666 mf	666 mf	669 m
e	653 f	651 f	e 648 f	e 655 f	e 651 f	e 656 f 637 ff
						607 m
	593 f	600 f	595 f	595 mf	596 mf	
e	576 ff	e 590 f	e 587 f			
			e 574 ff			
				e 520 m	e 525 f	e 524 f
	503 f	510 f	509 f	e 510 mf	513 f	513 f
	453 ff	453 ff	453 ff	453 ff	453 ff	451 ff
			407 f			

B. Résultats expérimentaux

(1) Vibrations de valence $\nu_a(SnOSn)$ et $\nu_s(SnOSn)$

Nous avons enregistré le spectre d'absorption de l'oxyde de tributylétain (Tableau I) et attribué, en accord avec d'autres auteurs¹⁸, la forte absorption 784 cm^{-1} à $\nu_a(SnOSn)$. La comparaison du spectre de ce dérivé avec ceux des autres composés étudiés nous a permis de placer $\nu_s(SnOSn)$ à 407 cm^{-1} ; cette basse fréquence située dans le domaine prévu, n'avait pas été repérée par Zemlyanskii¹⁸.

(2) Vibrations de valence $\nu_a(SnOC)$ et $\nu_s(SnOC)$

Dans une note précédente²¹, nous avons rapporté les premiers résultats concernant six alcoxytributylétains. Nous avons complété cette étude et examiné les trois nouveaux composés (V), (VI) et (VII). Le Tableau I indique les fréquences et les intensités des bandes observées.

C_4H_9	$O-n-C_3H_7$	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ OCH \quad CH_2 \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} OCHCH_3 \\ \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$	$O-iso-C_3H_7$	$O-tert-C_4H_9$	Attributions
(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)		
87 mf	e 1045 m	e 1046 mf	e 1045 mf	1046 f	1044 f	
90 mf		1034 mf				
98 mf	1022 mf	1022 m	1018 m	e 1018 f	1021 f	
99 mf	1000 mf	e 1000 mf	e 1001 mf	1002 mf	1000 ff	
99 mf		978 m	e 969 f	976 F		
99 mf	960 mf	960 mf	960 f	e 963 m	961 mF	$\nu(C-C)$
			e 939 f	e 951 f		
		923 ff	932 f			
92 ff		887 f	e 919 ff	903 ff	913 f	
82 f	881 f	e 883 f	e 882 f	e 881 f	e 881 f	
75 f	874 f	874 f	875 f	876 f	874 f	
54 f	865 f	864 f	864 f	865 f	865 f	
58 f	e 858 ff	858 ff	e 859 f	860 f	e 860 f	
40 ff	864 ff	844 f	847 ff		846 ff	
				834 f		
87 ff	e 787 ff	790 ff		787 ff	787 ff	
			e 778 ff	e 773 ff		$\nu_a(SnOSn)$
68 ff	762 ff	768 ff	766 ff	768 ff	e 768 ff	
46 ff	e 746 ff	747 ff	745 ff	e 746 ff	e 749 ff	$\nu(CH_2C)$
85 mf	684 mf	680 f	684 mf	688 mf	685 mf	$\nu(CH_2Sn)$
64 mf	660 mf		662 mf	668 mf	662 mf	
50 f	e 646 f	655 mf	e 645 f	e 649 f	e 651 f	$\nu_a(SnC_3)$
			e 621 ff			
95 mf	598 f	598 f	598 mf	602 mf	598 f	$\nu'_a(SnC_3)$
91 f		e 555 ff			e 590 f	
	e 578 ff	544 ff			572 f	
20 f	e 522 f	514 f	e 515 f	e 525 ff	e 520 ff	$\nu_a(SnOC)$
09 f	509 f	e 508 f	503 f	513 f	510 f	$\nu_a(SnC_3)$
	e 488 ff	488 ff			463 f	
53 ff	453 ff	451 ff	453 ff	453 ff	e 453 ff	$\nu_a(SnOSn)$

Lorsque nous avons commencé ce travail, aucune étude spectroscopique, si ce n'est celle de Vyshinskii¹⁸, n'avait été entreprise sur ce type de molécule.

Signalons que récemment, Lorbeth¹⁹ a donné la liste des fréquences d'absorption d'une série d'alcoxyétains, $(CH_3)_{4-n}Sn(OCH_3)_n$ et $(CH_3)_{4-n}Sn(OC_2H_5)_n$. Cet auteur a proposé quelques attributions de bandes. Presque en même temps, Zemlyanskii¹⁸ a publié les spectres infrarouges de $(C_4H_9)_4Sn$ et $(C_4H_9)_3SnOCH_3$. Enfin, dans une note, Cummins²² a envisagé les composés $(C_4H_9)_3SnOCH_3$ et $(iso-C_3H_7)_2Sn(OCH_3)_2$.

(a) $\nu_a(SnOC)$. Dans le domaine de fréquences prévu (1100-960 cm^{-1}), on observe, sur tous les spectres des composés, une ou deux bandes intenses (Tableaux I). Par comparaison avec les spectres des $(C_4H_9)_4Sn$, $(C_4H_9)_3SnCl$, $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$ et $[(C_4H_9)_3Sn]_2$ qui ne présentent aucune forte absorption dans cette région, nous attribuons ces bandes à $\nu_a(SnOC)$.

TABLEAU 2

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES D'ABSORPTION DES COMPOSÉS $(C_4H_9)_3Sn\Sigma_4$

ν en cm^{-1} , e: épaulement; ff: très fort; f: fort; mf: moyennement fort; m: moyen; mf: moyennement faible; f: faible; ff: très faible. Les fréquences attribuées à $\nu(CO)$ sont soulignées.

Σ	Cl	OCH ₃	O-n-C ₃ H ₇	O-n-C ₄ H ₉	O-n-C ₆ H ₁₃	O-n-C ₈ H ₁₇	H ₃ C-CH ₂ OCH CH ₃ H ₃ C-CH ₂	O-tert-C ₄ H ₉	Attributions
(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)	(XIX)
e 2963 ff	e 2965 ff	e 2962 ff	e 2962 ff	e 2962 ff	e 2962 ff	e 2962 ff	e 2962 ff	e 2964 ff	$\nu_a(C-H_9)$
e 2955 ff	e 2954 ff	e 2953 ff	e 2954 ff	e 2955 ff	e 2955 ff	e 2953 ff	e 2954 ff	e 2955 ff	$\nu'_a(C-H_9)$
e 2934 ff	e 2930 ff	e 2931 ff	e 2929 ff	e 2929 ff	e 2930 ff	e 2927 ff	e 2929 ff	e 2934 ff	$\nu_b(C-H_9)$
e 2921 ff	e 2924 ff	e 2920 ff	e 2921 ff	e 2923 ff	e 2921 ff	e 2921 ff	e 2921 ff	e 2918 ff	$\nu_c(C-H_9C)?$
e 2900 f	e 2898 ff	e 2902 f	e 2903 f	e 2903 f	e 2901 f	e 2901 f	e 2902 ff	e 2896 f	$\nu_d(C-H_9C)$
e 2871 f	e 2871 f	e 2867 f	e 2869 f	e 2869 f	e 2868 f	e 2868 f	e 2869 f	e 2870 f	$\nu_e(C-H_9Sn)?$
e 2850 f	e 2853 f	e 2853 f	e 2857 f	e 2857 f	e 2849 f	e 2852 ff	e 2853 f	e 2857 f	$\nu_f(C-H_9Sn)$
e 2788 f	e 2849 f	e 2848 f	e 2853 f	e 2853 f	e 2790 ff	e 2813 mf	e 2805 f	e 2849 f	
	e 2787 mf	e 2814 mf	e 2813 mf	e 2813 mf	e 2723 ff	e 2723 ff		e 2797 f	
		2723 ff	2701 ff	2701 ff	2701 ff	2701 ff	2639 f		
1465 mf	1464 mf	1464 mf	1464 mf	1464 mf	1465 mf	1465 mf	1463 m	1464 mf	$\delta_a(C-H_9)$
e 1456 mf	e 1456 mf	e 1456 mf	e 1456 mf	e 1456 mf	e 1453 m	e 1455 m	e 1453 mf	e 1456 mf	$\delta(C-H_9C)?$
e 1449 mf	1447 mf	e 1449 m	e 1448 m	e 1448 m	e 1450 m	e 1450 m	1449 mf	e 1447 mf	$\delta'_a(C-H_9)$
e 1442 mf	e 1444 mf	e 1444 mf	e 1444 mf	e 1444 mf	e 1437 mf	e 1436 mf	e 1445 mf	e 1435 f	
e 1436 f	e 1435 mf	e 1436 mf	e 1438 mf	e 1438 mf	e 1430 mf	e 1430 mf	e 1436 m		
e 1419 f	e 1422 mf	e 1425 mf	e 1429 mf	e 1429 mf	1419 mf	1419 mf			
1413 mf	1416 mf	1416 mf	1416 mf	1416 mf	1415 mf	1415 mf	1414 mf	1413 f	$\delta(C-H_9Sn)$
	e 1412 mf	e 1389 mf	e 1389 mf	e 1386 m	e 1382 mf	e 1385 mf	1377 m	1382 mf	
1379 m	1377 mf	e 1379 mf	1370 mf	1370 mf	1377 m	1377 m	1377 m	e 1378 m	$\delta'_a(C-H_9)$
e 1375 mf									
1363 ff	1363 f	e 1363 mf			e 1364 f	e 1360 f	e 1365 mf	e 1361 mf	
e 1358 ff		e 1358 f	1358 f		e 1358 f	e 1360 f	1360 mf	1357 f	
1342 f	1341 f	1340 f	1340 f		1341 f	1340 f	1349 m	e 1339 f	
					e 1336 f		e 1333 f		
1291 f	1292 f	1292 f	1291 ff	1291 ff	1291 f	1291 ff	e 1291 f	1293 ff	
	1286 ff		1281 ff	1281 ff			e 1268 f		
1249 f	e 1252 ff	e 1252 ff	1252 f	1255 ff	1249 f	1249 ff	1255 mf		

1153 mf	1153 f	1150 r	1132 m	1132-4f	
e 1141 ff	e 1136 f	1119 mf	1121 f	1147 ff	
	1114 mf		e 1084 m	1129 mf	
1078 mf	1074 f	1070 f	e 1072 mf	e 1070 f	1074 f
	1063 ff		e 1063 mf	1066 ff	r(ClI ₃)
1047 ff	e 1057 mf	1057 mf	e 1049 mf		
	e 1039 mf	e 1042 mf	e 1035 mf	1033 m	1045 ff
1024 f	1032 mf	1019 mf	1012 m	1021 m	1021 ff
	e 998 f	e 998 ff	1004 m		e 999 ff
e 990 ff	989 mf	e 883 f	985 mf		e 966 mf
	980 m	e 877 f	960 f	978 mf	e 959 f
960 f	963 mf	865 f	e 954 ff	e 960 mf	r(C-C)
	e 908 ff	e 899 ff	900 ff	923 ff	
	e 889 f	e 888 f	e 882 f	904 mf	902 ff
e 885 f	e 883 f	e 882 f	e 882 f	888 mf	
878 f	876 f	876 f	e 884 f	e 884 f	e 881 ff
809 ff	866 f	865 f	875 f	875 f	875 f
		852 f	865 f	864 mf	866 f
848 ff	847 ff	840 f	843 ff	843 mf	841 ff
		800 ff	786 ff	e 798 ff	
e 787 ff	e 786 ff		e 771 ff	789 f	
e 775 ff	e 775 ff		768 ff		
769 ff	762 ff	767 ff		760 ff	769 ff
	e 753 ff				
748 ff	e 740 ff	745 ff	745 ff	744 ff	742 ff
	e 740 ff	733 ff	733 ff	e 735 ff	r(ClI ₃ C)
699 f	689 f	e 722 ff	e 688 f	e 721 ff	716 ff
670 f	672 f	e 688 f	e 671 f	e 692 f	692 f
	e 663 f	e 671 f	e 611 f	e 609 mf	670 f
604 f	e 603 f	e 611 f	e 598 f	660 mf, e 637 mf	e 661 f
	e 603 f	581 f	e 591 f	604 f	e 611 f
			e 526 f	e 586 f	e 602 f
515 ff	515 mf	509 f	e 506 f	560 ff	r _a (OSnO) + r _r (OSnO)
			485 f	e 546 ff	579 mf
				516 f	520 ff
				486 ff	513 ff
				e 474 ff	r _a (CSnO)
				e 478 f	r _r (OSnO)
452 ff	e 452 f	453 ff	e 452 ff	450 ff	e 476 ff
					464 f
					e 453 ff

La mise en solution de ces molécules dans un solvant donneur de protons (chloroforme), entraîne un abaissement de 5 à 10 cm^{-1} de la bande la plus intense du spectre dans cette région (Tableau 3). On confirme, par là, qu'il s'agit bien des bandes correspondant au vibreur SnOC.

TABLEAU 3

INFLUENCE D'UN SOLVANT DONNEUR DE PROTONS SUR LA FRÉQUENCE DE LA VIBRATION DE VALENCE $\nu_a(\text{SnOC})$ DANS $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOR}$
 ν en cm^{-1} . FF: très fort; F: fort; mF: moyennement fort; m: moyen; l: large.

R	$\nu_a(\text{SnOC})$	
	dans CCl_4	dans HCCl_3
(I) CH_3	1069 FF	1056 F
(II) C_2H_5	{ 1100 mF 1058 F	{ 1097 mF 1053 F
(III) $n\text{-C}_3\text{H}_7$	1070 mF	1057 mF
(IV) $n\text{-C}_4\text{H}_9$	1076 mF	1071 mF
(V) $n\text{-C}_5\text{H}_{17}$	1070 mF	1055 mF
(VI) cyclo- C_6H_{11}	{ 1077 mF 1070 mF	1065 mF
(VII) $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	{ 1050 m 1018 m	{ 1053 m 1015 m
(VIII) iso- C_3H_7	976 F	969 FF
(IX) tert- C_4H_9	961 mF	946 mF

Pour les composés (II) et (VII), le déplacement porte sur les couples de bandes 1100–1058 cm^{-1} et 1056–1018 cm^{-1} . On peut l'interpréter par l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration $\nu_a(\text{SnOC})$ et une vibration provenant du groupement alkyle²¹. Un phénomène identique a déjà été observé par nous dans le cas de l'éthoxytriméthylsilane².

Enfin, remarquons que les bandes vers 1070 cm^{-1} et 960 cm^{-1} attribuées plus haut aux vibrations du groupement butyle, se superposent aux vibrations $\nu_a(\text{SnOC})$ dans les composés (I), (III), (V), (VI) et (IX).

(b) $\nu_s(\text{SnOC})$. Dans la région 400–600 cm^{-1} , la comparaison des spectres des composés (I) à (IX) à ceux du tétrabutylétain, de l'hexabutyl-distannane et de l'oxyde de tributylétain, permet de situer la vibration $\nu_s(\text{SnOC})$ entre 525 et 500 cm^{-1} .

Pour le composé (I), on distingue nettement deux bandes d'intensité différente. Celle de plus basse fréquence (506 cm^{-1}), correspond, comme nous le verrons plus loin, à la vibration $\nu_s(\text{SnC}_3)$. La deuxième bande (520 cm^{-1}) est attribuée à $\nu_s(\text{SnOC})$.

Il apparaît, dans les spectres des autres composés alcoylés, un massif extrêmement large (20 cm^{-1}) dont le maximum d'intensité se trouve vers 510 cm^{-1} . Nous pensons que cette absorption provient de la vibration $\nu_s(\text{SnOC})$ superposée à la vibration $\nu_s(\text{SnC}_3)$.

(c) Discussion. Les résultats que nous venons d'exposer sont compatibles avec ceux de Zemlyanskii¹⁸ pour $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCH}_3$. Il note, en effet, que les deux bandes intenses à 1075 cm^{-1} et 518 cm^{-1} sont caractéristiques de ce composé.

Par contre, l'interprétation que nous proposons est en désaccord avec celle de Lorberth¹⁹. Cet auteur en effet, envisage des vibrations distinctes pour CO et SnO.

Or s'il n'y avait aucun couplage entre ces deux vibrateurs, on devrait trouver une absorption $\nu(\text{SnO})$ vers 575 cm^{-1} , valeur qui correspond à $\nu_{\text{moyen}}(\text{SnOSn})$ de $(\text{CH}_3)_3\text{-SnOSn}(\text{CH}_3)_3$; cette remarque exclut donc de situer la $\nu(\text{SnO})$ dans le méthoxy-triméthylétain à 548 cm^{-1} .

En conclusion, les vibrations $\nu(\text{SnOC})$ nous paraissent caractériser les monoalcoxyétains et les différencier des dialcoxyétains qui possèdent les vibrations $\nu(\text{CO})$, $\nu_a(\text{OSnO})$, et $\nu_s(\text{OSnO})$ ²⁹.

(3) Vibrations de valence $\nu(\text{CO})$

Sur tous les spectres des dialcoxydibutylétains, on relève une bande forte entre 1100 et 950 cm^{-1} que nous attribuons à $\nu(\text{CO})$: elle est la plus intense dans cette région et elle n'apparaît pas sur le spectre de $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ [1063 cm^{-1} pour (X), 1068 pour (XI), 1074 pour (XII), 1072 pour (XIV), 1066 pour (XV)]. De plus, dans le chloroforme, cette bande subit un déplacement important vers les basses fréquences (Tableau 4) alors que les autres bandes de la région, dues aux vibrations propres des groupes alkyles, sont peu affectées. Dans certains cas, (XI), (XIV), (XV), le spectre de la solution dans le chloroforme présente à la fois les bandes libre et associée. Pour le composé (XIII), les deux absorptions fortes à 1076 et 1057 cm^{-1} ne sont abaissées que de 3 cm^{-1} , tandis que leurs intensités sont modifiées. Ceci conduit à envisager une résonance de Fermi entre la vibration $\nu(\text{CO})$ et une vibration provenant du groupement alkyle. On notera enfin, dans le composé (XVI), une fréquence relativement basse pour $\nu(\text{CO})$ comparable à celle relevée dans le *tert*-butoxytributylétain pour $\nu_a(\text{SnOC})$.

TABLEAU 4

INFLUENCE D'UN SOLVANT DONNEUR DE PROTONS SUR LA FRÉQUENCE DE LA VIBRATION DE VALENCE $\nu(\text{CO})$ DANS $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OR})_2$
 ν en cm^{-1} . FF: très fort; F: fort; mF: moyennement fort.

	R	$\nu(\text{CO})$	
		dans CCl_4	dans HCCl_3
(X)	CH_3	1063 FF	1053 FF
(XI)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1068 mF	1058 mF
(XII)	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1074 F	1068 F
(XIII)	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	1076 F	1073 mF
		1057 mF	1054 F
(XIV)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	1072 mF	1054 mF
(XV)	cyclo- C_6H_{11}	1066 FF	1056 FF
(XVI)	<i>tert</i> - C_4H_9	959 F	945 mF

Notre attribution, confirmée par les résultats de l'effet de solvant, est en faveur de l'existence, comme nous l'avons proposé plus haut, d'une seule bande $\nu(\text{CO})$. Elle diffère, en particulier, de l'interprétation de Butcher⁶, qui dans des molécules de type $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$ prévoit deux vibrations $\nu(\text{CO})$: la vibration antisymétrique qu'il attribue à la bande la plus intense du spectre ($1063 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$) et la vibration symétrique qui apparaît à une fréquence variable (1029 ± 2 à $1042 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Lorberth¹⁹ dans le cas de $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCH}_2)_2$ et $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ donne lui aussi les positions de deux vibrations $\nu(\text{CO})$, mais il est en désaccord avec Butcher pour ces mêmes composés.

TABLEAU 5

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE DE SnC

Les chiffres entre parenthèses sont des références bibliographiques; p.t.: présent travail.

Composés	$\nu_a(\text{SnC}), \nu'_a(\text{SnC}), \nu_q(\text{SnC})$	
	<i>Infrarouge</i>	<i>Raman</i>
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	528 (23, 24, 25, 26)	531 (8, 23, 24, 25)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$	521 (3, 30)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$	535 (28)	527 (3, 30)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnD}$	536 (28)	525 (28)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnD}_2$	537 (28)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$	531 (28)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}'$	550 (29, 30)	550 (30)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$	545 t. 3 (12, 27, 29, 30)	545 (27, 30)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	503 t. 4 (5, 12, 27, 29)	506 (12, 27)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}$	542 (29, 30)	543 (30)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$	559 t. 4 (5, 29)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}$	540 (29)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SnI}_2$	547 (29)	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn-Sn}(\text{CH}_3)_2$	512 (31)	
$(\text{CH}_3)_2\text{SnOH}$	540 t. 3 (15)	539 (15)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_2$	532 (15)	531 (15)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$	550 (12)	
	<i>Infrarouge</i>	<i>Raman</i>
	$\nu_a(\text{SnC})$	$\nu_a(\text{SnC})$
	516 (3, 30)	504 t. 4 (8, 23, 24, 25)
	516, 508 (28)	506 (3, 30)
	514 (28)	514 (28)
	520 (28)	
	515 (28)	519 (30)
	519 (30)	510 t. 2 (27, 30)
	514 (12, 27, 29, 30)	521 (27) 531 (12)
	520 t. 5 (5, 12, 27, 29)	512 (30)
	512 (29, 30)	
	516 t. 4 (5, 29)	
	509 (29)	
	511 (29)	
	512 (31)	
	507 (15)	510 (15)
	508 (15)	509 (15)
	510 (23)	

$(C_2H_5)_3SnCl$	518 (12)	518 (12)	
$(C_2H_5)_2SnCl_2$	531 (5)	497 (5)	
$(C_2H_5)_2Sn(OR)_2$	530 à 518 (6)	500 à 469 (6)	
$(C_3H_7)_4Sn$	590 <i>trans</i> (10)	554 <i>trans</i> (12)	
$(C_3H_7)_3SnCl$	500 gauche (10)		
$(C_3H_7)_2SnCl_2$	601 <i>trans</i> (12)		
$(C_3H_7)_2SnI_2$	518 gauche (5)	512 (5)	
$(C_3H_7)_2Sn(OR)_2$	589 (5)	501 (5)	
	563 à 513 (6)	493 à 469 (6)	
$(C_4H_9)_4Sn$	653 et 593 (p.t.)	503 (p.t.)	
$(C_4H_9)_3SnH$	607 (3)	494 (3)	493 (3)
$(C_4H_9)_2SnCl$	651 et 600 (p.t.)	509 (p.t.)	
$(C_4H_9)_2SnCl_2$	601 ± 4 (4, 5, p.t.)	518 ± 2 (4, 5, p.t.)	512 (4)
$(C_4H_9)_2SnBr_2$	598 (5)	510 (5)	
$(C_4H_9)_2SnI_2$	592 (5)	505 (5)	
$(C_4H_9)_2SnO_2Sn(C_4H_9)_3$	648 et 595 (p.t.)	509 (p.t.)	
$(C_4H_9)_3SnOR$	648 ± 3 et 601 ± 6 (p.t.)	510 (p.t.)	
$(C_4H_9)_2Sn(OR)_2$	535 à 502 (6)	489 à 453 (10)	
	600 (p.t.)	511 ± 7 (p.t.)	
$(C_8H_{17})_2SnCl_4$	606 (5)	518 (5)	
$(C_8H_{17})_2Sn(OR)_2$	532 à 500 (6)	485 à 453 (6)	

(4) *Vibrations de valence $\nu_a(\text{OSnO})$ et $\nu_s(\text{OSnO})$*

La comparaison du spectre de $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ avec ceux des dérivés (X) à (XVI) met en évidence un massif d'absorption vers 600 cm^{-1} large de 10 à 20 cm^{-1} , présentant dans presque tous les cas, deux maxima plus ou moins accentués, dont les fréquences sont indiquées sur le Tableau 2. Elles correspondent, comme on le verra plus loin, aux vibrations $\nu_a(\text{CSnC})$ et $\nu_a(\text{OSnO})$, qui sont attendues dans cette région: il ne nous semble pas possible de pouvoir les affecter individuellement. On pouvait envisager de les différencier en déplaçant la fréquence $\nu_a(\text{OSnO})$ par intervention d'un solvant polaire ne perturbant que l'oxygène, mais la largeur du massif ne permet aucune interprétation.

Les bandes 471 et 485 cm^{-1} des spectres des composés (X) et (XI) sont attribuées à la vibration $\nu_s(\text{OSnO})$; en effet, elles se trouvent dans le domaine attendu et n'apparaissent pas sur les spectres du dichlorure de dibutylétain, du tétrabutylétain et des alcoxytributylétains correspondants. Dans les autres dérivés dialcoylés étudiés, une absorption voisine de 480 cm^{-1} , qui diminue d'intensité au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoyle augmente, semble provenir également de la vibration $\nu_s(\text{OSnO})$. Pour les composés (XV) et (XVI), cette région spectrale est perturbée par les vibrations relatives, respectivement, aux groupements cyclohexyle et *tert*-butyle.

Ces résultats s'opposent à ceux de Butcher⁶ qui, dans la série des dibutyl-dialcoylétains, place $\nu_s(\text{SnO})$ à $610 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_a(\text{SnO})$ à $676 \pm 3\text{ cm}^{-1}$. Il nous paraît difficile d'admettre cette dernière attribution, car les spectres des composés di- ou tributylés de l'étain, oxygénés ou non, présentent tous une absorption vers 670 cm^{-1} .

(5) *Vibrations $\nu(\text{SnC})$*

Dans la plupart des publications, les auteurs attribuent aux vibrations de valence $\nu(\text{SnC})$ une ou deux bandes d'absorption entre 600 et 450 cm^{-1} . Le Tableau 5 rassemble quelques unes de ces valeurs.

(a) *Vibrations $\nu(\text{SnC}_3)$* . L'absorption qui apparaît sur les spectres des composés tributylés à $508 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration symétrique $\nu_s(\text{SnC}_3)$. Le spectre Raman³ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ présente, en effet, à une position voisine (494 cm^{-1}), une raie intense que Kriegsmann attribue à $\nu_s(\text{SnC}_3)$. Dans les alcoxytributylétains, cette vibration est souvent superposée à $\nu_s(\text{SnOC})$.

Les suites de bandes à 601 ± 6 et $651 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement à $\nu_s(\text{SnC}_2)$ et $\nu_a(\text{SnC}_2)$. En effet, sur le spectre³ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ qui possède un axe de symétrie ternaire, apparaît à 607 cm^{-1} , une seule bande attribuée à la vibration dégénérée $\nu_a(\text{SnC}_2)$. Les vibrations ν'_s et ν_a , provenant de la levée de dégénérescence quand la symétrie de la molécule est abaissée, se trouvent de part et d'autre de cette valeur. Par analogie avec les dérivés siliciés homologues^{1,2}, nous affectons la bande de fréquence la plus élevée à la vibration $\nu_a(\text{SnC}_2)$. On remarque cependant, sur le spectre de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, la présence de deux absorptions, 651 et 600 cm^{-1} , attribuées respectivement à $\nu_a(\text{SnC}_2)$ et $\nu'_s(\text{SnC}_2)$: les trois groupes butyles ne paraissent donc pas occuper ici de positions équivalentes excluant pour la molécule, une symétrie ternaire.

(b) *Vibrations $\nu(\text{CSnC})$* . Afin de préciser la position de $\nu_a(\text{CSnC})$ et $\nu_s(\text{CSnC})$, nous avons enregistré le spectre de $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$; il ne présente que deux absorptions entre 460 cm^{-1} et 670 cm^{-1} . En accord avec Tobin⁴ et Butcher⁵, nous plaçons les vibrations antisymétrique à 604 cm^{-1} et symétrique à 515 cm^{-1} .

Pour les dialcoxydibutylétains, nous attribuons donc la suite de bandes que

nous observons à $511 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu_s(\text{CSnC})$, comme nous l'avons fait pour les alcoxytributylétains et le dichlorure de dibutylétain. Par analogie avec ce dernier composé, on attend $\nu_a(\text{CSnC})$ vers 600 cm^{-1} ; or la vibration $\nu_a(\text{OSnO})$ absorbe également dans cette région. Il n'est pas possible, nous l'avons vu, de donner une attribution plus précise. Cependant, nous pouvons remarquer, après examen du Tableau 5, que les fréquences proposées par Butcher paraissent bien basses comparées à celles publiées par d'autres auteurs.

Notons enfin que la bande $\nu_s(\text{SnC})$, souvent très large dans les dérivés organostanniques, conserve une position à peu près constante ($510 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Au contraire, les vibrations $\nu_a(\text{SnC})$ ou $\nu_d(\text{SnC})$ (si l'on met à part les composés éthylés dont les fréquences sont, en général, plus basses que celles des dérivés méthylés) se placent à des fréquences variant de 520 cm^{-1} à 600 cm^{-1} lorsque le nombre de carbones du groupe lié à l'étain augmente.

En conclusion, si l'on compare les résultats obtenus pour les alcoxytributylétains et pour les dialcoxydibutylétains, on constate que la vibration antisymétrique $\nu_a(\text{SnOC})$ des composés tributylés a une fréquence voisine de celle du vibreur non couplé $\nu(\text{CO})$ des dérivés dibutylés correspondants. Il semble, par conséquent, que le couplage des deux vibreurs SnO et CO des dérivés monoalcoylés soit faible. Il existe cependant, puisque la vibration $\nu_s(\text{SnOC})$ (515 cm^{-1}) est distincte de la vibration $\nu(\text{SnO})$ (595 cm^{-1}).

Comme on pouvait le prévoir, les spectres des molécules stanniques et siliciées² homologues $\text{R}_3\text{MOR}'$ ($\text{M} = \text{Sn}$ ou Si) présentent un certain nombre de similitudes. (1) Les fréquences des vibrations $\nu_a(\text{SnOC})$ et $\nu_a(\text{SiOC})$ sont voisines (différence maximale 20 cm^{-1}). Pour $\text{R}' = \text{éthyle}$, deux bandes correspondent à cette vibration dans les deux séries de composés. La même interprétation proposée pour ce dédoublement, résonance de Fermi entre $\nu_a(\text{MOC})$ et une vibration propre au groupe éthyle, trouve confirmation dans la remarque précédente. Pour $\text{R}' = \text{isopropyle}$ et tertibutyle, la vibration $\nu_a(\text{MOC})$ absorbe à une très basse fréquence. Il apparaît donc que la vibration antisymétrique $\nu_a(\text{MOC})$ est peu influencée par la nature de l'hétéroatome (20 cm^{-1}), mais fortement par le groupe lié à l'oxygène (100 cm^{-1}); elle a donc un comportement similaire à celui de la vibration $\nu(\text{CO})$. (2) D'autre part, on remarque que les fréquences $\nu_s(\text{SnOC})$ des alcoxytributylétains se placent à environ 100 cm^{-1} au-dessous des fréquences $\nu_s(\text{SiOC})$ relevées pour les alcoxytriméthylsilanes. Il en est de même pour $\nu_s(\text{MC}_3)$. De ce fait, il se trouve que, dans les deux séries de composés alcoylés, $\nu_s(\text{MOC})$ et $\nu_s(\text{MC}_3)$ se superposent. La vibration symétrique $\nu_s(\text{MOC})$, à l'inverse de $\nu_a(\text{MOC})$, est très peu affectée par la nature du fragment alcoyle, (5 cm^{-1}), mais par contre sensiblement par celle de l'hétéroatome (100 cm^{-1}): $\nu_s(\text{MOC})$ aurait un caractère analogue à celui de la vibration $\nu(\text{MO})$, sans cependant se trouver à la même position.

Nous concluons, de cet ensemble de résultats, qu'il existe un couplage entre les deux vibreurs CO et MO et que ce couplage est faible aussi bien pour $\text{M} = \text{Si}$ que pour $\text{M} = \text{Sn}$.

APPENDICE

I. Origine des composés étudiés

Le tétrabutylétain $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ a été préparé par voie magnésienne à partir de

SnCl_4^{33} . Les réactions de redistribution entre $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ et SnCl_4 permettent d'isoler $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2^{34}$ et $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}^{35}$. Par hydrolyse alcaline de ce dernier, on obtient l'oxyde de tributylétain $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3^{35}$.

L'action de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ ou de $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ sur les différents alcoolates de sodium correspondants conduit aux dérivés (I), (II), (III), (VIII), et (X), (XI)³⁶.

La synthèse des composés (IV), (IX), (XII) et (XVI) d'une part et des dérivés (V), (VI), (XIII), (XIV) et (XV) d'autre part a été obtenue par transalcoxylation de $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCH}_3$ ou de $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$, respectivement par les acétates de butyle et de tertio-butyle³⁷ et par les alcools correspondants³⁸.

Ces composés, surtout les dialcoxydibutylétains, sont très facilement hydrolysables: toutes les manipulations ont été effectuées en caisson rigoureusement anhydre.

II. Conditions expérimentales

Les spectres infrarouges ont été enregistrés de 3500 à 2600 cm^{-1} et de 1700 à 400 cm^{-1} avec un spectrographe Leitz. Le Tableau 6 résume les caractéristiques de l'appareil pour chaque région spectrale.

TABLEAU 6

CARACTÉRISTIQUES DU SPECTROMÈTRE LEITZ

Région spectrale (cm^{-1})	Optique employée	Largeur spectrale de fente (cm^{-1})	Erreur (cm^{-1})	Étalonnage
3500 à 2700	Réseau I 300 t/mm	1	± 1	Méthane
1700 à 1300	Réseau II 150 t/mm	2	± 1	Vapeur d'eau
1300 à 700	Prisme NaCl	2.5	± 1	Ammoniac
700 à 400	Prisme KBr	5	± 3	Trichloro-1,2,4 benzène

Sur le spectre de chaque composé, nous avons enregistré les spectres de référence qui, suivant la région considérée, sont celui de la vapeur d'eau, du gaz ammoniac, du méthane ou du trichloro-1,2,4 benzène. Les fréquences ont été repérées à partir d'une bande d'absorption de ces composés prise comme référence interne.

Suivant la région considérée, les spectres des solutions dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le cyclohexane et l'hexane ont été obtenus en utilisant des cellules d'épaisseurs variables en NaCl ou en KBr. Les concentrations étaient de l'ordre de 0.01 à 0.6 mole/litre et les épaisseurs de 0.1 à 0.5 mm. Les dérivés alcoxylés n'ont pu être étudiés en solution dans le sulfure de carbone, car ils réagissent avec ce solvant.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Monsieur le Professeur R. CALAS pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail ainsi qu'à Monsieur le Professeur J. LASCOMBE et à Mademoiselle M. T. FOREL pour leurs remarques amicales.

Ils remercient également la D.R.M.E. pour le soutien matériel qu'elle a apporté à cette étude.

RÉSUMÉ

Les spectres infrarouges d'alcoxytributylétains, de dialcoxydibutylétains, du tétrabutylétain, de l'oxyde de tributylétain, du chlorure de tributylétain et du dichlorure de dibutylétain ont été enregistrés de 4000 à 2600 cm^{-1} et de 1700 à 400 cm^{-1} .

Les attributions des vibrations de valence des groupes SnC_3 , C-Sn-C , Sn-O-Sn , Sn-O-C , Sn(O-C)_2 , ainsi que celles de quelques vibrations du groupement butyle lié à l'étain sont discutées.

SUMMARY

The infrared spectra of tributyltin alkoxides $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOR}$, dibutyltin dialkoxides $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn(OR)}_2$, tributyltin oxide $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOSn(C}_4\text{H}_9)_3$, tétrabutyltin, tributyltin chloride, dibutyltin dichloride have been examined in the 4000–2600 cm^{-1} and 1700–400 cm^{-1} regions. Assignments have been discussed for stretching vibrations of SnC_3 , C-Sn-C , Sn-O-Sn , Sn-O-C , Sn(O-C)_2 groups and for some vibrations of the butyl group attached to tin.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. MARCHAND, M.-T. FOREL, F. METRAS ET J. VALADE, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 2 A. MARCHAND, J. VALADE, M.-T. FOREL, M.-L. JOSIEN ET R. CALAS, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 3 H. KRIEGSMANN ET K. ULBRICHT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 328 (1964) 90.
- 4 M. C. TOBIN, *J. Mol. Spectry.*, 5 (1960) 65.
- 5 F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES, H. A. WILLIS, A. ANDERSON ET H. A. GEBBIE, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 431.
- 6 F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES ET H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 51.
- 7 M.-T. FOREL, Thèse Sciences, Bordeaux, 1962.
- 8 C. R. DILLARD ET J. R. LAWSON, *J. Opt. Soc. Am.*, 50 (1960) 1271.
- 9 R. G. SNYDER ET J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 85.
- 10 P. TAIMSALU ET J. L. WOOD, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1754.
- 11 H. D. KAESZ ET F. G. A. STONE, *Spectrochim. Acta*, 5 (1959) 390.
- 12 P. TAIMSALU ET J. L. WOOD, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1043.
- 13 N. SHEPPARD, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 690.
- 14 N. SHEPPARD, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 79.
- 15 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN ET S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 16 N. N. VYSHINSKII ET N. K. RUDNEVSKII, *Opt. Spectry. (USSR)*, 10 (1961) 421.
- 17 R. C. POLLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 593.
- 18 N. N. ZEMLYANSKII, I. P. GOL'DSHTEIN, E. N. GUR'YANOVA, E. M. PANOV, N. A. SLOVOKHOTOVA ET K. A. KOCHESHKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156 (1964) 131.
- 19 J. LORBERTH ET M. R. KULA, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 20 R. N. JONES ET C. SANDORFY, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Interscience, New York, 1956.
- 21 A. MARCHAND, J. MENDELSON ET J. VALADE, *Compt. Rend.*, 259 (1964) 1737.
- 22 R. A. CUMMINS ET J. V. EVANS, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1016.
- 23 C. W. YOUNG, J. S. KOEHLER ET D. S. MCKINNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1410.
- 24 F. R. LIPPINCOTT ET M. C. TOBIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4141.
- 25 W. F. EDGELL ET C. H. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6486.
- 26 N. A. CHUMAEVSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 141 (1961) 850.
- 27 W. F. EDGELL ET C. H. WARD, *J. Mol. Spectry.*, 8 (1962) 343.
- 28 C. R. DILLARD ET L. MAY, *J. Mol. Spectry.*, 14 (1964) 250.

- 29 R. OKAWARA, D. E. WEBSTER ET E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3287.
- 30 H. KRIEGSMANN ET S. PISCHTSCHAN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308 (1961) 212.
- 31 M. P. BROWN, E. CARTMELL ET G. W. A. FOWLES, *J. Chem. Soc.*, (1960) 506.
- 32 M. P. BROWN, R. OKAWARA ET E. G. ROCHOW, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 595.
- 33 J. G. A. LUIJTEN ET G. J. M. VAN DER KERK, *Investigations in the field of organotin chemistry*, 1959, p. 106.
- 34 Ref. 33, p. 45.
- 35 Ref. 33, p. 107.
- 36 G. P. MACK, *U.S. Patent*, 2,745,820; *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 6219.
- 37 J. VALADE ET M. PEREYRE, *Compt. Rend.*, 254 (1963) 3693.
- 38 G. P. MACK ET E. PARKER, *U.S. Patent*: 2,727,917; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 10761.
- 39 J. MENDELSON, A. MARCHAND ET J. VALADE, *Compt. Rend.*, 261 (1965) 135.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 25-44