

SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES DE LA COLONNE IVB

III*. DÉRIVÉS AMINÉS ORGANOSTANNIQUES: HEXAALKYLDI-STANNAZANE, AMINOTRIBUTYLÉTAINS *N*-DISUBSTITUÉS ET BIS(DIALKYLAMINO)DIBUTYLÉTAINS. ANALYSE DES SPECTRES ET DÉTERMINATION DU CHAMP DE FORCES DE VALENCE DE $C_3SnN(CH_3)_2$

ANNETTE MARCHAND, CHRISTINE LEMERLE et MARIE-THÉRÈSE FOREL (avec la collaboration technique de MARIE-HÉLÈNE SOULARD)

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, et Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, associés au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33, Talence (France)
(Reçu le 20 mars 1972)

SUMMARY

The IR and Raman spectra of *N*-ethylhexabutyldistannazane $[(n-C_4H_9)_3Sn]_2NC_2H_5$, of six aminotributyltin compounds $(n-C_4H_9)_3SnN\begin{smallmatrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{smallmatrix}$, where R and R' are alkyl or phenyl groups, and of three bis(dialkylamino)dibutyltin compounds $(n-C_4H_9)_2Sn(NR_2)_2$ where R is an alkyl group, have been examined in the $3600-100\text{ cm}^{-1}$ region. Assignments were discussed for the characteristic vibrations of these derivatives. The valence force field of $C_3SnN(CH_3)_2$ has been computed using the results for dimethyl ether (methyl groups) and triethylchlorotin (carbon bound to tin). Experimental and calculated frequencies are in good agreement.

RÉSUMÉ

Les spectres IR et Raman du *N*-éthylhexabutyldistannazane $[(n-C_4H_9)_3Sn]_2NC_2H_5$, de six aminotributylétains *N*-disubstitués $(n-C_4H_9)_3SnN\begin{smallmatrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{smallmatrix}$, R et R' étant un groupe alkyle ou phényle et de trois bis(dialkylamino)dibutylétains $(n-C_4H_9)_2Sn(NR_2)_2$, R étant un groupe alkyle, ont été examinés dans la région $3600-100\text{ cm}^{-1}$. Les attributions des vibrations caractéristiques de ces dérivés ont été discutées. Le champ de force de valence de $C_3SnN(CH_3)_2$ a été calculé à partir des résultats de l'éther diméthylque pour les groupes méthyles et du chlorure de triéthylétain pour les atomes de carbone liés à l'étain. Fréquences expérimentales et calculées sont en bon accord.

* Pour partie I voir réf. 28; pour partie II voir réf. 3.

TABLEAU I

FRÉQUENCES IR ET RAMAN ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES COMPOSÉS $(n-C_4H_9)_3SnN^R$

ν en cm^{-1} ; e = épauve; f = large; FF = (très fort); F = fort; mF = moyennement fort; m = moyen; mf = moyennement faible; f = faible; ff = très faible; P = polarisée
 Les fréquences IR précédées de x ont été lues sur les spectres du composé liquide pur. Celles qui correspondent à des vibrations propres au groupe butyle sont indiquées $\nu(Bu)$.

	(I) $(n-C_4H_9)_3SnN(CH_3)_2$		(II) $(n-C_4H_9)_3SnN(C_2H_5)_2$		(III) $(n-C_4H_9)_3SnN(n-C_3H_7)_2$		(IV) $(n-C_4H_9)_3SnN(n-C_4H_9)_2$		(V) $(n-C_4H_9)_3SnN^R-C_2H_5$ C_6H_5		(VI) $(n-C_4H_9)_3SnN^R(C_6H_5)_2$		
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
$\nu_s(CH_3)$	e 2956 F	e 2961 mf	2952 F	e 2961 mf	x 2959 F		2958 FF	2957 m	2967 FF	2955 F			
$\nu_a(CH_3)$	2923 F	2938 F P	2919 mF	2933 F P			2927 FF	2930 F P	2920 FF	2919 F			
$\nu_s(CH_3)_c, N$ $\nu_s(CH_2)_c$ $\nu_s(CH_2)_{bn}$ $\nu_s(CH_2)_{bn}$	e 2904 m	2898 FF P	e 2898 m	2898 FF P	x 2907 F		e 2898 m	2898 FF P	2903 mF	e 2907 mF			
	2869 m	e 2876 F P	2868 m	e 2876 F			2873 m	2875 FF P	e 2888 m	2870 m			
	2851 m	e 2853 F P	2847 m	e 2853 F	x 2857 F		2854 m	2854 F P	2847 mf	2847 m			
	2808 f	e 2818 f	2808 ff	e 2818 f	x 2825 m		2808 ff	2815 mf P					
	2765 ff	2763 mF P		2737 f	x 2718 f			2732 f					
$\delta_s(CH_3)_c$	1466 F		1466 F		1461 FF	e 1460 mf	1464 F						
	e 1455			1453 F									
$\delta_s(CH_3)_c$	e 1443	1445 FF	1447 mF	1447 mF	e 1445	1440 m	1437 m	1448 F	1457 m	1445 f		1448 m	
$\delta_s(CH_3)_N$	1433 m												
$\delta_s(CH_2)_{bn}$	1416 m	1421 F	1420 m	1423 mf	1416 f	1415 mf	1418 mf	1418 m	1420 f			1421 f	
									1414 mf				
									e 1618 f	e 1619 f			
									e 1612 m	e 1610			
									e 1600 F	e 1596		1598 F	
									1590 FF	1587 F			
									1567 m	e 1573 f			
									1508 f	1548 ff			
									e 1501 m	e 1501 m			
									1490 FF	1490 FF			
									1475 mF	1479 mF			
									1461 m	1465 m			

$\delta_s(\text{CH}_3)_N$	1408 mf	e 1409 F	1377 F	1377 F	1375 m	1377 mf
$\delta_s(\text{CH}_3)_C$	1378 m		1370 F	e 1369 F	1370 m	
$\nu(\text{Bu}), \delta_s(\text{CH}_3)_N$	1360 f	1330 f	1359 m	1348 f	1355 m	e 1356
$\nu(\text{Bu}), \nu_{14}$	1342 mf	1337 mf	1342 f	1340 f	1338 mf	1338 m
			1333 f			e 1307 m
$\nu(\text{Bu}), \nu_1$	e 1303 m	1308 f	1305 f	1305 f	1312 F	1315 mf P
$\nu(\text{Bu})$	1294 mf	1293 mf	e 1290 m	1294 mf	1280 mf	1292 FF
			1287 m	1286 f		1292 FF
ν_H	1272 f		1272 f	1262 f P	1268 mf P	e 1264 f
			1261 f	1262 ff		e 1264 f
$\nu(\text{CH}_3), A'$	e 1239	1241 m P	e 1251	1250 f P	1259 F	1209 m F
	1213 m		e 1213	1225 f	e 1207 ff	e 1199 f
$\nu(\text{Bu})$	1190 f		1183 FF	1213 mf		
		1179 F	1180 m	e 1193 f	1187 m	1185 mf P
$\nu_1(\text{CH}_3), A''$	1171 F		1174 FF	e 1176 mF	e 1171 F	1183 m
ν_{9b}			1170 F	1170 F	1164 F	1165 f
$\nu_1(\text{CH}_3)_{C,N}, A'$	e 1151 m	1153 FF P	e 1155 m	1150 mF P	1156 m	1157 m FP
	1132 f				e 1149 m	1154 f
$\nu_1(\text{CH}_3)_{M,C}, A'$	1094 f	e 1092 f	1099 f	1094 f P	1108 f	
			e 1087 f		e 1108 f	
$\nu(\text{Bu}), \nu_{10b}$	e 1076 m	1081 m	e 1073 m	1076 f	1079 mf	e 1083 m
$\nu(\text{CH}_3)_C$	1070 m		1071 mF	1072 m	1072 f	1074 m
	e 1063 m				1055 mf	1058 f
$\nu(\text{Bu})$	1047 mf	1049 mF P	1047 f	1046 mf	e 1045	1037 mF P
	1041 mf		1035 f		1030 m	1033 m
$\nu(\text{Bu})$	1019 mf	1023 f	1019 f	1018 f	1013 f P?	1028 m
$\nu(\text{Bu})$	1000 mf	1003 f	1000 m	1000 f		
	982 ff		1008 mf	1001 m	1000 f	1000 f
$\nu_s(\text{CNC}), \nu(\text{CH}_3)_{M,C}$	948 FF	1003 F	1008 mf	986 f	988 mF	992 F P
e $\nu(\text{CH}_2)_C$	e 959 F					
$\nu(\text{CC})$	e 959 F	953 mf	961 mf	958 f	960 f	961 f
			968 m	e 936 f		
					959 m	961 f
					921 m	924 mf
$\nu_1(\text{CNC}), \nu(\text{Bu})$	e 881 mf	883 mf P	e 881	880 m P	e 882 f	883 m
$\nu(\text{Bu})$	872 m		874 m	e 880 mf	886 f P	885 f
$\nu(\text{Bu})$	867 m	e 868 f P	e 864 m	873 m	874 m	
$\nu(\text{Bu})$	840 f	843 f P	841 f	864 mf	866 m	864 m F
	810 ff		843 m P	840 mf P	853 mF	e 843 f
	785 f		787 f		778 mF	848 f
						788 f

(d swivre)

TABLEAU 1 (continued)

	(I) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnN(CH ₃) ₂		(II) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnN(C ₂ H ₅) ₂		(III) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnN(n-C ₃ H ₇) ₂		(IV) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnN(n-C ₄ H ₉) ₂		(V) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnN-C ₂ H ₅ C ₆ H ₅		(VI) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnN(C ₆ H ₅) ₂	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
v(Bu)	762 f		770 m		762 f	770 ff	761 f		770		768 f	
r(CH ₂)c	741 f		747 f		744 f	742 ff	746 f	744 ff	746 F		753 f	
			724 ff			e 730 f					744 F	748 f
v _A												
r(CH ₂) _{sn}	683 m F		685 F		684 m	684 m F	687 F		687 F		696 F	
	e 667										686 F	
v(Bu)	660 m F		661 F		663 m	662 m F			666 m F		666 m	
			e 649						663 m F		660 m	
v(SnN) _h , v(Bu)	599 m F	589 F P ?	597 F	590 F P ?	597 m	584 F P	599 m F	593 F P	603 m	594 m F P	599 mf	595 F P
			e 590 F								e 579 f	
v _A (SnC ₃)	520 m F	521 F P	522 m	518 F	e 524 mf		524 f		521 m		e 522 f	
v ₁ (SnC ₃)	e 501 mf	501 F F P	506 m	500 F P	509 mf	498 m F P	506 m	500 m F P	507 m	507 m P	505 m F	508 m F P
v(Bu)	455 m F	453 f	455 m	453 f	450 f	450 f	452 m	455 f	451 mf	461 mf P	455 f	463 m F P
					424 f							
v(Bu)		405 m F P	407 f	408 mf P		403 mf P		399 m P		410 ff		420 f
δ(CNC)		391 m F P	x 389 f	391 mf P		384 mf P		399 m P		392 ff		393 mf P
			x 295 ff	297 f						317 f		317 mf
δ(SnNC)			x 278 ff			265 mf P				278 f P		273 mf P
			x 250 mf	246 mf								
			x 246 mf	240 mf								
γ(SnNC)			x 196 m	211 m		234 m P		232 f P				
				151 f		202 m P		209 f P		221 mf P		220 m P

INTRODUCTION

Nous avons réalisé la synthèse de dérivés aminostanniques en vue de l'analyse systématique de leurs spectres de vibrations (IR et Raman).

Ce travail complète les études réalisées dans le domaine des propriétés physico-chimiques de composés organométalliques¹⁻⁶ et en particulier celles des dérivés oxygénés de l'étain^{4,5} et celles des amino- et diaminosilanes⁶.

Les composés étudiés, désignés par un numéro placé entre parenthèses, sont les suivants: (a) aminotributylétains *N*-disubstitués $(n-C_4H_9)_3SnN_{\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix}}$, pour $R=R' = CH_3$ (I), C_2H_5 (II), $n-C_3H_7$ (III), $n-C_4H_9$ (IV), C_6H_5 (V); $R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5$ (VI); (b) bis(dialkylamino)dibutylétains $(n-C_4H_9)_2Sn(NR_2)_2$ pour $R=CH_3$ (VII), C_2H_5 (VIII), $n-C_4H_9$ (IX); (c) *N*-éthylhexabutyldistannazane (X), $[(n-C_4H_9)_3Sn]_2NC_2H_5$.

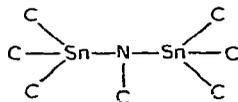
Les spectres infrarouges de tous ces dérivés ont été enregistrés entre 4000 et 2600 cm^{-1} et entre 1800 et 400 cm^{-1} . Les spectres Raman des liquides purs ont été également examinés de 3600-100 cm^{-1} ; le degré de polarisation des bandes observées a été déterminé.

Cette étude a été particulièrement délicate en raison de la forte réactivité de la liaison Sn-N et de la rapidité d'hydrolyse des amines stanniques. Les précautions prises et les conditions expérimentales sont indiquées en détail dans l'appendice.

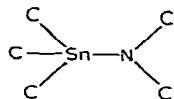
Il n'a pas toujours été possible de faire des solutions en utilisant des solvants transparents et non réactifs pour étudier les vibrations de valence des CH de 3000-2800 cm^{-1} . Dans cette région, nous avons dû souvent nous contenter d'enregistrer les spectres infrarouges et Raman des liquides purs. Les fréquences des bandes observées, pour tous les dérivés étudiés, sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2.

Au cours de la discussion, nous envisagerons dans tous les cas les vibrations des groupes butyles liés à l'étain d'une part, les vibrations des groupes aminostanniques d'autre part.

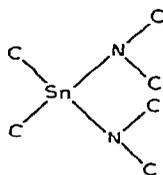
Alors que les premières sont pratiquement indépendantes du reste de la molécule, les secondes dépendent de l'arrangement des atomes. Nous étudierons donc séparément les vibrations de squelette caractéristiques: des *N*-alkyldistannazanes:



des aminotributylétains *N*-disubstitués:



et des bis(dialkylamino)dibutylétains:



(suite à la p. 360)

TABLEAU 2

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTIONS DES BANDES DES COMPOSÉS (n-C₄H₉)₂Sn(NR₂)₂ ET DU STANNAZANE [(n-C₄H₉)₂Sn]₃NC₂H₅ (cf. légende du Tableau 1)

	(VII) (n-C ₄ H ₉) ₂ Sn[N(CH ₃) ₂] ₂		(VIII) (n-C ₄ H ₉) ₂ Sn[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂		(IX) (n-C ₄ H ₉) ₂ Sn[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂		(X) (n-C ₄ H ₉) ₃ SnNSn[(n-C ₄ H ₉) ₃ C ₂ H ₅]	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2955 F	2958 m P	2963 F	2966 f	2955 FF	2960 m	2954 FF	
$\nu_a(\text{CH}_3)$	2926 F	2936 F P	2928 F	2932 mF P	2916 FF	2936 F P	2923 FF	
$\nu_s(\text{CH}_2)_c, \nu_s(\text{CH}_3)$	e 2907 m	2905 F P		2908 F P		2905 FF P	e 2898	
$\nu_a(\text{CH}_2)_{\text{an}}$	2871 m	2876 F P	2879 m	2876 F P	2870 F	2876 F P	2868 m	
$\nu_a(\text{CH}_2)_{\text{sn}}$	2852 m	2858 F P	2861 m	2858 F P	2849 F	2855 F P	2850 m	
	2808 f	2831 m P					2804 f	
	2762 f	2769 F P						
	e 1475 m							
	e 1471 m F	1474 m F						
$\delta_s(\text{CH}_3)_c$	1463 m F		1463 m F		1466 m F	e 1463	1464 F	
	1457 F		e 1453		1456 mF	e 1453?		
	e 1449 F	1442 FF	1443 f	1445 m	1447 m	1442 mF		1445 mf
	e 1437				e 1437			
$\delta_s(\text{CH}_3)_N$			1418 f	1415 mf	1414 f	1416 m	1416 m	1423 IP
$\delta_s(\text{CH}_3)_N$	1408 f	1410 mF						
$\delta_s(\text{CH}_3)_{c,N}$	1379 m	1380 f	1378 m		1376 m	1374 ff	1375 F	
							1366 f	
$\nu(\text{Bu})$	1360 mf	1352 f	1343 m	1338 mf	134 m	1347 ff	1356 f	
	1342 m	1338 mf				1335 f	1340 m	
		1307 m				1306 mf		
$\nu(\text{Bu})$	1292 f	1291 m P	1292 mf	1289 f	1291 m	1289 m P	1290 m	1310 f
							1287 m	1290 f
$r_1(\text{CH}_3) A'$	1263 mf	1246 F P	e 1277 mf	1272 f			1269 f	
	1245 m		1255 mf				1248 f	
	1215 f						1193 f	
$r_1(\text{CH}_2)_{N,C} A''$	1173 F	1179 F P	1178 mf	1177 m	1178 m	1178 FF	1181 mf	1185 m
$r(\text{CH}_3)_{N,C}$	1155 e	1155 FF P	1152 mf	1153 F	1151 m	1151 FF P	1146 mf	1153 m FP
	1137 f	1134 m					e 1102 f	1110 f
$r_1(\text{CH}_3)_{N,C} A''$	1097 f							
		1081 m						

(I) ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DES GROUPES BUTYLES LIÉS À L'ÉTAIN

Ces vibrations ayant déjà fait l'objet de plusieurs publications de l'un de nos laboratoires³⁻⁵, nous avons pu identifier les bandes correspondant aux groupes $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$ ou $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}$ dans les dérivés étudiés. Ce sont les bandes: 1465, 1445, 1420, 1375, 1340, 1290, 1190, 1070, 1045, 1000, 960, 880, 875, 865, 840, 765, 745, 685, 665, 595 et 455 cm^{-1} dont les attributions précises sont indiquées sur les Tableaux 1 et 2.

Entre 3000 et 2750 cm^{-1} où se situent les vibrations de valence des CH_3 , CH_2 et CH , nous n'avons pu faire qu'une tentative d'attribution.

(II) ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DES STANNAZANES

Pour tous les stannazanes caractérisés par le groupe Sn-N-Sn , on attend deux vibrations de valence, l'une antisymétrique $\nu_a(\text{SnNSn})$ intense en infrarouge, l'autre symétrique $\nu_s(\text{SnNSn})$ forte et polarisée en Raman et une vibration de déformation angulaire $\delta(\text{SnNSn})$.

Sisido⁷ situe la vibration $\nu_a(\text{SnNSn})$ entre 728 et 712 cm^{-1} , et la vibration $\nu_s(\text{SnNSn})$ au-dessous de 400 cm^{-1} dans des tris(trialkylstanny)amines de formule $(\text{R}_3\text{Sn})_3\text{N}$, R étant un méthyle, un éthyle ou un propyle. Il justifie son attribution en estimant que $\nu_a(\text{SnNSn})$ doit se trouver à une fréquence inférieure à celle de $\nu_a(\text{SiNSi})$, ce qui nous paraît tout à fait valable. Les silazanes présentent⁶ en effet, une forte absorption vers 930 cm^{-1} correspondant à $\nu_a(\text{SiNSi})$ et une faible bande à 566 cm^{-1} affectée à $\nu_s(\text{SiNSi})$.

Pour un *N*-alkylstannazane, on attend d'autre part, la vibration de valence $\nu(\text{CN})$ dont le domaine d'absorption n'est pas bien défini, les vibrations du substituant alkylé, et les vibrations de déformation $\delta(\text{SnNC})$ et $\gamma(\text{SnNC})$. Enfin, les vibrations de valence $\nu(\text{SnC})$ caractéristiques de la liaison entre l'étain et les groupes butyles sont prévues au-dessous de 700 cm^{-1} .

(A) Vibrations du squelette Sn-N-Sn 

Le spectre IR du dérivé (X) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$ présente une forte absorption à 706 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration $\nu_a(\text{SnNSn})$, puisqu'elle est absente du spectre des composés (I)–(IX). Après exposition à l'air du dérivé, cette bande disparaît tandis que l'on note l'apparition d'une absorption à 775 cm^{-1} , attribuable à $\nu_a(\text{SnOSn})$ et révélant la formation par hydrolyse, d'un oxyde d'étain.

La position de la vibration $\nu_s(\text{SnNSn})$ n'est pas aussi facile à préciser car on observe sur le spectre Raman trois bandes polarisées à 590 (F), 500 (mF) et 392 cm^{-1} (f).

La bande à 392 cm^{-1} ne nous paraît pas assez intense pour pouvoir provenir d'une telle vibration. La bande Raman forte et polarisée située à 500 cm^{-1} aurait pu être attribuée à $\nu_s(\text{SnNSn})$. Mais comme elle est également présente à cette fréquence sur les spectres de diffusion des dérivés (I)–(IX), on peut penser que cette bande provient d'une vibration propre au groupe di- ou tri-butylstannique. Nous verrons qu'elle sera affectée à la vibration $\nu_s(\text{SnC}_2)$ ou $\nu_s(\text{SnC}_3)$. On est alors conduit à retenir

la forte bande polarisée observée à 590 cm^{-1} pour $\nu_s(\text{SnNSn})$, d'autant plus qu'elle n'a pas reçu d'autre attribution par ailleurs.

Pour la vibration de valence $\nu(\text{CN})$, nous avons relevé une intense absorption à 1000 cm^{-1} ; elle nous paraît convenir à un tel mode puisqu'elle est faible ou absente des spectres des autres dérivés et sa position s'accorde avec celle d'autres auteurs. En effet, Gray⁸ situe la vibration $\nu(\text{CN})$ de la méthylamine à 1044 cm^{-1} soit à une fréquence voisine de celle d'un vibreur CO^1 et les "rockings" $\tau(\text{CH}_3)_\text{N}$ du CH_3 lié à l'azote vers 1195 cm^{-1} soit dans le domaine de fréquences $1150\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ déterminé lors de l'étude de l'hexaméthylphosphotriamide⁹. Ces attributions s'opposent à celles de Kriegsmann¹⁰ qui place $\nu(\text{CN})$ à 1186 cm^{-1} et un rocking du CH_3 lié à l'azote à 1065 cm^{-1} dans le *N*-méthylhexaméthylidisilazane.

(B) Vibrations de valence $\nu(\text{SnC}_3)$

La position de la vibration de valence $\nu_s(\text{SnC}_3)$ a été située au voisinage de 500 cm^{-1} et celle de la vibration dégénérée $\nu_a(\text{SnC}_3)$ vers 600 cm^{-1} lors de l'étude des alcoxytributylétains^{4,5}.

Pour les dialkylaminotributylétains (I–IX), nous attribuons l'absorption $505 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ à la vibration symétrique $\nu_s(\text{SnC}_3)$ puisqu'il lui correspond une bande Raman intense et polarisée.

La suite à $522 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ nous paraît correspondre à la vibration $\nu_a(\text{SnC}_3)$ quoiqu'elle ne soit pas très intense. Ces attributions sont en accord avec celles de Bürger et Sawodny¹¹. Elles diffèrent de celles que nous avons envisagées pour les alcoxytributylétains⁴; nous situons les vibrations ν_a et $\nu_s(\text{SnC}_3)$, provenant de la levée de la dégénérescence respectivement à 650 et 590 cm^{-1} .

Nous verrons, dans la dernière partie de ce mémoire, que les interprétations proposées pour les vibrations $\nu(\text{SnC}_3)$ seront confirmées par le calcul des modes de vibration du groupe $\text{C}_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$.

(III) ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DES AMINOTRIBUTYL-ÉTAINS *N*-DISUBSTITUÉS

Aucune étude spectrographique détaillée de ce type de molécule n'a été publiée. Seul Sisido¹² a fait des remarques concernant quelques dérivés de type $\text{R}_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dans lesquels R est un éthyle, un propyle ou un butyle; il a noté que certaines bandes étaient communes à ces différents composés, qu'elles disparaissaient par hydrolyse et il les a attribuées à la présence du groupe $\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sans préciser davantage leur origine.

Dans des dialkylaminotributylétains, on devrait observer pour le squelette $\text{C}_3\text{Sn}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$ une vibration de valence $\nu(\text{SnN})$, les vibrations de valence $\nu_a(\text{CNC})$ et $\nu_s(\text{CNC})$, celles des déformations $\delta(\text{CNC})$, δ et $\gamma(\text{SnNC})$, et les vibrations propres au groupe SnC_3 . Les vibrations des butyles liés à l'étain et des divers substituants de l'azote entreront également en jeu, ce qui explique la multiplicité des bandes observées (Tableau 1 ou 2).

(A) Vibration $\nu(\text{SnN})$

La position de la vibration $\nu(\text{SnN})$ a été le sujet de controverses. Lappert¹³

attribue à la vibration de valence $\nu(\text{SnN})$ une bande à 510 cm^{-1} observée dans le *N,N*-diméthyl-*N*-phényluréeiiodotriméthylstannane. Randall¹⁴ situe $\nu(\text{SnN})$ à 843 cm^{-1} dans $(\text{CH}_3)_3\text{SnNHC}_6\text{H}_5$.

La vibration de valence $\nu(\text{SiN})$ absorbant⁶ vers 830 cm^{-1} dans des aminosilanes R_3SiNH_2 , la valeur indiquée par Randall¹⁴ nous paraît anormalement élevée pour un dérivé aminostannique. Il nous semble plus logique de prévoir $\nu(\text{SnN})$ à une valeur voisine de la vibration $\nu(\text{SnO})$ soit vers 600 cm^{-1} ^{4,5}. D'autre part, la détermination que nous venons de faire de la position de ν_a et $\nu_s(\text{SnNSn})$ dans les stannazanes permet de situer le vibreur isolé SnN au voisinage de $\nu_{\text{moyen}}(\text{SnNSn})$ soit vers 640 cm^{-1} .

Effectivement, on note sur les spectres des dérivés (I–VI) une absorption à $600 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ à laquelle correspond à $590 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ une bande Raman polarisée. Nous proposons d'attribuer cette suite de bandes à la vibration $\nu(\text{SnN})$. Cependant, comme la bande à 590 cm^{-1} ne disparaît pas complètement, quand on hydrolyse un dialkylaminotributylétain, il faut admettre qu'une autre vibration se trouve à cette même fréquence. Il pourrait s'agir d'une vibration des groupes butyles liés à l'étain puisque l'on observe vers 600 cm^{-1} une suite de bandes faibles IR et Raman sur les spectres de l'oxyde de tributylétain et des alcoxytributylétains⁴.

Une telle interprétation explique également l'absorption à 593 cm^{-1} de l'hexabutylstannazane (X) trop intense pour ne correspondre qu'à la seule vibration $\nu_s(\text{SnNSn})$.

(B) Vibrations $\nu_a(\text{CNC})$ et $\nu_s(\text{CNC})$

Perchard¹⁵, dans une étude IR et Raman de la diméthylamine situe les vibrations de valence antisymétrique et symétrique de NC_2 respectivement à 1081 et 927 cm^{-1} . Cette attribution s'accorde avec celle de nombreux autres, entre autres Davies et Spiers¹⁶ pour la molécule de $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et Volf⁹ pour l'hexaméthylphosphotriamide. Ce dernier attribue à ces mêmes vibrations, les absorptions observées à 1068 cm^{-1} et 995 cm^{-1} respectivement, résultats compatibles avec ceux d'Herail¹⁷.

(1) Dérivés aliphatiques

L'identification de telles vibrations a été particulièrement délicate. Cependant, un effet de solvant polaire réalisé sur les molécules (I), (II) et (III), en utilisant le chlorure de méthylène, seul solvant non réactif sur la liaison SnN, nous a indiqué un abaissement de fréquences sur certaines bandes comme le montre le Tableau 3.

La suite à $1173 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ pourrait correspondre à $\nu_a(\text{CNC})$, de même que celle, très variable en fréquences, mais très intense de 1003 à 946 cm^{-1} . Il est vraisemblable que ces modes de vibrations ne sont pas purs et que certaines vibrations de déformations des substituants de l'azote, comme des rockings de CH_3 dans le cas du dérivé (I), doivent donner lieu à de fortes absorptions. Pour la vibration symétrique $\nu_s(\text{CNC})$, la seule bande Raman forte et polarisée qui pourrait convenir, dans le domaine de fréquence prévu, serait la suite à $881 \pm 2\text{ cm}^{-1}$. Cependant, comme elle est présente sur les spectres d'absorption des dérivés $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOR}$, elle doit provenir également d'une vibration des groupes butyles. En effet, par hydrolyse, elle est affaiblie et ne disparaît pas complètement.

Pour éclaircir ce problème d'attribution des vibrations $\nu(\text{NC}_2)$ nous avons fait

TABLEAU 3

INFLUENCE D'UN SOLVANT DONNEUR DE PROTON SUR LA FRÉQUENCE DE DIFFÉRENTES VIBRATIONS DANS DES DIALKYLAMINOTRIBUTYLÉTAÏNS ET LE BIS(DI-MÉTHYLAMINO)DIBUTYLÉTAÏN

Dérivés	Solution dans C_6H_{12} ou C_6H_{14}	Solution dans CH_2Cl_2
I	1171	1159
	959	960
	948	939
II	1183	1178
	1174	1166
	1003	1002
III	1176	1169
	987	985
VII	1173	{1171
	{955	{1162
	{946	945 l

ν (en cm^{-1}); l=large

un calcul sur ordinateur pour l'ensemble $C_3SnN\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Les résultats obtenus seront donnés et discutés un peu plus loin.

(2) Dérivés aromatiques

Les vibrations de valence ν (CNC) se couplent fortement avec les vibrations du noyau benzénique ν_1 et ν_6 (notations de Wilson¹⁸), pour donner les quatre vibrations d'ensemble que l'on notera ν_I , ν_{II} , ν_{III} , et ν_{IV} dans le Tableau 1.

(a) *Vibrations du noyau benzénique.* Les attributions des vibrations du noyau benzénique des composés (V) et (VI) ont été faites par comparaison avec celles de l'anisole¹⁹. D'autre part, les spectres IR de la phényléthylamine et de la diphenylamine, que nous avons enregistrés, nous ont été précieux pour proposer les attributions indiquées dans le Tableau 1. Nous ne les discuterons pas en détail.

(b) *Vibrations couplées.* La première de ces vibrations ν_I se situe à 1303 cm^{-1} dans l'anisole en solution. Il lui correspond une forte bande Raman. Dans le cas des dérivés (V et VI), nous attribuons, par analogie, les bandes 1312 et 1292 cm^{-1} respectivement à la vibration couplée ν_I . La bande à 1259 cm^{-1} dans le dérivé (V) et dans la phényléthylamine doit provenir de la vibration ν_{II} . Elle se trouve à une fréquence un peu supérieure à celle obtenue pour l'anisole (1247 cm^{-1}). Si nous passons aux dérivés diphenylés, nous observons une absorption moyenne à 1244 cm^{-1} sur les spectres de la diphenylamine et de l'oxyde de diphenyle. Par contre, aucune bande intense n'est repérée à cette fréquence sur le spectre du dérivé (VI). Nous pensons que, dans ce composé, c'est la forte absorption à 1209 cm^{-1} , absente sur les autres spectres, qui doit être attribuée à la vibration ν_{II} .

On remarque que les vibrations couplées se trouvent à une fréquence plus basse dans le dérivé diphenylé que dans l'éthylphénylaminoétain. Il ne nous paraît pas possible d'identifier les deux autres vibrations couplées ν_{III} et ν_{IV} auxquelles correspon-

dent, pour l'anisole les faibles absorptions (785 et 445 cm^{-1}). Dans cette région spectrale, pour les dérivés stanniques, on observe, en effet, un grand nombre de bandes provenant des vibrations des groupes $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-$ qui peuvent masquer celles des groupes phényles.

(C) Vibrations des substituants liés à l'azote

On note sur les spectres des dérivés (I–IV) une forte absorption de fréquence variable vers 1170 cm^{-1} .

Dans le dérivé (I), par analogie avec la diméthylamine et l'hexaméthylphosphotriamide⁹, nous attribuons la bande 1169 cm^{-1} à un rocking du CH_3 lié à l'azote.

Dans les dérivés (II), (III) et (IV), respectivement, les bandes 1174 , 1168 et 1164 cm^{-1} pourraient correspondre à un rocking de CH_3 lié au carbone ou à un wagging du CH_2 lié à l'azote comme des auteurs l'ont indiqué^{11a,b}.

Ces bandes disparaissent ou sont affaiblies par hydrolyse: dans le cas des amines stanniques celle-ci provoque, en effet, l'apparition de dialkylamine R_2NH . Les vibrations de rocking ou de wagging sont certainement très sensibles à la substitution d'un atome d'étain par un hydrogène.

(IV) ATTRIBUTION DES VIBRATIONS CARACTÉRISTIQUES DES BIS(DIALKYLAMINO)-DIBUTYLÉTAÏNS

Pour les dérivés (VII), (VIII) et (IX), on s'attend à observer non pas une vibration $\nu(\text{SnN})$ mais les vibrations de valence $\nu_a(\text{NSnN})$ et $\nu_s(\text{NSnN})$. On prévoit également ν_a et $\nu_s(\text{CSnC})$. Les autres vibrations seront en principe les mêmes que dans les dialkylaminotributylétains.

(A) Vibrations $\nu_a(\text{NSnN})$ et $\nu_s(\text{NSnN})$

La répartition des masses atomiques étant très différente dans le cas des stannazanes et des bis(dialkylamino)dibutylétains, le couplage entre les deux vibreurs NSnN sera moins fort pour les seconds que pour les premiers; l'écart entre les fréquences $\nu_a(\text{NSnN})$ et $\nu_s(\text{NSnN})$ sera alors inférieur à celui observé entre $\nu_a(\text{SnNSn})$ et $\nu_s(\text{SnNSn})$.

La comparaison des spectres d'absorption des dérivés (I) et (VII), (II) et (VIII), et (IV) et (IX) montre une nette diminution de l'intensité des bandes voisines de 600 cm^{-1} quand on passe des mono- aux di-aminoétains. Par contre, les spectres Raman de ces mêmes composés pris deux à deux sont assez voisins. On note toujours une bande forte et polarisée qui pourrait peut-être provenir de la vibration $\nu_s(\text{SnN}_2)$ en même temps que d'une vibration des groupes butyles liés à l'étain. La vibration $\nu_a(\text{SnN}_2)$ se situerait alors à $691 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ où l'on observe une suite de bandes larges assez fortes; l'absorption attribuée à un rocking $\tau(\text{CH}_2)\text{Sn}$, relevée vers 680 cm^{-1} dans les aminotributylétains et pour le stannazane (X), serait présente dans le massif dont nous n'avons repéré que le maximum.

Ces attributions sont compatibles avec les résultats obtenus pour les stannazanes puisque la moyenne $\nu_m(\text{SnN}_2)$ est de 642 cm^{-1} et celle de $\nu_m(\text{NSnN}_2)$ de 648 cm^{-1} , fréquence correspondant à un seul vibreur SnN .

(B) Vibrations $\nu_a(\text{CNC})$ et $\nu_s(\text{CNC})$

Le spectre du dérivé (VII) présentant des bandes sensibles à un effet de solvant

polaire aux mêmes fréquences que celles du dérivé (I), nous proposons les mêmes attributions. L'absorption à 1173 et le doublet 956–946 cm^{-1} doivent provenir de la vibration $\nu_a(\text{CNC})$ couplée avec un rocking des méthyles.

Nous affectons à la vibration $\nu_s(\text{CNC})$ la suite à $884 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ puisqu'il lui correspond dans tous les cas une bande Raman forte et polarisée.

L'effet de solvant ne nous ayant donné aucun déplacement appréciable pour les dérivés (VIII) et (IX), nous n'avons pas identifié les vibrations $\nu_a(\text{CNC})$.

(C) Vibrations $\nu_a(\text{CSnC})$ et $\nu_s(\text{CSnC})$

Nous attribuons l'intense bande Raman polarisée à $507 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ à la vibration $\nu_s(\text{SnC}_2)$ puisque elle doit se trouver à une fréquence voisine de celle de $\nu_s(\text{SnC}_3)$ (500 cm^{-1}). La vibration $\nu_a(\text{SnC}_2)$ pourrait correspondre à la suite vers 520 cm^{-1} , donc à une fréquence analogue à celle de $\nu_a(\text{SnC}_3)$.

Cette étude montre qu'il est impossible, sans un examen très approfondi des spectres de distinguer un aminotributylétain d'un diaminodibutylétain.

(V) DÉTERMINATION DU CHAMP DE FORCE DE VALENCE ET DES MODES DE VIBRATION DU MOTIF $\text{C}_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$

(A) Géométrie

En l'absence de données expérimentales sur la structure des dérivés aminostanniques, nous avons supposé que l'hybridation de l'azote était sp^3 , que le groupe C_3SnN était tétraédrique, et que le squelette $\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$ admettait un plan de symétrie passant par $\text{Sn}-\text{N}$ et la bissectrice de C_3NC_4 (Fig. 1).

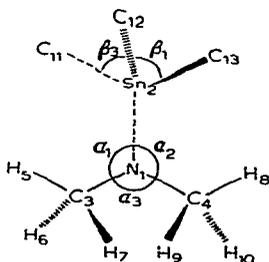


Fig. 1.

Les atomes d'hydrogène H_5 et H_8 ont été placés dans le plan CNC et disposés autour de l'atome de carbone comme dans l'acétone²⁰. L'atome de carbone C_{11} a été situé dans le plan SnNC_3 . Les longueurs de liaisons et les angles ont été pris comme suit :

$$\begin{aligned} d(\text{Sn}-\text{N}) &= 2.1 \text{ \AA}^{21} & \angle \text{C}_3\text{NC}_4 &= 109^\circ 28' \\ d(\text{Sn}-\text{C}) &= 2.2 \text{ \AA}^{22} & \angle \text{C}_3\text{NSn} &= \angle \text{C}_4\text{NSn} = 109^\circ 28' \\ d(\text{N}-\text{C}) &= 1.47 \text{ \AA}^{21} & \angle \text{C}_{11}\text{SnC}_{12} &= \angle \text{C}_{11}\text{SnN} = 109^\circ 28' \\ d(\text{C}-\text{H}) &= 1.09 \text{ \AA}^{20} & & \end{aligned}$$

(B) Méthode de calcul

Le calcul a été mis en équation en utilisant un champ de forces de valence et

la méthode décrite par Wilson et coll.¹⁸. L'énergie potentielle a été écrite dans la même approximation que G , c'est-à-dire en posant nulles les constantes d'interaction entre vibrations sans atome commun.

L'analyse vibrationnelle ayant été faite en considérant les vibrations de groupe, nous avons choisi pour les groupements, CH_3 et SnC_3 , des combinaisons linéaires des coordonnées internes analogues à celles utilisées pour l'éther diméthylque²³. Les coordonnées des autres groupements sont données ci-dessous :

$$\begin{aligned} \nu(\text{SnN}) &= R_{1,2} & \gamma(\text{SnNC}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 + \alpha_2) \\ \nu_3(\text{CNC}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{1,3} + R_{1,4}) & \delta(\text{SnNC}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 - \alpha_2) \\ \nu_2(\text{CNC}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{1,4} - R_{1,3}) & \delta(\text{CNC}) &= \alpha_3 \end{aligned}$$

Comme champ de force initial, nous avons choisi pour l'ensemble SnNC_2 les valeurs que Bürger et Sawodny^{11a} ont obtenues pour le dérivé $\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$. Pour SnC_3 , nous avons repris les résultats de Kriegsmann¹⁰ dans son étude de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-SnCl}$. Enfin, nous avons utilisé pour les méthyles, le champ de force de l'éther méthylque établi par Labarbe^{23,24}.

Les calculs ont été exécutés avec un programme écrit pour ordinateur IBM, 360/44 à l'aide des données de la littérature²⁰.

TABLEAU 4

CONSTANTES DE FORCE^a

Constantes de force	Initiales	Finales	Constantes de force	Initiales	Finales
$F(\nu(\text{SnN}))^b$	3.11 (ref. 11)	3.00	$F(\delta_s(\text{CH}_3))$	0.561 (ref. 24)	0.50
$F(\nu(\text{CN}))$	4.35 (ref. 11)	4.00	$F(\delta_a(\text{CH}_3))$	0.50 (ref. 20)	
$F(\nu(\text{SnC}))$	2.06 (ref. 10)	2.09	$F(r_{\parallel}(\text{SnC}_3))$	0.538 (ref. 24)	0.47
$f(\nu(\text{SnC}) - \nu(\text{SnC}))$	0 (ref. 10)	0.03	$F(r_{\parallel}(\text{SnC}_3))$	0.48 (ref. 20)	0.48
$F(\nu(\text{CH}_3))$	4.835 (ref. 24)	4.90	$F(r_{\parallel}(\text{CH}_3))$	0.48 (ref. 10)	0.48
$F(\nu(\text{CH}_3))$	4.569 (ref. 24)	4.63	$F(r_{\perp}(\text{CH}_3))$	0.852 (ref. 24)	0.87
$f(\nu(\text{CH}) - \nu(\text{CH}))$	0.012 (ref. 24)	0.06	$F(r_{\perp}(\text{CH}_3))$	0.844 (ref. 24)	0.82
$F(\delta(\text{CNC}))$	0.53 (ref. 11)	1.20	$F(t(\text{CH}_3))$	0.024 (ref. 24)	0.018
$F(\delta(\text{SnNC}))$	0.50	0.91	$f(\nu(\text{SnN}) - \nu_s(\text{CNC}))$	0.10	0.17
$F(\gamma(\text{SnNC}))$	0.50	0.50	$f(\nu(\text{CNC}) - \delta_s(\text{CH}_3))^c$	-0.42 (ref. 24)	-0.40
$F(\delta_s(\text{SnC}_3))$	0.23 (ref. 10)	0.23	$f(\nu(\text{CNC}) - r_{\parallel}(\text{CH}_3))^c$	-0.10 (ref. 24)	0.06
$F(\delta_s(\text{SnC}_3))$	0.28 (ref. 10)	0.28	$f(r_{\perp}(\text{CH}_3) - \delta_s(\text{CH}_3))$	-0.046 (ref. 24)	-0.05
$F(\delta_a(\text{SnC}_3))$	0.28 (ref. 10)	0.28	$f(r_{\parallel}(\text{CH}_3) - r_{\parallel}(\text{CH}_3))$	0.09 (ref. 20)	0.08
$F(\delta_s(\text{CH}_3))$	0.6 ^c (ref. 24)	0.60	$f(r_{\perp}(\text{CH}_3) - r_{\perp}(\text{CH}_3))$	-0.11 (ref. 20)	-0.02
	0.53 (ref. 20)				

^a Les constantes de force des liaisons sont exprimées en $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$, celles des angles en $10^{-11} \text{ dyn} \cdot \text{cm} \cdot \text{rad}^{-2}$ et les interactions angle-liaison en $10^{-3} \text{ dyn} \cdot \text{rad}^{-1}$. ^b F = constante de force principale; f = constante de force d'interaction.

^c Les valeurs de la référence 24 ont été divisées par $\sqrt{2}$ pour tenir compte du changement de coordonnées.

TABLEAU 5

NOMBRES D'ONDE ET ATTRIBUTIONS DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DE $C_3SnN(CH_3)_2$

Les nombres d'onde sont ceux des bandes observées en IR sauf quelques bandes indiquées R (Raman); (\times) ν observées pour $(C_4H_9)_3SnN(C_2H_5)_2$.

$(C_4H_9)_3SnN(CH_3)_2$ ν (observées) (cm^{-1})	$C_3SnN(CH_3)_2$ ν (calculées) (cm^{-1})	Distributions d'énergie potentielle $100 \times L_{ik}^2 F_{ii} / \lambda_{ik}$	Attributions
	2993	99 $\nu_3'(CH_3)$	
2956	2990	99 $\nu_3'(CH_3)$	
2923	2934	99 $\nu_3(CH_3)$	$\nu_3(CH_3)$
2923	2933	99 $\nu_3(CH_3)$	$\nu_3(CH_3)$
R 2898	2899 A''	100 $\nu_3(CH_3)$	$\nu_3(CH_3)$
R 2898	2899 A'	100 $\nu_3(CH_3)$	$\nu_3(CH_3)$
	1464 A'	64 $\delta_3'(CH_3)$, 30 $r_{ }(CH_3)$	$\delta_3'(CH_3)$
1433	1433 A''	78 $\delta_3'(CH_3)$, 19 $r_{ }(CH_3)$	$\delta_3'(CH_3)$
1409	1402 A'	75 $\delta_3(CH_3)$, 25 $r_{\perp}(CH_3)$	$\delta_3(CH_3)$
1408	1397 A''	80 $\delta_3(CH_3)$, 19 $r_{\perp}(CH_3)$	$\delta_3(CH_3)$
1378	1381 A''	95 $\delta_3(CH_3)$	$\delta_3(CH_3)$
1360	1373 A'	98 $\delta_3(CH_3)$	$\delta_3(CH_3)$
1239	1240 A'	48 $r_{ }(CH_3)$, 27 $\delta_3'(CH_3)$	$r_{ }(CH_3) A'$
1171	1169 A''	47 $r_{ }(CH_3)$, 38 $\nu_3(CNC)$, 14 $\delta_3'(CH_3)$	$r_{ }(CH_3) A''$
1151	1144 A'	70 $r_{\perp}(CH_3)$, 23 $\delta_3(CH_3)$	$r_{\perp}(CH_3) A'$
1094	1096 A''	76 $r_{\perp}(CH_3)$, 19 $\delta_3(CH_3)$	$r_{\perp}(CH_3) A''$
955	959 A''	70 $\nu_3(CNC)$, 43 $r_{ }(CH_3)$	$\nu_3(CNC)$
R 883	900 A'	81 $\nu_3(CNC)$, 10 $\nu(SnN)$	$\nu_3(CNC)$
599	593 A'	59 $\nu(SnN)$, 17 $\nu_3(CNC)$	$\nu(SnN)$
520	524 A''	74 $\nu_3(SnC_3)$, 25 $\nu_3'(SnC_3)$	$\nu_3(SnC_3)$
520	523 A'	74 $\nu_3'(SnC_3)$, 25 $\nu_3(SnC_3)$	$\nu_3'(SnC_3)$
501	503 A'	96 $\nu_3(SnC_3)$	$\nu_3(SnC_3)$
R 391	387 A'	65 $\delta(CNC)$	$\delta(CNC)$
278 (\times)	277 A''	84 $\delta(SnNC)$	$\delta(SnNC)$
250 (\times)	244 A'	95 $t(CH_3)$	$t(CH_3) A'$
246 (\times)	243 A''	100 $t(CH_3)$	$t(CH_3) A''$
196 (\times)	201 A'	59 $\gamma(SnNC)$, 19 $\delta_a(SnC_3)$	$\gamma(SnNC)$
	142 A''	51 $\delta_3(SnC_3)$, 21 $r_{\perp}(SnC_3)$, 17 $\delta_3'(SnC_3)$	$\delta_3(SnC_3)$
R 151 (\times)	140 A'	63 $\delta_3'(SnC_3)$, 21 $\delta_a(SnC_3)$	$\delta_3'(SnC_3)$
	121	46 $r_{\perp}(SnC_3)$, 23 $\delta_a(SnC_3)$, 15 $r_{ }(SnC_3)$	$r_{\perp}(SnC_3)$
	120	51 $\delta_3(SnC_3)$, 23 $r_{ }(SnC_3)$	$\delta_3(SnC_3)$
	111	46 $\delta_3(SnC_3)$, 19 $\gamma(SnNC)$, 20 $r_{ }(SnC_3)$	$r_{ }(SnC_3)$

(C) Résultats et discussion

Le Tableau 4 rassemble d'une part les valeurs des constantes de force initiales, d'autre part, celles que nous proposons pour le groupe $C_3SnN(CH_3)_2$, après légère modification des champs de force pour obtenir un bon accord entre fréquences expérimentales et calculées. Nous avons reporté sur le Tableau 5 les fréquences calculées et observées, les répartitions d'énergie potentielle par rapport aux constantes principales et les attributions suggérées par l'analyse des spectres.

(1) Discussion du champ de force

(a) Vibrations des groupes méthyles. Nous n'avons pas cherché à obtenir une

excellente concordance car une attribution complète des vibrations de valence est impossible. En effet, les molécules étudiées renferment trois groupes butyles liés à l'étain donnant lieu à des vibrations $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ et aux harmoniques des déformations $\delta(\text{CH}_3)$ et $\delta(\text{CH}_2)$ qui se trouvent dans le même domaine de fréquences.

Les constantes de force principales des déformations $F[\delta(\text{CH}_3)]$ obtenues dans l'acétone donnent un meilleur accord que celles de l'éther diméthylque.

Nous avons été amenés à augmenter la valeur de $F[r_{\parallel}(\text{CH}_3)]$ et à diminuer celles de $F[r_{\perp}(\text{CH}_3)]$ et $f[\delta_s(\text{CH}_3) - \nu(\text{CNC})]$ par rapport à l'éther diméthylque.

Le calcul a montré que, pour situer les vibrations $\nu(\text{CNC})$, et les rockings $r(\text{CH}_3)$ aux fréquences expérimentales, il était nécessaire de donner à la constante d'interaction $f[r_{\parallel}(\text{CH}_3) - (\text{CNC})]$ une valeur positive 0.06 et non négative comme dans l'éther diméthylque.

(b) *Vibrations des groupes SnC_3 .* Le transfert du champ de force de valence de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ conduit à un accord satisfaisant. Seule la constante principale $F[\nu(\text{Sn}-\text{C})]$ a été légèrement modifiée pour situer $\nu_s(\text{SnC}_3)$ à 500 cm^{-1} exactement. Il est absolument impossible que la levée de dégénérescence de $\nu_d(\text{SnC}_3)$ entraîne les vibrations ν'_s ou $\nu_a(\text{SnC}_3)$ à 595 et 650 cm^{-1} comme nous l'avions suggéré lors de l'étude des alcoxytributylétains^{4,5}, car il faudrait introduire des constantes d'interaction $f[\nu(\text{Sn}-\text{C}) - \nu(\text{Sn}-\text{C})]$ très élevées.

(c) *Vibrations des groupes $\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$.* Le manque de données bibliographiques nous a obligés à choisir arbitrairement les constantes de force principales $F[\delta(\text{SnNC})]$ et $F[\gamma(\text{SnNC})]$ égales à $0.5 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le calcul conduit à garder une telle valeur pour $\gamma(\text{SnNC})$ mais à augmenter celle de $\delta(\text{SnNC})$. Par analogie avec les résultats de la diméthylamine¹⁵, et de l'hexaméthylphosphotriamide⁹, nous avons situé $\delta(\text{CNC})$ à 391 cm^{-1} ce qui oblige à prendre pour $F[\delta(\text{CNC})]$ la valeur 1.20 et non 0.53 comme l'avait déterminé Bürger¹¹.

Enfin, la valeur de la constante $F[\nu(\text{Sn}-\text{N})]$ est voisine de celle de Bürger dans $\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$.

(2) Discussion des modes de vibration

Le calcul nous a permis de confirmer l'attribution des bandes 1433 et 1408 cm^{-1} aux vibrations de déformation δ_s et $\delta_a(\text{CH}_3)_N$ puisqu'elles sont absentes des spectres des dérivés (II)–(VI) ne renfermant pas de groupe méthyle lié à l'azote.

Il montre, d'autre part, que les bandes situées entre 1400 et 1500 cm^{-1} ainsi que les bandes 1342, 1294, 1272, 1213, 1190, 1076, 1047, 1019, 1000, 872, 867, 840, 762, 741, 683, 660 et 455 cm^{-1} correspondent bien aux vibrations des groupes butyles, comme nous l'avons mis en évidence par la méthode des suites.

On note un mélange des mouvements $r_{\parallel}(\text{CH}_3)$ et $\nu_a(\text{CNC})$ alors que les rockings perpendiculaires sont plus purs, ce qui explique l'effet de solvant polaire observé sur les fréquences 1171 et $959\text{--}948 \text{ cm}^{-1}$. Ce dernier doublet proviendrait des vibrations $\nu_a(\text{CNC})$ principalement, mais aussi de $r_{\parallel}(\text{CH}_3)$ et de $\nu(\text{CC})$ de la chaîne butyle. Comme nous constatons exactement le même comportement pour les bandes 1173 et $956\text{--}946 \text{ cm}^{-1}$ du dérivé (VII), renfermant deux fois le groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, nous proposons la même attribution.

La vibration $\nu_s(\text{CNC})$ se situe à 883 cm^{-1} où l'on observe une bande Raman forte et polarisée et la vibration de valence $\nu(\text{SnN})$ à 559 cm^{-1} . Le calcul montre que la vibration $\nu_s(\text{SnC}_3)$ est bien à 501 cm^{-1} comme nous l'avions attribuée, et que la

levée de dégénérescence de la vibration $\nu_a(\text{SnC}_3)$ n'est que de 1 cm^{-1} . Les vibrations ν_a et $\nu_s(\text{SnC}_3)$ sont pratiquement confondues à 520 cm^{-1} montrant ainsi que le groupe SnC_3 conserve un axe ternaire.

Lors de la discussion des spectres, nous nous étions demandés s'il ne fallait pas envisager un couplage entre les mouvements $\nu(\text{SnC}_3)$ et $\nu(\text{SnN})$ des dialkylamino-tributylétains. Il a été montré^{3,25}, en effet, dans les alcoxytrialkylgermaniums, $\text{R}_3\text{GeOR}'$, que le groupe $\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{Ge} & \\ & / & \diagdown \\ \text{C} & & \text{O} \end{array}$ se comportait comme un édifice tétraédrique dans lequel tous les atomes de carbone et d'oxygène vibraient, soit en phase, soit en opposition de phase. Le calcul montre que les vibrations $\nu(\text{SnC}_3)$ sont pures et que la vibration $\nu(\text{SnN})$ ne fait pas intervenir les liaisons $\text{Sn}-\text{C}$. La vibration de déformation $\delta(\text{CNC})$ se situe à 391 cm^{-1} , valeur voisine de celle obtenue pour la diméthylamine¹⁵. Entre 350 et 100 cm^{-1} , le peu de données expérimentales ne nous permet pas de faire des attributions certaines.

(VI) MODES DE VIBRATIONS DES DÉRIVÉS (II), (III), ET (IV)

Nous avons essayé de transposer les résultats obtenus par le calcul du dérivé méthylé aux autres composés aminostanniques.

La vibration $\nu_a(\text{CNC})$ doit correspondre principalement à l'intense absorption observée à 1003 cm^{-1} pour (II), 987 cm^{-1} pour (III), et 1015 cm^{-1} pour (IV).

Les fortes bandes observées à 1174 , 1176 et 1171 cm^{-1} respectivement sont attribuées à des waggings de CH_2 ou à des rockings $(\text{CH}_3)_\text{C}$ plus ou moins couplés avec $\nu_a(\text{CNC})$, ce qui explique le déplacement de ces fréquences en présence d'un solvant polaire.

Par analogie avec le composé (I), nous retenons la suite à 880 cm^{-1} , à laquelle correspond une bande Raman polarisée, pour $\nu_s(\text{CNC})$, en même temps qu'à une bande propre aux groupes butyles.

Les bandes 1174 , 1003 et 880 cm^{-1} que nous venons d'attribuer respectivement à $\omega(\text{CH}_2)$, $\nu_a(\text{CNC})$ et $\nu_s(\text{CNC})$ pour le dérivé (II), sont en accord avec celles indiquées par Sisido¹² comme caractéristiques du groupe $\text{Sn}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dans les dérivés $\text{R}_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ car elles disparaissent par hydrolyse.

La vibration $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ est à $598 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. On observe une autre absorption de fréquence voisine (590 cm^{-1}) pour le dérivé (II) à laquelle correspond dans tous les cas une bande Raman polarisée. Nous pensons que cette suite provient d'une vibration propre aux groupes butyles liés à l'étain, comme nous l'avions suggéré lors de l'étude de l'hexaméthylstannazane.

Les attributions faites pour les vibrations $\nu(\text{SnC})$ sont directement transférables du composé (I) aux dérivés (II), (III) et (IV).

Enfin, la suite vers 390 cm^{-1} pourrait provenir de $\delta(\text{CNC})$ et celle vers 200 cm^{-1} pourrait être affectée à $\gamma(\text{SnNC})$ principalement. Par analogie avec l'acétone, pour le dérivé (II), l'absorption à 305 cm^{-1} à laquelle correspond une bande Raman à 297 cm^{-1} pourrait être une déformation $\delta(\text{CCC})$.

Le calcul des modes de vibration dans le cas du motif $\text{C}_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$ nous a donc permis de montrer que le champ de force de molécules ou groupes voisins était transférable sans grande modification. Les attributions obtenues pour le composé méthylé peuvent être utilisées pour des dérivés homologues.

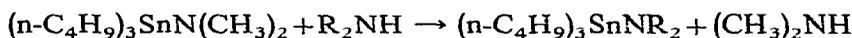
APPENDICE

(I) ORIGINE DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS

(A) Aminotributylétains *N*-disubstitués

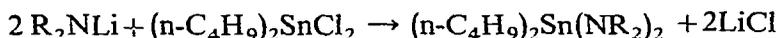
Le diméthyl- et le diéthyl-aminotributylétain ont été préparés par action d'aminolithiens sur l'oxyde de tributylétain suivant la méthode de Jones et Lappert²⁶.

Les autres composés de type $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnN}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$ ($\text{R} = \text{R}' = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ et C_6H_5 et $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) ont été obtenus par transamination²⁷ faisant intervenir une amine stannique déjà préparée et une amine carbonée appropriée. Nous avons utilisé ici le diméthylaminotributylétain qui échange facilement ses deux groupes méthyles liés à l'azote avec des groupements R de poids moléculaire plus élevé d'après la réaction :



(B) Bis(dialkylamino)dibutylétains

L'action d'aminolithiens sur le dichlorure de dibutylétain a permis de préparer ce type de dérivés d'après l'équation :



pour $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 et $n\text{-C}_4\text{H}_9$.

(C) *N*-Éthylhexabutyl-distannazane

La synthèse de ce composé a été réalisée par action de l'éthylamine sur le diéthylaminotributylétain.

(II) CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

(A) Spectrographie IR

Les spectres furent enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz, double faisceau simple passage, équipé de prismes ou de réseaux. Les caractéristiques de l'appareil pour les diverses régions étudiées sont rassemblées dans le Tableau 6.

Sur chaque spectre ont été enregistrées les bandes de référence par rapport auxquelles nous avons repéré les fréquences d'absorption des produits étudiés.

Les amines stanniques, très hydrolysables, ont été manipulées en caisson rigoureusement desséché par de l'anhydride phosphorique. Selon la région considérée,

TABLEAU 6

Région spectrale (cm^{-1})	Prisme ou réseau	Largeur spectrale de fente (cm^{-1})	Erreur	Étalonnage
3700-2500	300 t/mm	1	1	H_2O et CH_4
1800-1300	150 t/mm	1	1	H_2O
1300-750	NaCl	2.5	1	NH_3
750-400	KBr	5	1	1,2,4-trichlorobenzène

nous avons utilisé pour l'enregistrement des spectres des composés en solution dans des solvants organiques, des cellules à faces de NaCl ou KBr. Les concentrations ont été assez élevées, de l'ordre de 0.5 M à 5 M pour des épaisseurs de 0.05 mm à 0.1 mm.

Le choix d'un solvant convenable a été très délicat en raison de la grande réactivité de la liaison Sn-N. Dans le domaine spectral 3700-2500 cm^{-1} , le tétrachlorure de carbone, seul solvant utilisable ne possédant pas de groupes CH, n'a pu être employé car il réagit avec les amines stanniques. Il ne fut donc pas possible de faire une étude rigoureuse dans cette région.

Pour la même raison, entre 1500 et 400 cm^{-1} , le sulfure de carbone qui n'a pas d'absorption importante n'a pu être utilisé. Après de nombreux essais sur des solvants organiques, il s'est avéré que seuls les alcanes, cycloalcanes et les éthyléniques halogénés sont sans action sur les amines stanniques. Ces hydrocarbures ayant quand même une absorption non négligeable dans la région ci-dessus, nous avons été obligés d'employer le cyclohexane et l'hexane comme solvants inertes et le chlorure de méthylène comme donneur de proton; les deux premiers ont été distillés sur sodium et le dernier conservé sur tamis moléculaire.

(B) Spectrographie Raman

Les spectres de diffusion de tous les composés à l'état pur furent enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source laser He-Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 150 mW. La précision des lectures est $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Messieurs J. C. Pommier et A. Roubineau pour leurs conseils lors de la synthèse des différents composés et Mesdames M. Rey et M. Fouassier pour l'aide apportée à la détermination du champ de force de valence.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Marchand, J. Valade, M.-T. Forel, M.-L. Josien et R. Calas, *J. Chim. Phys.*, 59 (1962) 1142.
- 2 A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 305.
- 3 A. Marchand, M.-T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69.
- 4 J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 5 J. Mendelsohn, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1967.
- 6 A. Marchand, M.-T. Forel, F. Metras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 343.
- 7 K. Sisido et S. Kozima, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 907.
- 8 A. P. Gray et R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 690.
- 9 S. Volf, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux 1970; M.-T. Forel, S. Volf et M. Fouassier, *Ann. Chimie*, (1972), sous presse.
- 10 H. Kriegsmann, Chr. Peuker, R. Heess et H. Geissler, *Z. Naturforsch.*, 24A (1969) 778.
- 11 H. Bürger et W. Sawodny, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967); (a) p. 2841; (b) p. 2827.
- 12 K. Sisido et S. Kozima, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4051.
- 13 T. A. George, K. Jones et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 14 E. W. Randall, J. J. Ellner et J. J. Zuckerman, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1 (1966) 109.
- 15 J. P. Perchard, M.-T. Forel et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 652.
- 16 M. Davies et N. A. Spiers, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3971.
- 17 F. Herail, *C.R. Acad. Sci.*, 262 (1966) 22.
- 18 E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- 19 M.-T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 60 (1963) 1047.

- 20 M.-T. Forel et M. Fouassier, *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 1132.
 - 21 L. V. Vilkov, T. S. Tarasenko et A. K. Prokofev, *Zh. Strukt. Khim.*, 11 (1970) 129.
 - 22 E. A. Blom, B. R. Penfold et W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, 6 (1969) 913.
 - 23 P. Labarbe, M.-T. Forel et G. Bessis, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 2165.
 - 24 P. Labarbe, *Thèse*, Bordeaux, 1971.
 - 25 M. Lebedeff, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1969.
 - 26 K. Jones et M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, (1952) 358.
 - 27 K. Jones et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
 - 28 A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 379.
- J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)