

## IMINES ET ENAMINES STANNIQUES

### III \*. ETUDE ET IDENTIFICATION PAR SPECTROGRAPHIES RMN, INFRAROUGE ET RAMAN

BERNARD DE JESO, ANNETTE MARCHAND et JEAN-CLAUDE POMMIER

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)*

(Reçu le 3 décembre 1976)

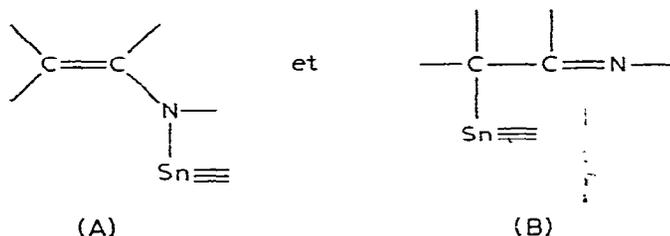
#### Summary

Organotin imines and enamines were characterized by infrared and Raman spectroscopic investigations. The results show that the qualitative observation of the absorption can indicate the relative amount of the C- and N-organotin isomers.

#### Résumé

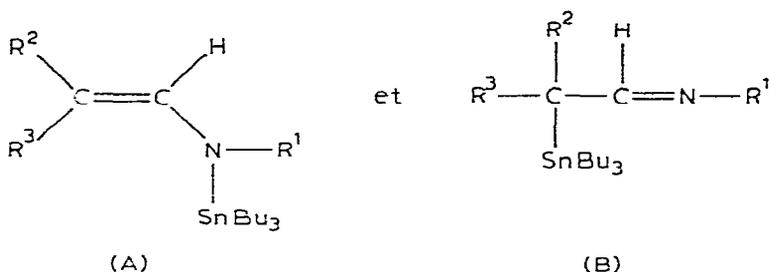
La caractérisation par spectrographies infrarouge et Raman des isomères stanniques dérivant des tautomères imines—énamines a été effectuée. Cette étude montre que l'observation qualitative des absorptions peut donner une indication sur les pourcentages relatifs des formes N- et C-stanniques.

Au cours de deux précédentes publications [1,2] nous avons décrit les premières méthodes de préparation des systèmes imines—énamines stanniques A et B.



\* Pour partie II voir réf. 2.

TABLEAU 1

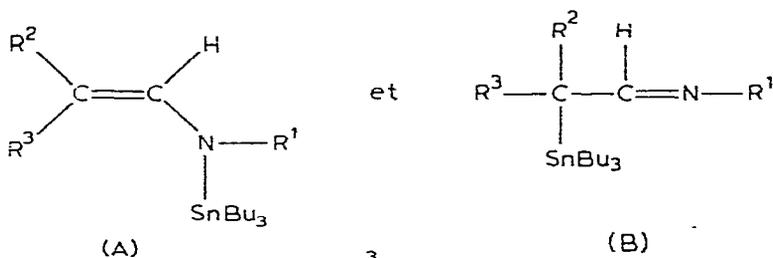
RESULTATS INFRAROUGES, RAMAN ET RMN <sup>a</sup>

No. composés	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup> , R <sup>2</sup>	ν <sub>1</sub>	ν(C=C) ν <sub>2</sub>	ν(C=N) ν <sub>3</sub>	Résultats RMN		Conclusion IR
						A(%)	B(%)	
I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	e 1677 ff	1664 F 1660 FP	1646 m 1640 mF	80	20	A > B
II	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	e 1686 f	1666 mF 1664 FP	1648 F 1648 mF	72	28	B > A A > B
III	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	e 1672 f	e 1657 mf	1641 FF	36	64	B < A
IV	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	e 1672 f	1644 F	e 1634 mf	85	15	A > B

<sup>a</sup> Pour un composé donné, la première ligne correspond aux fréquences des bandes infrarouges, la seconde à celles des raies Raman.

Les intensités relatives des bandes observées sont indiquées par: F = fort; mF = moyennement fort; m = moyenne; f = faible; e = épaulement; ν en cm<sup>-1</sup>. P = raie Raman polarisée.

TABLEAU 2

RESULTATS INFRAROUGES, RAMAN ET RMN <sup>a</sup>

No. composés	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	ν <sub>1</sub>	ν(C=N) ν <sub>2</sub>	ν(C=C) ν <sub>3</sub>	Résultats RMN		Conclusion IR
						A(%)	B(%)	
V	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	e 1674 ff	1644 mF 1646 m	1635 F 1635 FP	76	24	A > B
VI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	e 1674 f	1649 m	1637 F	62	38	A > B
VII	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	e 1664 ff	1644 F	1634 F	53	47	A = B
VIII	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	e 1669 ff	1648 F	1642 F	58	42	A = B
IX	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	e 1666 m	1648 F	—	—	100	B seul

<sup>a</sup> Voir Tableau 1.

Leur identification et le dosage des pourcentages relatifs des formes *N*- et *C*-stanniques ont pu être réalisé sans aucune ambiguïté pour les dérivés d'aldimines par RMN du proton.

Par contre, deux problèmes subsistaient: (a) les dérivés des cétimines ne peuvent être distingués en RMN du proton et nous avons dû faire appel à la RMN de l'étain malgré l'incertitude qu'elle comporte [1]; (b) en infrarouge, si on distingue bien des bandes dans la région 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$ , leur attribution n'est pas immédiate, compte-tenu de la proximité des fréquences des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Ces attributions étant faites, l'examen des coefficients d'extinction molaire de chaque bande pourrait donner au moins une indication sur le pourcentage relatif de chaque isomère.

Dans ce but, nous avons examiné, par spectrographies infrarouge et Raman, un certain nombre de ces dérivés (Tableaux 1 et 2). Nous avons comparé les conclusions de cette étude avec les résultats RMN.

### I. Spectroscopie de RMN

Dans le cas des aldimines  $\alpha$ -stanniques et des énamines isomères, il est aisé d'identifier les protons  $\text{H}_a$  et  $\text{H}_b$ , leurs déplacements chimiques  $\delta_a$  et  $\delta_b$  étant très différents et se situant en dehors de la résonance de tous les autres protons de la molécule. Dans ces conditions, les pourcentages relatifs de chacune des formes peuvent être déterminés par intégration de ces signaux.

### II. Spectroscopies infrarouge et Raman

Il est théoriquement possible de distinguer une énamine d'une imine par la simple caractérisation des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}=\text{N}$ . Cependant, ces deux groupements ont des fréquences de vibration souvent voisines dans la région 1700–1500  $\text{cm}^{-1}$  [3,4].

Afin d'effectuer des attributions précises, nous avons tenu compte des remarques suivantes:

(1) Dans un dérivé où la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  est trisubstituée, la vibration correspondante  $\nu(\text{C}=\text{C})$  se situe en général entre 1660 et 1690  $\text{cm}^{-1}$  [3,5], alors que dans un éthylénique disubstitué *cis*, elle peut souvent se trouver dans un domaine de plus basse fréquence. On pourra donc attribuer à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  des composés 1 à 4 une bande de fréquence supérieure à celle que l'on retiendra pour les dérivés 5 à 9.

(2) La fréquence de la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se situe d'après Fabian [6] entre 1665 et 1674  $\text{cm}^{-1}$  pour des aldimines aliphatiques carbonées et entre 1662 et 1649  $\text{cm}^{-1}$  pour des cétimines analogues.

Ces renseignements ne nous permettant pas de distinguer  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , nous nous sommes adressés à la polarisation des bandes Raman observées dans cette région, et avons attribué à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  la raie la plus polarisée, ce mode étant plus symétrique que  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Une étude en cours permet déjà de confirmer la validité de cette hypothèse [14].

### Etude expérimentale

Les spectres infrarouges des composés 1 à 9 ont été enregistrés entre 3600 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , les spectres Raman dans la région 1800–1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Leur étude a été effectuée immédiatement après leur préparation et en caisson anhydre afin d'éviter l'hydrolyse.

### (1) Fréquences

La fréquence des bandes observées et leurs intensités relatives sont indiquées sur les Tableaux 1 et 2.

On note en général deux bandes et un épaulement entre 1600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$ , qui peuvent avoir pour origine les vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , leur attribution a pu être proposée en tenant compte des critères indiqués plus haut en particulier la polarisation de la bande Raman correspondante à  $\nu(\text{C}=\text{C})$ .

Cette interprétation se trouve être confirmée par les résultats de Belavin [7] et de Popowski [8,9] sur des aldimines et cétimines carbonées et siliciées. Par exemple, la bande due à  $\nu(\text{C}=\text{N})$  observée à 1675  $\text{cm}^{-1}$  pour un composé carboné se déplace à 1651  $\text{cm}^{-1}$  pour le dérivé isologue silicié et à 1648  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du dérivé stannique VIII, ce qui semble parfaitement cohérent.

Nous avons remarqué, dans certains cas (Tableaux 1 et 2), un épaulement de fréquence élevée qui provient d'un peu d'imine carbonée formée au cours d'une légère hydrolyse accidentelle. Cette fréquence, pour chaque dérivé, coïncide d'ailleurs avec celle des imines carbonées de départ.

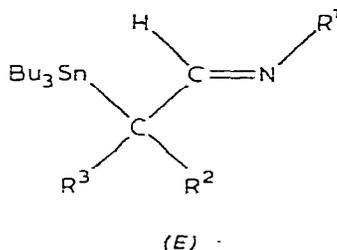
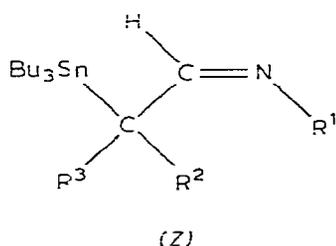
### (2) Intensités

Il était évidemment impossible de connaître a priori les coefficients d'extinction molaire relatifs ( $\epsilon$ ) des maxima d'absorption, des bandes provenant des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . L'estimation relative des intensités des bandes observées a conduit aux inégalités des Tableaux 1 et 2.

En comparant ces résultats avec ceux de la RMN, on s'aperçoit que l'ordre de grandeur est respecté pour toutes les raies Raman et pour les bandes infrarouges à l'exception de celles du dérivé II. Toutefois, comme nous avons supposé que la liaison  $\text{C}=\text{C}$  était plus polarisable que la liaison  $\text{C}=\text{N}$ , il doit en résulter que les intensités des absorptions relatives à  $\nu(\text{C}=\text{N})$  seront plus fortes que celles de  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Effectivement, l'examen du composé III montre que les proportions données par la RMN (avec 5% d'erreur environ) sont compatibles avec celles de la spectroscopie infrarouge si on admet que le coefficient d'extinction molaire relatif à la bande  $\nu(\text{C}=\text{N})$  est supérieur à celui de la bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$ .

### Remarque

Les composés de structure B peuvent exister sous les formes *Z* et *E*.



En règle générale, la forme *E* serait prépondérante dans les aldimines d'après Bjorgo [10] et Lattes [11].

Du point de vue de la spectrographie de vibration, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence des deux formes *Z* et *E*, l'examen des bandes dues à  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ne permettant pas de les distinguer comme cela a été constaté lors de l'étude d'oximes siliciées [12].

De même, par RMN, il ne nous a pas été possible de montrer la présence des deux isomères, la complexité des spectres pouvant s'interpréter par des couplages à longue distance [13].

Les composés V à IX de structure A peuvent également exister sous les formes *Z* et *E*.

Il serait nécessaire d'examiner les spectres complets infrarouges et Raman pour distinguer la présence de plusieurs isomères. Cependant, nous possédons d'ores et déjà une information grâce à l'examen de la vibration  $\gamma(\text{CH})$  très caractéristique de structures *cis* ou *trans* d'un éthylénique disubstitué: on observera une absorption correspondant à cette vibration à  $970\text{ cm}^{-1}$  pour un dérivé *trans* et vers  $700\text{ cm}^{-1}$  pour un dérivé *cis* [3].

Ces deux bandes existent sur les spectres infrarouges des dérivés V à VIII, l'absorption de plus basse fréquence étant toujours plus intense que la bande vers  $970\text{ cm}^{-1}$ . L'interprétation de l'ensemble des bandes observées n'ayant pas été réalisée dans cette étude, nous nous contenterons d'avancer avec prudence que les composés de structure A existent vraisemblablement sous les deux formes avec prédominance de la forme *cis*. Le spectre du dérivé IX ne présente pas de bande vers  $700\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est compatible avec la conclusion indiquant une structure unique B.

On aurait pu espérer tirer une conclusion de l'analyse des spectres de RMN, en particulier par la mesure des constantes de couplage *J* entre les protons portés par la double liaison, qui permet généralement de préciser si ces hydrogènes sont en *cis* ou en *trans*, la valeur de *J* la plus élevée correspondant à l'isomère *E*. En fait, les résultats des mesures de  $J_{\alpha}$  [1,2] montrent que la valeur observée est de l'ordre de 11 à 13 Hz. Cette valeur moyenne n'est caractéristique ni d'une interaction *cis* ni d'un couplage *trans*, et ne nous permet pas de déterminer sans ambiguïté la configuration de la double liaison.

## Partie expérimentale

### *Spectrographies infrarouge, Raman et RMN*

Les spectres IR des composés liquides purs ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer de type 457.

Le spectrographe Raman utilisé pour cette étude était un appareil Coderg de type PH-1 à source laser He—Ne (raie excitatrice à  $6328\text{ \AA}$ ) de puissance 100 mW.

Les spectres de RMN ont été enregistrés en solution dans le  $\text{CCl}_4$ , le TMS servant de référence interne ( $\delta = 0$ ). Nous avons vérifié que dans ces conditions, il ne se produit pas de variation significative de la composition du mélange étudié.

## Bibliographie

- 1 B. de Jeso, J.M. Brocas et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, **120** (1976) 217.
- 2 B. de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) C1.

- 3 N. Sheppard et D.M. Simpson, *Quart. Rev.*, 6 (1952) 1.
- 4 L.J. Bellamy, *The infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1954.
- 5 F.E. Dollish, W.G. Fateley et F.F. Bentley, *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*, Wiley, New York, 1973.
- 6 J. Fabian, M. Legrand et P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1956) 1499.
- 7 I.Yu. Belavin, N.A. Fedoseeva, Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Zh. Obsch. Khim.*, 44 (1974) 569.
- 8 E. Popowski, *Z. Chem.*, 15 (1975) 275.
- 9 E. Popowski, M. Bottcher et H. Kelling, *Z. Chem.*, 15 (1975) 353.
- 10 J. Ejorgo, D.R. Boyd, C.G. Watson, W.B. Jennings et D.M. Jerina, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1974) 1081.
- 11 A. De Savignac, A. Lattes et M. Bon, *Organic Magn. Res.*, 6 (1974) 528.
- 12 F. Duboudin, *Thèse Bordeaux*, 1973, p. 137.
- 13 A. De Savignac et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1970) 4476.
- 14 B. de Jeso, A. Marchand et J.C. Pommier, à paraître.