

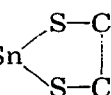
## CONFORMATION DU CYCLE DITHIA-1,3 STANNA-2 CYCLOPENTANE: ETUDE PAR RMN $^1\text{H}$ ET PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE

M.A. DELMAS et J.C. MAIRE \* (Collaboration A. BALDY)

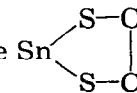
*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,  
 Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 1339 - Marseille Cédex 4  
 (France)*

(Reçu le 23 février 1978)

### Summary

UV PES studies of six compounds with a  heterocycle and a variable temperature  $^1\text{H}$  NMR study of 2,2-dimethyl-4-methyl-1,3-dithia-2-stannacyclopentane show the non-planarity of the ring and the flexibility of the S—Sn—S intracyclic angle.

### Résumé

Les résultats apportés par l'étude en spectroscopie photoélectronique de six composés présentant le cycle  et l'étude à température variable du diméthyl-2,2 méthyl-4 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentane en RMN  $^1\text{H}$  permettent de montrer que le cycle est *gauche* et que l'angle S—Sn—S est déformable.

### Introduction

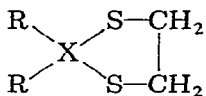
Nous avons établi que les dialcoyl-2,2 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentanes présentent une structure monomère [1]. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  des protons méthyléniques [2] de type  $A_4$  nous a conduit à supposer l'existence d'une conformation plane du cycle à cinq atomes de symétrie  $C_{2v}$ , alors qu'une étude infrarouge de deux produits synthétisés [3] nous a amené à conclure que le squelette  $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnC}_2$  admet la symétrie maximale  $C_s$ . La solution de ce dilemme passe par une vibration rapide au dessus et au dessous du plan des trois atomes lourds  $\text{SnS}_2$  du motif  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ .

L'étude à basse température jusqu'à  $-80^\circ\text{C}$ , température minimale avant pré-

cipitation, entreprise pour le diéthyl-2,2 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentane [1] dans le dichlorométhane, n'a pas montré de modification pour les signaux des protons méthyléniques ni pour les constantes de couplage  $J(^{119,117}\text{SnSCH}_2)$ , ce qui aurait traduit le blocage des formes *gauches*.

Nous avons décidé de synthétiser des molécules possédant un groupement méthyle sur le cycle, qui risquaient de présenter une température d'inversion de cycle plus élevée, donc observable dans de bonnes conditions d'homogénéité à travers leur spectre de résonance protonique.

Les enseignements apportés par l'étude des stannacycloalcanes [4] et les résultats récemment publiés concernant quelques composés du type



avec  $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$  [5], où dans les deux cas les propriétés confor-

mationnelles des cycles sont reliés aux spectres SPU, nous ont incité à étayer les résultats positifs obtenus en RMN  $^1\text{H}$  pour les molécules substituées sur le

cycle, puis à les étendre au cycle  $\text{Sn} \begin{array}{c} \text{S}-\text{C} \\ | \\ \text{S}-\text{C} \end{array}$  substitué ou non.

## Résultats et discussion

### Détermination de la complexité des méthyl-4 dialcoyl-2,2 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentanes

Nous nous sommes préoccupés, préalablement à toute étude spectroscopique de vérifier que la modification apportée par l'introduction d'un groupement méthyle sur le cycle ne conduisait pas à un cycle à dix chaînons, cette dimérisation comme pour les oxastannacyclopentanes [1], pouvant survenir ici pour des raisons d'encombrement stérique.

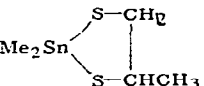
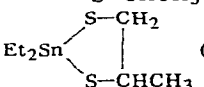
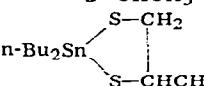
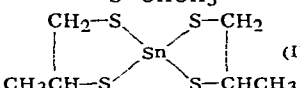
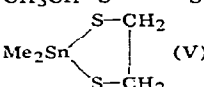
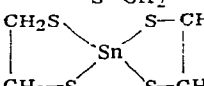
Nous avons donc déterminé la masse molaire du composé diméthylé I sur l'étain (Tableau 1), à l'aide d'un osmomètre à tension de vapeur de marque Mechrolab série 300, et nous avons obtenu pour une solution à  $0.0335 \text{ mol l}^{-1}$  dans le benzène:  $M = 282$  alors que la masse théorique du dimère est voisine de 510. Ce résultat confirme donc une structure monomère identique à celle des composés non substitués.

### Etude du spectre de RMN $^1\text{H}$ du diméthyl-2,2 méthyl-4 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentane (I)

Les spectres de RMN des quatre composés I—IV (Tableau 1) présentent une partie commune pour les protons du motif  $\text{SCH}-\text{CH}_2\text{S}$  du type  $\text{AA}'\text{B}$  dont le déplacement moyen se situe aux alentours de  $\delta 3$  ppm et pour les protons  $\text{SCH}-\text{CH}_3$  du type  $\text{X}_3$  de déplacement  $\delta 1.4$  ppm. Le spectre de ces derniers protons se mélange toutefois avec ceux des groupements alcoyles pour les composés II et III.

L'étude des solutions diluées dans le chloroforme deutérié, à température variable par résonance magnétique nucléaire à 100 MHz ne nous a pas montré de modification au niveau de l'ensemble de ces protons. En revanche l'analyse de la figure présentée par le composé I (Fig. 1) et plus particulièrement par les deux groupements méthylés liés à l'étain nous a permis d'obtenir un résultat

TABLEAU 1  
POTENTIELS D'IONISATIONS (eV)

Composés	$n+, n-$	$\sigma_1^+(\text{Sn}-\text{S})$	$\sigma_2^-(\text{Sn}-\text{S})$	$\pi \text{ Sn} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array}$	$\sigma_3^+(\text{S}-\text{CH}_2)$	$\sigma_4^-(\text{S}-\text{CH}_2)$
 (I)	8.15	9.10	9.55	10.0	10.70	11.10
 (II)	7.98	9.20	9.40			
 (III)	7.65	8.85	9.05			
 (IV)	8.70	10.05	10.25		11.35	11.85
 (V)	8.70	9.92	10.25	10.65	11.70	11.95
 (VI)	8.77	10.90	11.35		12.70	12.95

singulier et décisif quant au choix de la conformation.

Nous observons centré sur 0.84 ppm un signal multiple correspondant au spectre principal et un sous spectre satellite dû aux couplages hétéronucléaires  $J(^{119}\text{Sn}-\text{H})$  et  $J(^{117}\text{Sn}-\text{H})$ . L'intégration relative de ce massif, son déplacement chimique moyen et les constantes de couplage hétéronucléaires  $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$  de 61.5 Hz et  $J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$  de 59 Hz permettent de l'identifier avec certitude [2]. Un étalement du spectre principal montre essentiellement deux pics fins séparés de 2.5 Hz. Afin d'éliminer l'éventualité d'un couplage homonucléaire à longue distance, nous avons enregistré le spectre à 60 MHz et nous avons mesuré sur un étalement une différence de déplacement chimique entre les deux pics de 1.4 Hz. Il s'agit donc bien de signaux représentant des méthyles différents.

Si nous traçons un schéma représentant la molécule, Fig. 2, on peut envisager les deux formes *gauches* extrêmes. La molécule A qui est dans la conformation la moins stable présente un groupement méthyle que nous avons désigné par le symbole (a) qui entre en interaction stérique avec le méthyle substituant le cycle, la position de la substitution sur le cycle, carbone 4 ou carbone 5 étant elle sans conséquence par raison de symétrie. Ce méthyle (a) a un déplacement chimique différent du second méthyle lié à l'étain (b) qui n'a aucune contrainte dans son environnement. Si nous observons la conformation B, elle présente également deux groupements méthyles substituant l'étain appelés (c) et (d) d'environnement différent et partant de déplacements chimiques différents, la

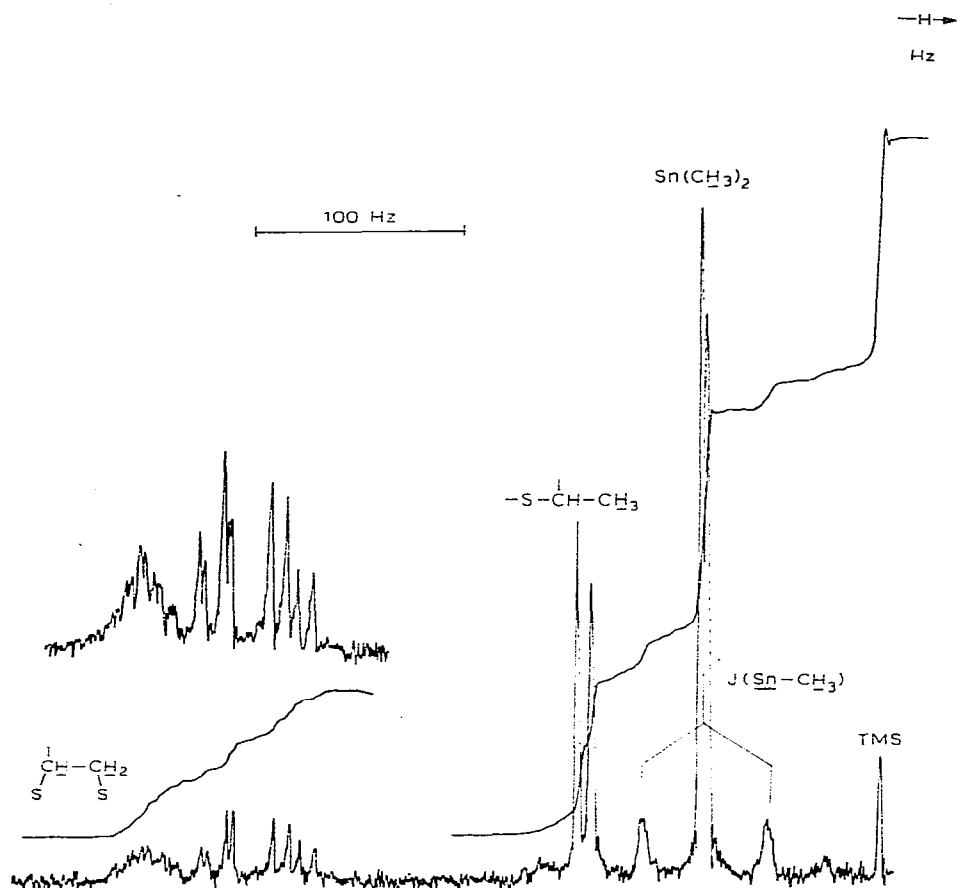


Fig. 1. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Me}_2\text{Sn} \begin{matrix} \text{S}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{S}-\text{CHCH}_3 \end{matrix}$  (solvant  $\text{CDCl}_3$ ,  $T$   $20^\circ\text{C}$ , TMS ref. int.).

position de la substitution du méthyle sur le cycle étant ici encore sans conséquence. En fait la différence entre les deux conformations *gauches* A et B réside dans la position pseudo axiale du méthyle substituant le cycle dans A et pseudo équatoriale du méthyle substituant le cycle dans B. Alors que les sig-

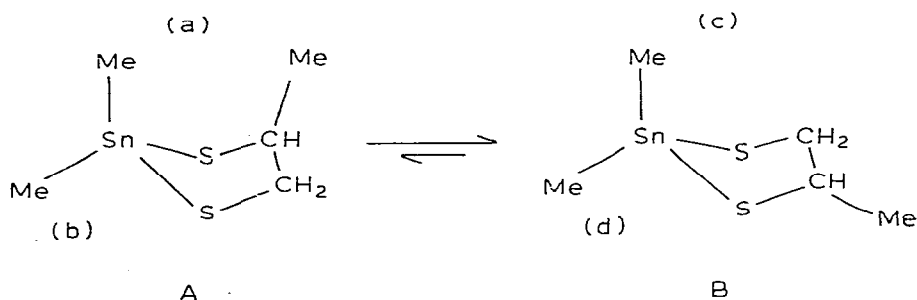


Fig. 2. Les deux conformations *gauche* de la molécule.

naux des méthyles liés à l'étain sont affectés par la conformation de la molécule, il n'apparaît aucun effet au niveau des protons  $AA'BX_3$ .

A une température inférieure ou égale à  $-45^\circ\text{C}$  (Fig. 3a) seule la conformation B est présente comme l'indiquent les deux pics fins obtenus pour chacun des méthyles liés à l'étain.

Quand la température augmente, par exemple à  $0^\circ\text{C}$ , on voit apparaître un signal plus complexe au détriment des deux pics précédemment cités, Fig. 3b, et à  $50^\circ\text{C}$  température limite supérieure d'étude dans le solvant utilisé, Fig. 3c, les deux pics correspondant à la conformation A apparaissent nettement.

La possibilité offerte par ces considérations spectroscopiques à propos du produit I, d'affirmer que le cycle est *gauche*, ne peut en fait être étendue qu'aux dérivés homologues II, III, IV. Pour V et VI, il ne nous paraît pas suffisant de procéder par analogie.

Reprenant les études faites dans notre laboratoire sur les stannacycloalcanes d'une part [4] et les travaux décrits [5] reliant la SPU des 1,3 dithiolanes du Groupe IV A et l'étude théorique de leurs propriétés conformationnelles et électroniques, nous avons comparé les six molécules décrites.

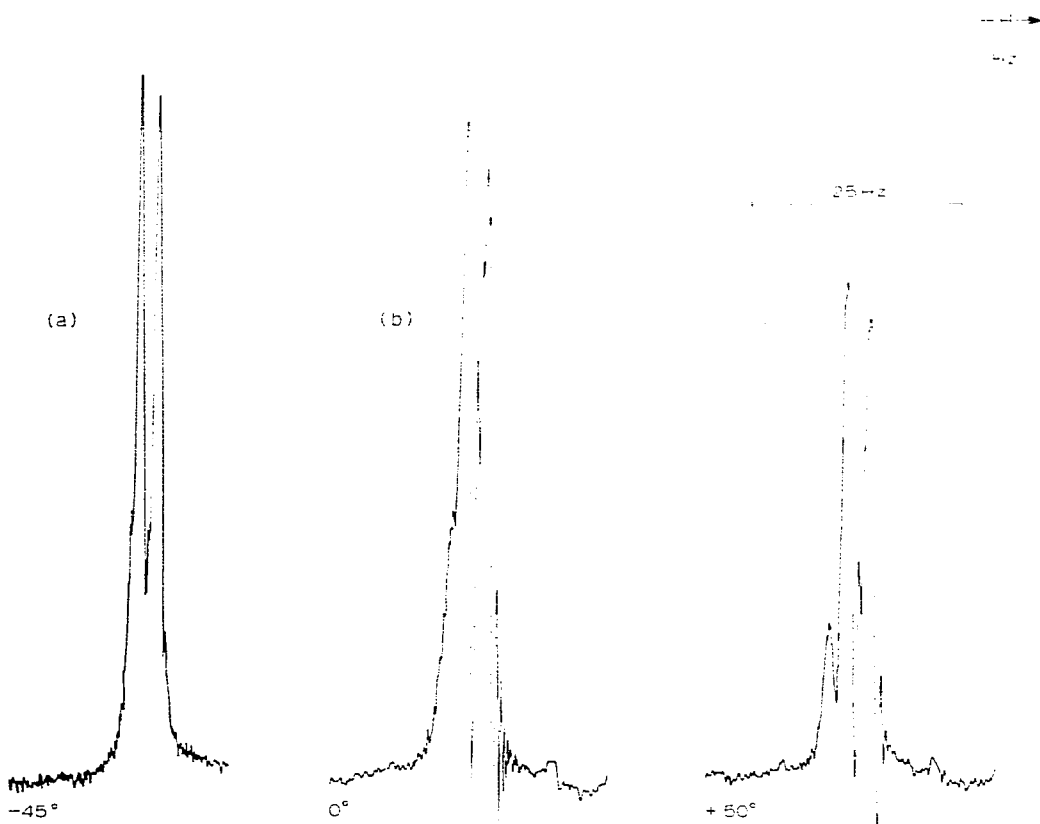


Fig. 3. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{S})_2$  (solvant  $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta$ , TMS ref. int.).

### *Spectroscopie photoélectronique ultraviolette*

Les spectres des composés étudiés que nous reproduisons Fig. 4, présentent un certain nombre de bandes communes que nous avons attribuées par analogie et pour lesquelles nous avons appliqué la nomenclature utilisée dans la réf. 5. Nous avons obtenu pour le spectre du composé V des résultats en bon accord avec ceux déjà proposés [5].

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1, et nous avons situé à titre d'exemple sur la Fig. 4, les bandes attribuées dans le cas du composé I.

Le composé I présente un spectre similaire à celui du composé V et on retrouve pour les six composés les cinq bandes à faible potentiel d'ionisation, bandes où sont impliqués les atomes de soufre. La bande de plus basse énergie

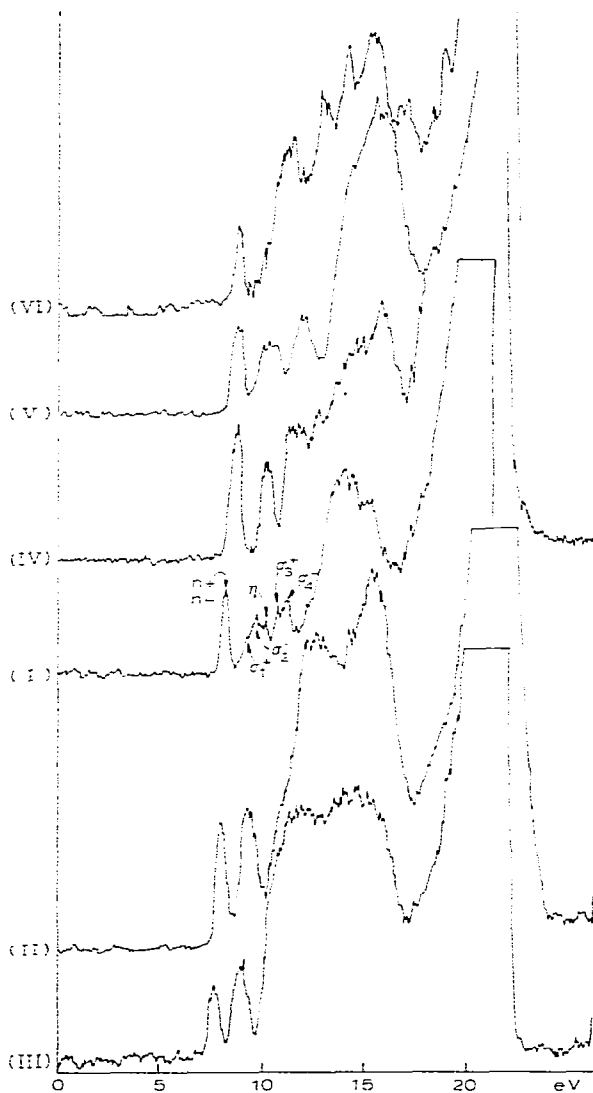


Fig. 4. Les spectres de spectroscopie photoélectronique ultraviolette des composés I—VI.

est due aux doublets du soufre. Suivent deux bandes dues aux liaisons  $\sigma$  étain-soufre, puis deux bandes dues aux liaisons  $\sigma$  soufre-carbone.

Nous avons cependant inversé l'attribution des bandes  $\sigma^-(\text{SnS})$  et  $\pi(\text{Sn} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array})$

possibilité envisagée dans l'étude antérieure [5] car nous avons effectivement remarqué que lorsqu'il n'y a pas de liaison Sn-CH<sub>3</sub>, les bandes attribuées aux orbitales  $\sigma^+(\text{Sn-S})$  et  $\sigma^-(\text{Sn-S})$  ne sont énergétiquement séparées que de 0.3 eV environ (cas des composés IV et VI).

L'étude comparative des potentiels d'ionisation relatifs aux doublets du soufre montre que les orbitales les décrivant et notées  $n^+$  pour l'orbitale liante et  $n^-$  pour l'antiliante, ont la même énergie. Ces bandes sont confondues par suite de la non planéité du cycle qui rend possible l'interaction des orbitales moléculaires  $n^+$  et  $n^-$  avec les autres orbitales de la molécule, comme l'a montré l'étude théorique effectuée en fonction de la stéréochimie [5].

Le recouvrement très marqué des deux bandes qui se produit ici comparativement aux dérivés homologues du composé V, mais où l'atome d'étain est remplacé par un atome de carbone ou de silicium, permet donc d'affirmer définitivement que le cycle à cinq chaînons comportant le motif étudié SnS<sub>2</sub>C<sub>2</sub> est *gauche*. Considérons à présent les valeurs relatives des premiers potentiels d'ionisation pour les composés I, II, III qui ne diffèrent que par l'encombrement du groupement alcoyle R et qui sont vraiment les seuls composés comparables. Il est manifeste que comme pour les stannacycloalcanes [4] lorsque l'angle extracyclique  $\text{C-Sn-C}$  grandit, l'angle intracyclique qui est ici l'angle  $\text{S-Sn-S}$  diminue. La modification de la géométrie de la molécule affecte les premiers potentiels d'ionisation de façon sensible. Il suffit de comparer les composés I et V. Ils présentent un potentiel d'ionisation des doublets du soufre différent de 550 meV pour une même substitution de l'atome d'étain R = Me. Dans ces conditions il paraît logique d'admettre que la géométrie de l'angle  $\text{S-Sn-S}$  l'emporte sur l'effet que pourrait avoir la polarité de la liaison Sn-R. Ainsi enregistre-t-on une chute des potentiels d'ionisation des doublets du soufre qui passent de 8.15 eV pour R = Me à 7.65 eV pour R = Bu. C'est lorsque R = Bu que la fermeture de l'angle extracyclique  $\text{C-Sn-C}$  est la plus difficile. L'angle  $\text{C-Sn-C}$  croissant lorsqu'on examine successivement I, II, III, l'angle  $\text{S-Sn-S}$  diminue dans le même ordre. C'est pour ce dernier composé que le cycle est relativement le plus *gauche*.

Cette corrélation s'étend plus difficilement aux dérivés stannaspiraniques IV et VI pour lesquels la décompression stérique apportée par la fermeture de l'angle  $\text{R-Sn-R}$  ne joue plus. A cet effet stérique s'ajoute la modification d'électronégativité résultant de la substitution des atomes de carbone par ceux de soufre. Cependant il semble que les premiers potentiels d'ionisation de l'ordre de 8.7 eV, donc plus élevés, traduisent que l'angle  $\text{S-Sn-S}$  est plus ouvert et le cycle moins *gauche*.

## Partie expérimentale

### (1) Enregistrement des spectres

(a) RMN <sup>1</sup>H. Les spectres de RMN <sup>1</sup>H ont été enregistrés à 100 MHz sur un spectromètre Varian XL 100 avec lock hétéronucléaire sur le noyau de

deutérium du solvant. Les solutions ont été préparées à raison de 10% en masse de produit dans le chloroforme deutéré contenant du TMS comme référence interne.

(b) SPU. Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un appareil de type ESCA 4 de marque Vacuum generators, utilisant une source à He(II). Le vide de l'analyseur était de l'ordre de  $10^{-5}$  mmHg et la température de la chambre de préparation portée à plus de 100°C. Les mesures ont été effectuées par rapport aux potentiels d'ionisation 15.759 eV et 15.937 eV de l'argon, injecté en fin de manipulation dans la chambre de préparation en quantité convenable pour que son spectre se superpose à celui du produit.

### (2) Préparation des composés étudiés

Les composés ont été préparés par la méthode décrite par Poller et Spillman [6] consistant à additionner le dialcoyldichlorostannane correspondant au sel de sodium du propanedithiol dans l'éthanol anhydre. Même pour les composés I et IV qui sont solides à la température ambiante, on obtient une huile épaisse nécessitant pour le produit IV, le passage par la formation d'un complexe avec la pyridine (F. 117°C), complexe détruit en présence d'acide sulfurique sous vide réduit et pour le produit I une lente cristallisation en aiguilles translucides. La pesée du chlorure de sodium formé permet de s'assurer du bon déroulement de la réaction.

En revanche, la méthode décrite par Abel et Brady [7] que nous avons mise en œuvre pour synthétiser le composé I est plus rapide. Elle consiste à dissoudre le diméthylidichlorostannane et le propanedithiol dans l'eau et à additionner, en agitant vigoureusement, de la soude jusqu'à ce que la solution soit alcaline au papier pH. Le solide se forme et est séparé aisément alors que le chlorure de sodium est dissout dans l'eau.

Les produits obtenus ont des températures de fusion largement inférieures à celles des homologues non méthylés sur le cycle, et nous avons dû séparer les composés diéthylés II et dibutylés III par osmométrie;

Diméthyl-2,2 méthyl-4 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentane (I): F. 46°C, détermination de la masse molaire par osmométrie;

Diéthyl-2,2 méthyl-4 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentane (II): Eb. 110°C/0.05 mmHg;

Dibutyl-2,2 méthyl-4 dithia-1,3 stanna-2 cyclopentane (III): Eb. 115°C/0.1 mmHg;

Diméthyl-2,7 tétrathia-1,4,6,9 stanna-5 spiro [4.4]nonane (IV): F. 78°C.

Les composés V et VI ont été décrits précédemment [1].

### Conclusion

L'utilisation de la spectroscopie photoélectronique appliquée aux composés incluant des atomes d'étain, atomes de taille relativement importante et par conséquent facilement déformables, nous a permis de confirmer une stéréochimie révélée par une étude en RMN  $^1\text{H}$  à basse température.

### Bibliographie

- 1 M.A. Delmas, J.C. Maire, W. Mac Farlane et Y. Richard, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 285.
- 2 M.A. Delmas, Thèse de Doctorat d'Etat no. CNRS A.O. 7419, Université de Provence, 1972.



- 3 G. Davidovics, G. Mille, M.A. Delmas et J. Chouteau, *J. Mol. Struct.*, 16 (1973) 59.
- 4 Y. Limouzin et J.C. Maire, *Adv. Chem. Ser.*, 157 (1976).
- 5 F. Bernardi, G. Distefano, A. Modelli, D. Pietropaolo et A. Ricci, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 331.
- 6 R.C. Poller et J.A. Spillman, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 958.
- 7 E.W. Abel et D.B. Brady, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1192.