

Journal of Organometallic Chemistry, 156 (1978) 341–358
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSES ORGANIQUES DES ELEMENTS DE LA COLONNE IVB

XI *. DISCUSSION DE LA STRUCTURE DES COMPOSES $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ (M = Si, Ge, Sn) A PARTIR DES SPECTRES ET DU CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

ANNETTE MARCHAND ^a, MARIE-THERESE FOREL ^b

^a *Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain et* ^b *Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge; associés au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33045 Talence Cédex (France)*

et MONIQUE RIVIERE-BAUDET

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31057 Toulouse Cédex (France)

(avec la collaboration technique de MARIE-HÉLÈNE SOULARD)

Groupe de recherches coordonné (GRECO) de la fédération des laboratoires organométalliques du sud (France)

(Reçu le 28 février 1978)

Summary

The normal modes of $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ (M = Si, Ge or Sn) compounds are discussed using infrared and Raman spectra analysis. A valence force field model has been utilized to calculate the frequencies and potential energy distribution for each molecule in different structural hypotheses.

Experimental results and calculated values are in good agreement when the dihedral angle ψ between the two MNC planes decreases from silicon (144°) to germanium (130°) to tin (120°).

The differences in the molecular geometries may be related to the basicity and to the $p_\pi \rightarrow d_\pi$ interactions of these compounds.

Résumé

Les modes normaux de vibration des composés $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ (M = Si, Ge, Sn) ont été discutés à partir de l'analyse des spectres infrarouges et Raman.

* Pour partie IX voir réf. 4 et pour partie X réf. 43.

Un champ de force de valence a été utilisé pour calculer les fréquences et les distributions d'énergie potentielle de chaque molécule pour différentes hypothèses de structure.

Résultats expérimentaux et valeurs calculées sont en bon accord quand l'angle dièdre ψ entre les deux plans MNC décroît du silicium (144°) au germanium (130°) et à l'étain (120°).

Les différences de géométrie moléculaire peuvent être corrélées à la basicité et aux interactions de type $p_\pi \rightarrow d_\pi$ de ces composés.

Introduction

L'étude physicochimique de dérivés organométalliques à liaison métal—azote a déjà fait l'objet de différentes publications [1—4]. Nous avons poursuivi ce travail en examinant les composés $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ où M = Si (I), Ge (II) ou Sn (III) afin de préciser leur structure à partir des informations que peuvent fournir les spectres et le calcul des modes normaux de vibration.

Dans une première partie, nous proposerons une attribution des spectres infrarouges et Raman des trois molécules. Nous présenterons, dans une deuxième partie, les résultats d'un calcul de vibration effectué sur la base d'un champ de forces de valence, en faisant varier la géométrie des composés. Enfin, nous tenterons de corréler les structures proposées aux basicités de ces dérivés.

I. Analyse des spectres de vibration

A. Dérivé silicié

La molécule $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ (I) a déjà été étudiée par Bürger [5]. La comparaison de nos spectres avec ceux de l'hexaméthylidisilazane [6] et du méthoxytriméthylsilane [7,8] nous a permis d'attribuer les bandes observées au-dessus de 400 cm^{-1} (Tableau 1 et Fig. 1). Nos interprétations sont en accord avec celles de Bürger [5] à l'exception de quelques points que nous discuterons ci-dessous.

La position des vibrations de torsion a pu être précisée grâce au spectre Raman enregistré à la température de l'azote liquide et à plusieurs températures intermédiaires (Fig. 2). Ainsi la raie Raman apparue à froid à 311 cm^{-1} , à laquelle correspond un doublet en infrarouge à 310 et 303 cm^{-1} , a été attribuée aux torsions des méthyles liés à l'azote en accord avec les résultats de Kress [9] pour $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

Par analogie avec $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ [8], nous avons retenu les bandes à 247 , 244 et 219 cm^{-1} respectivement pour $\delta_a(\text{SiC}_3)$, $\delta'_s(\text{SiC}_3)$ et $\delta_s(\text{SiC}_3)$ et la fréquence 340 cm^{-1} pour $r_1(\text{SiC}_3)$ alors que Bürger affecte cette dernière à la déformation $\delta(\text{CNC})$. Les vibrations $\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$ ont été situées vers 1410 cm^{-1} comme pour la diméthylamine [10] et $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_3$ [11] à la différence de Bürger qui les situe à 1290 cm^{-1} . Nous faisons correspondre à cette fréquence l'un des rockings $r_1(\text{CH}_3)\text{N}$.

Nous avons attribué à $\nu(\text{SiN})$ l'absorption située à 671 cm^{-1} car la raie Raman correspondante, très polarisée, ne peut provenir uniquement de $\nu'_s(\text{SiC}_3)$, qui est attendue peu polarisée. Bürger [5] propose pour l'élongation $\nu(\text{SiN})$ de $\text{CH}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ la bande observée à 679 cm^{-1} mais, pour la molé-

TABLEAU 1

NOMBRES D'ONDES (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DE $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$

Attributions	ν observé		ν calculé	Distribution d'énergie potentielle ($100 L_{ik}^2 F_{ii}/\lambda k$) ^c
	IR ^a	Raman ^b		
			2993.5	99 $\nu'_S\text{N}$
			2990.2	99 $\nu'_S\text{N}$
			2962.2	82 $\nu_a\text{Si}$, 18 $\nu'_S\text{Si}$
			2952.0	85 $\nu_a\text{Si}$, 14 $\nu'_S\text{Si}$
$\nu_a\text{Si}$ ^d et $\nu'_S\text{Si}$	} 2958 F	2963 mF	2961.6	99 $\nu'_S\text{Si}$
			2961.3	82 $\nu'_S\text{Si}$, 18 $\nu_a\text{Si}$
			2961.2	85 $\nu'_S\text{Si}$, 14 $\nu_a\text{Si}$
			2960.9	100 $\nu_a\text{Si}$
			2956.9	99 $\nu_a\text{N}$
$\nu_a\text{N}$ ^d	2958 F	2963 mF	2956.9	99 $\nu_a\text{N}$
			2956.9	99 $\nu_a\text{N}$
			2912.0	100 $\nu_S\text{Si}$
$\nu_S\text{Si}$	2892 mF	2902 FP	2911.7	100 $\nu_S\text{Si}$
$\nu_S\text{N}$		2902 FP	2911.6	100 $\nu_S\text{Si}$
			2898.6	100 $\nu_S\text{N}$
			2898.3	100 $\nu_S\text{N}$
$\delta'_S\text{N}$		1486 F	1483.1	73 $\delta'_S\text{N}$, 23 $r_{\parallel}\text{N}$
$\delta_a\text{N}$	1482 mf		1477.1	91 $\delta_a\text{N}$
$\delta'_a\text{N}$	1467 mf		1474.3	94 $\delta'_a\text{N}$
$\delta_S\text{N}$		1444 F	1448.1	94 $\delta_S\text{N}$
			1448.6	97 $\delta_a\text{Si}$
$\delta_a\text{Si}$	1449 m		1448.4	97 $\delta_a\text{Si}$
			1447.5	98 $\delta'_a\text{Si}$
			1409.7	75 $\delta'_S\text{Si}$, 17 $\delta_S\text{N}$
$\delta'_S\text{Si}$	1409 mf	1412 F	1405.3	95 $\delta'_S\text{Si}$
			1405.3	96 $\delta_S\text{Si}$
		1412 F	1412.1	91 $\delta_S\text{N}$
$\delta_S\text{N}$	{		1401.0	77 $\delta_S\text{N}$, 20 $\delta'_S\text{Si}$
$r_{\parallel}\text{N}$	1282 mF	1288 mfP	1287.4	46 $r_{\parallel}\text{N}$, 18 $\delta'_S\text{N}$, 12 $\delta_S\text{N}$, 10 $\nu_S(\text{CNC})$
		1263 mP	1253.9	96 $\delta_S\text{Si}$
$\delta_S\text{Si}$	1249 F		1250.9	98 $\delta_S\text{Si}$
		e 1254 mfP	1248.4	98 $\delta_S\text{Si}$
$\nu_a(\text{CNC})$ et $r_{\parallel}\text{N}$	} 1170 mF		1176.4	60 $\nu_a(\text{CNC})$, 39 $r_{\parallel}\text{N}$, 18 $\delta_S\text{N}$
$r_{\perp}\text{N}$	{ 1143 mf	1145 f	1141.4	62 $r_{\perp}\text{N}$
	1070 m	1075 mf	1071.0	92 $r_{\perp}\text{N}$
$\nu_S(\text{CNC})$ et $r_{\parallel}\text{N}$	{ 985 F	990 mfP	984.2	67 $\nu_S(\text{CNC})$, 26 $\nu(\text{SiN})$
	854 F	858 mf	981.3	70 $r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{N}$, 43 $\nu_a(\text{CNC})$
$r_{\parallel}\text{Si}$	{ 837 FF	839 mf	850.6	91 $r_{\parallel}\text{Si}$
			838.3	79 $r_{\parallel}\text{Si}$
			834.2	85 $r_{\parallel}\text{Si}$
$r_{\perp}\text{Si}$	{ 756 m		757.4	58 $r_{\perp}\text{Si}$, 24 $\nu_a(\text{SiC}_3)$
	745 m	753 mf	746.3	75 $r_{\perp}\text{Si}$, 10 $\nu_a(\text{SiC}_3)$
			721.9	91 $r_{\perp}\text{Si}$
$\nu_a(\text{SiC}_3)$	681 mf	681 F	680.9	53 $\nu_a(\text{SiC}_3)$, 41 $r_{\perp}\text{Si}$
$\nu(\text{SiN})$	671 m	675 FP	679.3	37 $\nu(\text{SiN})$, 35 $\nu'_S(\text{SiC}_3)$, 20 $\nu_S(\text{CNC})$
$\nu'_S(\text{SiC}_3)$	671 m		669.1	53 $\nu'_S(\text{SiC}_3)$, 18 $\nu(\text{SiN})$, 16 $r_{\perp}\text{Si}$
$\nu_S(\text{SiC}_3)$	582 m	589 FFP	586.6	72 $\nu_S(\text{SiC}_3)$
	522 f ^f	523 mf ^e		
$\delta(\text{CNC})$	372 f	375 mP	374.1	58 $\delta(\text{CNC})$, 12 $\gamma(\text{SiN})$
$\delta(\text{SiN})$	330 m	340 m	339.2	61 $\delta(\text{SiN})$, 28 $r_{\perp}(\text{SiC}_3)$
$t\text{N}$	310 mF	309 f	310.3	96 $t\text{N}$
$t\text{N}$	303 mF		306.4	90 $t\text{N}$
$r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$		249 m	246.7	85 $r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$, 46 $\gamma(\text{SiN})$
$\delta_a(\text{SiC}_3)$	240 m		240.5	89 $\delta_a(\text{SiC}_3)$

TABLEAU 1 (suite)

Attributions	ν observé		ν calculé	Distribution d'énergie potentielle ($100 L_{ik}^2 F_{ii}/\lambda k$) ^c
	IR ^a	Raman ^b		
$\delta'_s(\text{SiC}_3)$		230 mf	229.9	91 $\delta'_s(\text{SiC}_3)$
$\delta_s(\text{SiC}_3)$		212 mF	210.9	97 $\delta_s(\text{SiC}_3)$, 11 $\gamma(\text{SiN})$
$r_1(\text{SiC}_3)$		199 mF	195.6	59 $r_1(\text{SiC}_3)$, 24 $\delta(\text{SiN})$
			151.6	65 tSi
$\gamma(\text{SiN})$		136 f	133.1	66 $\gamma(\text{SiN})$, 33 $\delta(\text{CNC})$, 14 $\delta_s(\text{SiC}_3)$
tSi		92 f	104.9	136 tSi
			104.0	129 tSi
t(SiC ₃)		55 ff	52.1	100 t(SiC ₃)

^a Fréquences infrarouges de la molécule mise en solution. ^b Fréquences Raman de composé liquide pur. Les fréquences Raman situées au-dessous de 375 cm^{-1} sont celles du dérivé cristallisé à -180°C . ^c Seules sont indiquées les valeurs supérieures à 10. ^d Pour simplifier l'écriture, nous avons remplacé $(\text{CH}_3)\text{Si}$ par Si et $(\text{CH}_3)\text{N}$ par N. ^e Fréquences Raman ou infrarouges observées seulement à basse température. ^f Impuretés.

cule I, il n'affecte aucune bande à cette vibration. Notre interprétation est confirmée par les résultats de Buttler [10] et de Durig [11] qui placent $\nu(\text{SiN})$ à 670 cm^{-1} dans $(\text{CH}_3)_2\text{NSiH}_3$.

L'un des rockins $r_1(\text{CH}_3)\text{Na}$ a été situé à 1143 cm^{-1} ; en accord avec divers

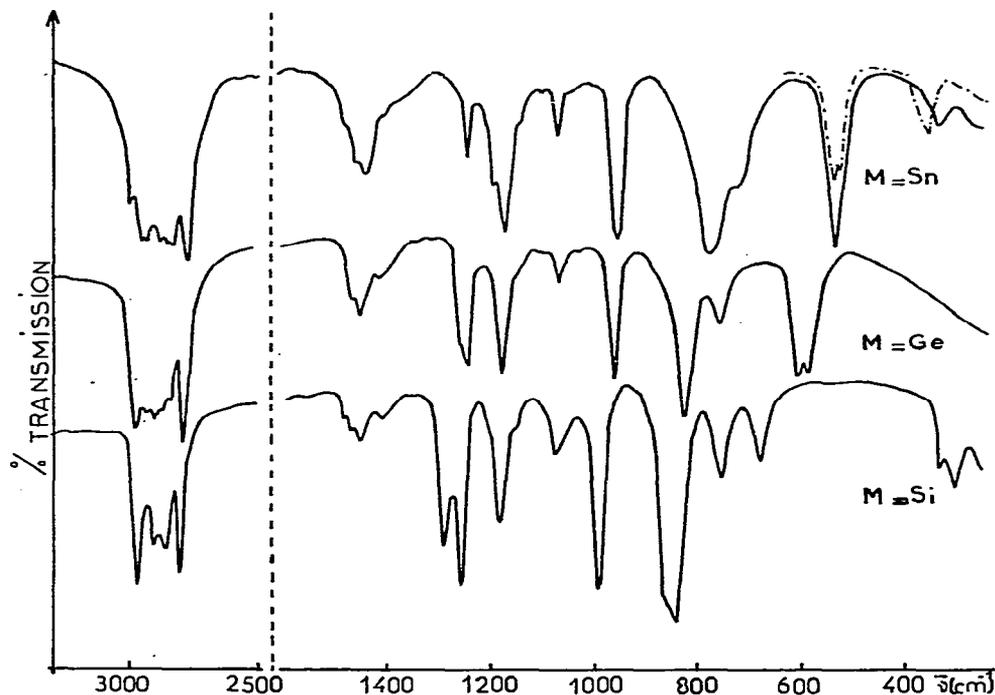


Fig. 1. Spectres infrarouges des composés $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ pour $M = \text{Si, Ge, Sn}$; - - - - spectre obtenu à -180°C pour $M = \text{Sn}$.

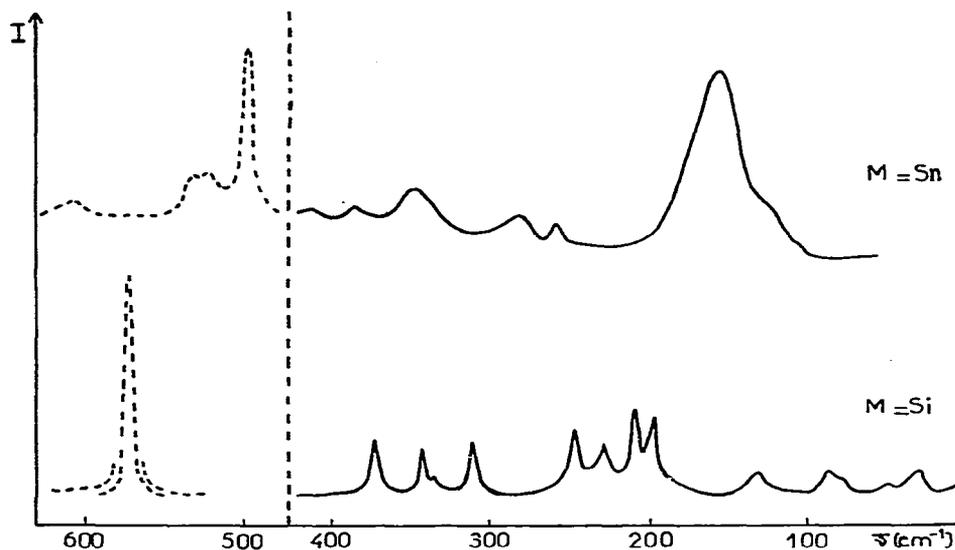


Fig. 2. Spectres Raman des composés cristallisés $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ ($M = \text{Si}, \text{Sn}$) à -180°C . I — et $I/5$ - - - - -

auteurs [5,10,11], nous proposons d'attribuer au second la bande moyenne à 1070 cm^{-1} que l'on observe dans cette région spectrale pour les autres composés $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$.

B. Dérivé germanié

Nous avons publié récemment [3] l'analyse des spectres de dérivés possédant la liaison Ge—N et en particulier celle de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}(\text{CH}_3)_2$ (II). Ce

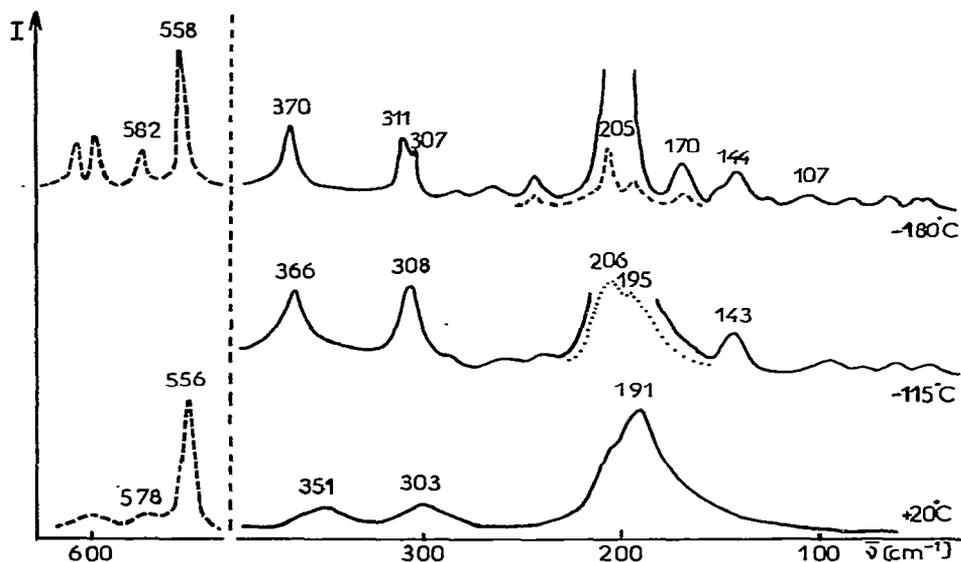


Fig. 3. Spectres Raman de $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}(\text{CH}_3)_2$ à trois températures. I —, $I/4$ - - - - - et $I/2$ ·····.

TABLEAU 2

NOMBRES D'ONDES (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DE $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}(\text{CH}_3)_2$

Attributions	ν observé		ν calculé	Distribution d'énergie potentielle ($100 L_{ik}^2 F_{ii}/\lambda_k$) ^c	
	IR ^a	Raman ^b			
			2993.4	99 $\nu'_s\text{N}$	
			2989.6	99 $\nu'_s\text{N}$	
			2961.9	87 $\nu_a\text{Ge}$, 12 $\nu'_s\text{Ge}$	
			2961.9	90 $\nu_a\text{Ge}$	
$\nu_a\text{Ge}^d$ et	} 2968 mf	2976 fP	2961.5	99 $\nu'_s\text{Ge}$	
$\nu'_s\text{Ge}$			2961.0	87 $\nu'_s\text{Ge}$, 13 $\nu_a\text{Ge}$	
			2961.0	90 $\nu'_s\text{Ge}$, 10 $\nu_a\text{Ge}$	
			2961.0	100 $\nu_a\text{Ge}$	
			2957.3	99 $\nu_a\text{N}$	
			2957.0	99 $\nu_a\text{N}$	
$\nu_a\text{N}^d$	2955 F	e 2956	2911.8	100 $\nu_s\text{Ge}$	
Comb.	2920 m	e 2926 f	2911.7	100 $\nu_s\text{Ge}$	
			2911.6	100 $\nu_s\text{Ge}$	
$\nu_s\text{Ge}$	2907 mF	2910 mFP	2882.8	100 $\nu_s\text{N}$	
			2882.5	100 $\nu'_s\text{N}$	
$\nu_s\text{N}$	2878 mF	2884 mfP	1469.0	84 $\delta'_s\text{N}$, 15 $r_{\parallel}\text{N}$	
	} 1473 f	1476 mP	1464,3	92 $\delta_a\text{N}$	
$\delta'_s\text{N}$ et			1466 mf	1462.7	94 $\delta_a\text{N}$
$\delta_a\text{N}$			1460 m	1445.8	96 $\delta'_s\text{N}$
			e 1434 mf	1444.0	97 $\delta_a\text{Ge}$
			1444.7	97 $\delta_a\text{Ge}$	
$\delta_a\text{Ge}$	1445 m	1448 f	1443.9	96 $\delta_a\text{Ge}$	
			1410.5	70 $\delta'_s\text{Ge}$, 26 $\delta_s\text{N}$	
$\delta'_s\text{Ge}$	1407 f	1409 mP	1407.3	96 $\delta'_s\text{Ge}$	
			1407.1	76 $\delta'_s\text{Ge}$, 22 $\delta_s\text{N}$	
$\delta_s\text{N}$	1407 f	1409 mP	1409.7	103 $\delta_s\text{N}$	
			1407.4	56 $\delta_s\text{N}$, 45 $\delta'_s\text{Ge}$	
$r_{\parallel}\text{N}$	1248 m		1254.1	35 $r_{\parallel}\text{N}$, 36 $\delta_s\text{Ge}$	
			1247.7	98 $\delta_s\text{Ge}$	
$\delta_s\text{Ge}$	} 1240 mF	1241 mF	1246.3	80 $\delta_s\text{Ge}$, 11 $r_{\parallel}\text{N}$	
			1234 m	1244.9	81 $\delta_s\text{Ge}$, 11 $r_{\parallel}\text{N}$
			1167 m	1166.0	75 $\nu_a(\text{CNC})$, 28 $r_{\parallel}\text{N}$
$\nu_a(\text{CNC})$ et	} 1141 mf	1136 f	1141.1	80 $r_{\perp}\text{N}$	
$r_{\parallel}\text{N}$			1060 mf	1064 f f	1063.8
	953 mF		950.1	87 $r_{\parallel}\text{N}$, 30 $\nu_a(\text{CNC})$	
$r_{\perp}\text{N}$			947.0	77 $\nu_s(\text{CNC})$, 10 $\nu(\text{GeN})$	
$\nu_s(\text{CNC})$		954 mFP	831.8	82 $r_{\parallel}\text{Ge}$, 14 $\nu_s(\text{CNC})$	
		831 mf	817.1	95 $r_{\parallel}\text{Ge}$	
$r_{\parallel}\text{Ge}$	821 FF	825 mf	816.3	95 $r_{\parallel}\text{Ge}$	
	797 f f				
	752 m		754.5	96 $r_{\perp}\text{Ge}$	
$r_{\perp}\text{Ge}$	} 746 mF		753.4	95 $r_{\perp}\text{Ge}$	
				746.7	95 $r_{\perp}\text{Ge}$
$\nu_a(\text{GeC}_3)$	606 F	606 m	607.6	94 $\nu_a(\text{GeC}_3)$	
$\nu'_s(\text{GeC}_3)$	e 600 F	599 m	604.5	57 $\nu'_s(\text{GeC}_3)$, 19 $\nu(\text{GeN})$	
$\nu(\text{GeN})$ et	} 578 mF	578 f	587.6	31 $\nu(\text{GeN})$, 46 $\nu'_s(\text{GeC}_3)$, 10 $\gamma(\text{GeN})$	
$\nu_s(\text{GeC}_3)$			555 ff	556 FFP	549.6
$\delta(\text{CNC})$	365 f	370 mf	373.0	71 $\delta(\text{CNC})$	
		311 mf	310.7	99 tN	
tN		307 f	307.2	93 tN	
		266 f	266.3	106 $\delta(\text{GeN})$, 12 $r_{\perp}(\text{GeC}_3)$	
		245 f	243.0	76 $\gamma(\text{GeN})$, 24 $r_{\parallel}(\text{GeC}_3)$, 28 $\nu(\text{GeN})$	

TABLEAU 2 (suite)

Attributions	ν observé		ν calculé	Distribution d'énergie potentielle ($100 L_{ik}^2 F_{ii}/\lambda k$) ^c
	IR ^a	Raman ^b		
$\delta'_s(\text{GeC}_3)$ et	{	205 F	207.0	85 $\delta'_s(\text{GeC}_3)$, 11 $\delta_s(\text{GeC}_3)$
$\delta_a(\text{GeC}_3)$		205 F	206.3	88 $\delta_a(\text{GeC}_3)$, 10 $r_{\perp}(\text{GeC}_3)$
$\delta_s(\text{GeC}_3)$		194 m	192.0	101 $\delta_s(\text{GeC}_3)$, 28 $\gamma(\text{GeN})$, 12 $\delta'_s(\text{GeC}_3)$
$r(\text{GeC}_3)$		170 mf	170.0	91 $r_{\perp}(\text{GeC}_3)$
		151 f	151.7	65 t_{Ge}
		144 mf	147.8	83 $r_{\parallel}(\text{GeC}_3)$
		107 f	104.9	136 t_{Ge}
		107 f	104.7	135 t_{Ge}
		~50 ff	50.4	99 $t(\text{GeC}_3)$

^a Fréquences infrarouges de la molécule mise en solution. ^b Fréquences Raman du composé liquide pur; les fréquences Raman situées au-dessous de 555 cm^{-1} sont celles du dérivé cristallisé à -180°C . ^c Seules sont indiquées les valeurs supérieures à 10. ^d Pour simplifier l'écriture, nous avons remplacé $(\text{CH}_3)\text{Ge}$ par Ge et $(\text{CH}_3)\text{N}$ par N. ^e Fréquences Raman ou infrarouges observées seulement à basse température. ^f Impuretés.

travail a été complété en enregistrant le spectre Raman du composé II à différentes températures (Fig. 3), afin d'étudier la région inférieure à 500 cm^{-1} et de préciser quelques attributions (Tableau 2).

Pour le groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$, nos résultats sont en bon accord avec ceux de Durig [12] concernant $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$. Notre suggestion [3] de placer à 2920 cm^{-1} le mode $\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$ est à rejeter car le spectra Raman ne présente à cette fréquence qu'un faible épaulement non polarisé; nous préférons retenir la bande polarisée à 2884 cm^{-1} . Cette vibration est ainsi plus proche de celle du dérivé $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$. Par analogie avec les spectres de ce dernier composé, nous avons modifié les attributions proposées précédemment [3] pour les déformations $\delta_a(\text{CH}_3)\text{Ge}$; $\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$ et $r_{\perp}(\text{CH}_3)\text{N}$. A la première correspond l'absorption à 1445 cm^{-1} , à la seconde la raie polarisée à 1409 cm^{-1} et à la troisième la bande à 1060 cm^{-1} . La faible absorption à 1380 cm^{-1} proviendrait d'une combinaison.

La bande à 797 cm^{-1} avait été affectée à l'un des balancements $r(\text{CH}_3)\text{Ge}$; comme son intensité augmente par hydrolyse, nous pensons qu'elle provient plutôt de la vibration $\nu_a(\text{GeOGe})$ du digermoxane.

Les raies Raman à 311 et 307 cm^{-1} , visibles seulement à basse température, ont été attribuées aux torsions $t(\text{CH}_3)\text{N}$ comme pour le dérivé I. Par analogie avec $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ [12], les bandes situées à 170 et 205 cm^{-1} correspondent respectivement à l'un des rockings $r(\text{GeC}_3)$ et aux déformations $\delta_a(\text{GeC}_3)$ et $\delta'_s(\text{GeC}_3)$ dont la dégénérescence n'est pas levée.

C. Dérivé stannique

A notre connaissance, la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$ (III) n'a jamais été étudiée par spectrographie de vibration.

L'attribution des vibrations du groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ de ce dérivé a été réalisée par comparaison avec les résultats concernant les composés $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ [13], $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ [14] et $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{H}_5$ [15]. Pour le groupe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, nous

TABLEAU 3

NOMBRES D'ONDES (en cm^{-1}) ET ATTRIBUTIONS DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DE $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$

Attributions	ν observé		ν calculé	Distribution d'énergie potentielle ($100 L_{ik}^2 F_{ij}/\lambda k$) ^c
	IR ^a	Raman ^b		
$\nu_a\text{Sn}^d$ et $\nu_s\text{Sn}$	2980 m	2984 f	2993.2	99 $\nu_s'\text{N}$
			2990.4	79 $\nu_s'\text{Sn}$, 20 $\nu_a\text{Sn}$
			2990.4	79 $\nu_s'\text{Sn}$, 20 $\nu_a\text{Sn}$
			2990.3	99 $\nu_a\text{Sn}$,
			2990.0	79 $\nu_a\text{Sn}$, 20 $\nu_s'\text{Sn}$
			2990.0	77 $\nu_a\text{Sn}$, 20 $\nu_s'\text{Sn}$
$\nu_s'\text{N}^d$	2930 mF	2984 f	2989.9	99 $\nu_s'\text{Sn}$
			2989.4	97 $\nu_s'\text{N}$
$\nu_a\text{N}$	2930 mF	2984 f	2929.4	99 $\nu_a\text{N}$
			2929.2	99 $\nu_a\text{N}$
$\nu_s\text{Sn}$	2910 mF	2918 FP	2917.4	100 $\nu_s\text{Sn}$
			2917.3	100 $\nu_s\text{Sn}$
$\nu_s\text{N}$	2870 F	2871 mFP	2917.3	100 $\nu_s\text{Sn}$
			2871.2	100 $\nu_s\text{N}$
$\delta_s'\text{N}$	1458 m	1474 mF	2871.1	100 $\nu_s\text{N}$
			1467.2	87 $\delta_s'\text{N}$, 14 $r_{\parallel}\text{N}$
$\delta_a\text{N}$	1458 m	1434 F	1449.4	94 $\delta_a\text{N}$
			1449.1	94 $\delta_a\text{N}$
$\delta_s'\text{N}$	1435 m	1409 m	1443.2	97 $\delta_s'\text{N}$
			1407.2	95 $\delta_s'\text{Sn}$
$\delta_s'\text{Sn}$	1435 m	1409 m	1405.2	97 $\delta_s'\text{Sn}$
			1405.2	97 $\delta_s'\text{Sn}$
$\delta_a\text{Sn}$	1435 m	1409 m	1435.5	97 $\delta_a\text{Sn}$
			1435.4	97 $\delta_a\text{Sn}$
$\delta_s\text{N}$	1238 m	1409 m	1434.9	98 $\delta_a\text{Sn}$
			1410.2	104 $\delta_s\text{N}$
$r_{\parallel}\text{N}$	1238 m	1409 m	1406.4	106 $\delta_s\text{N}$
			1237.9	61 $r_{\parallel}\text{N}$, 11 $\delta_s'\text{N}$
$\delta_s\text{Sn}$	1190 mF	1189 mF	1198 FP	98 $\delta_s\text{Sn}$
			1199.4	98 $\delta_s\text{Sn}$
$\nu_a(\text{CNC})$ et $r_{\parallel}\text{N}$	1162 F	1189 mF	1197.6	99 $\delta_s\text{Sn}$
			1197.5	99 $\delta_s\text{Sn}$
$r_{\perp}\text{N}$	1130 f	1135 ff	1165.7	71 $\nu_a(\text{CNC})$, 26 $r_{\parallel}\text{N}$
			1058 m	1131.8
$r_{\parallel}\text{N}$ et $\nu_a(\text{CNC})$	1058 m	1058 e	1055.0	89 $r_{\perp}\text{N}$
			950 F	946.0
$\nu_s(\text{CNC})$	950 F	914 f	918.0	86 $\nu_s(\text{CNC})$
			791 mF	793.3
$r_{\parallel}\text{Sn}$	791 mF	762 F	768.3	96 $r_{\parallel}\text{Sn}$
			762 F	768.1
$r_{\perp}\text{Sn}$	705 m	705 m	709.8	96 $r_{\perp}\text{Sn}$
			708.5	96 $r_{\perp}\text{Sn}$
$\nu(\text{SnN})$	529 F	618 f ^e	705.1	96 $r_{\perp}\text{Sn}$
			520 f ^e	610.8
$\nu_s'(\text{SnC}_3)$	529 F	541 f	535.4	98 $\nu_s'(\text{SnC}_3)$
			520 f ^e	533.3
$\nu_s(\text{SnC}_3)$	400 e, f	509 FFP	504.7	91 $\nu_s(\text{SnC}_3)$
			410 e, f	389.4
$\delta(\text{CNC})$	400 e, f	388 f	324.0	99 tN
			324 mf ^g	320.8
tN	320 mf ^g	324 mf ^g	279 f	105 $\delta(\text{SnN})$
			279 f	278.1
$\delta(\text{SnN})$	259 ff ^e	261 f	248.6	
			259 ff ^e	

TABLEAU 3 (suite)

Attributions	ν observé		ν calculé	Distribution d'énergie potentielle ($100 L_{ik}^2 F_{ii}/\lambda k$) ^c
	IR ^a	Raman ^b		
$\delta'_s(\text{SnC}_3)$		158 F	156.7	68 $\delta'_s(\text{SnC}_3)$, 28 $\delta_s(\text{SnC}_3)$
$\delta_a(\text{SnC}_3)$		158 F	156.0	91 $\delta_a(\text{SnC}_3)$
$t\text{Sn}$		148 F	151.6	65 $t\text{Sn}$
$\delta_s(\text{SnC}_3)$		148 F	146.3	89 $\delta_s(\text{SnC}_3)$, 29 $\delta'_s(\text{SnC}_3)$, 22 $\gamma(\text{SnN})$
$r_{ }(\text{SnC}_3)$		126 f	130.6	80 $r_{ }(\text{SnC}_3)$
$r_{\perp}(\text{SnC}_3)$		126 f	124.4	102 $r_{\perp}(\text{SnC}_3)$
$t\text{Sn}$		109 ff	104.6	133 $t\text{Sn}$
$t(\text{SnC}_3)$			104.5	133 $t\text{Sn}$
			48.1	99 $t(\text{SnC}_3)$

^a Fréquences infrarouges de la molécule mise en solution. ^b Fréquences Raman du composé liquide pur. Les fréquences Raman situées au-dessous de 300 cm^{-1} sont celles du dérivé cristallisé à -180°C . ^c Seules sont indiquées les valeurs supérieures à 10. ^d Pour simplifier l'écriture, nous avons remplacé $(\text{CH}_3)\text{Sn}$ par Sn et $(\text{CH}_3)\text{N}$ par N . ^e Fréquences Raman ou infrarouges observées seulement à basse température. ^f Impuretés. ^g L'absorption infrarouge à 320 cm^{-1} se déplace à 345 cm^{-1} à la température de l'azote liquide et la raie Raman à 324 cm^{-1} passe à 349 cm^{-1} .

avons utilisé l'analyse que nous avons effectuée pour $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$ (IV) [1].

Les fréquences des bandes observées et leurs attributions sont groupées dans le Tableau 3. Le spectre Raman et le spectre infrarouge au-dessous de 600 cm^{-1} , enregistrés à la température de l'azote liquide, sont présentés dans les Fig. 1 et 2.

Nous avons modifié l'attribution de $\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$ proposée dans l'étude du dérivé IV puisque cette vibration se situe généralement au-dessus de 1400 cm^{-1} dans les amines carbonées [9,10]. La position des rockings $r_{\perp}(\text{CH}_3)\text{N}$ (1130 et 1058 cm^{-1}) se trouve nettement abaissée par rapport à celle du composé IV (1151 et 1094 cm^{-1}). Les attributions proposées ici sont analogues à celles des isologues silicié et germanié et compatibles avec les diminutions de masse et d'électronégativité.

L'élongation $\nu(\text{SnN})$ avait été située à 599 cm^{-1} dans IV. Nous lui faisons correspondre pour III la fréquence Raman 618 cm^{-1} observée seulement à -180°C , car il n'existe aucune autre bande dans ce domaine de fréquences; sa faible intensité pose un problème.

La bande à 388 cm^{-1} , visible pour le dérivé cristallisé, a été affectée à $\delta(\text{CNC})$. La déformation $\delta(\text{SnN})$ se trouve à 279 cm^{-1} comme pour IV. Les torsions $t(\text{CH}_3)\text{N}$ avaient été placées à 244 cm^{-1} dans ce composé. Nous retenons plutôt la bande à 320 cm^{-1} pour ce mode par analogie avec I et II, et parce que sa fréquence monte de 25 cm^{-1} quand on passe à -180°C .

D. Comparaison des spectres des trois dérivés

Pour le groupe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, les fréquences des vibrations de valence, de déformation et de balancement des méthyles diminuent du silicium à l'étain tout en restant proches de celles de la triméthylamine [9,25] ou de la diméthylamine [10,26]. Toutefois, la position de $\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$ (2898 cm^{-1} dans I) est nettement éloignée de la valeur 2780 cm^{-1} de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ [10]. Cette différence s'explique

par l'existence d'une résonance de Fermi, souvent mise en évidence dans les méthylamines [10,27], entre $\nu_s(\text{CH}_3)$ et l'une des harmoniques $2\delta(\text{CH}_3)$. Le calcul ne pouvant pas rendre compte de cette résonance, la valeur utilisée, 2898 cm^{-1} , est arbitraire.

Les vibrations de torsion $t(\text{CH}_3)\text{N}$ sont situées, dans le dérivé stannique, à une fréquence supérieure à celle des dérivés I et II, ce qui pourrait s'expliquer par la taille importante de l'atome d'étain ($r(\text{Sn}) 1.62 \text{ \AA}$ alors que $r(\text{Si}) 1.32 \text{ \AA}$ et $r(\text{Ge}) 1.37 \text{ \AA}$).

Les fréquences $\nu(\text{CN})$ s'abaissent du silicium à l'étain alors que celles des déformations $\gamma(\text{MN})$ et des valences $\nu(\text{CH}_3)\text{M}$ s'élèvent avec la masse de l'atome M.

Dans les mêmes conditions, les nombres d'onde des déformations $\delta(\text{CH}_3)\text{M}$, $r(\text{CH}_3)\text{M}$ et $t(\text{CH}_3)\text{M}$ ainsi que ceux des modes attribués au groupe MC_3 diminuent.

Les fréquences des vibrations $\nu(\text{MN})$ et $\delta(\text{CNC})$ subissent une décroissance du silicium au germanium puis une augmentation en passant à l'étain.

II. Recherche des champs de forces

A. Structure

En l'absence de données relatives à la géométrie de $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$, nous avons utilisé les résultats de diffraction électronique obtenus par Glidewell [16] pour la *N*-diméthylsilylamine.

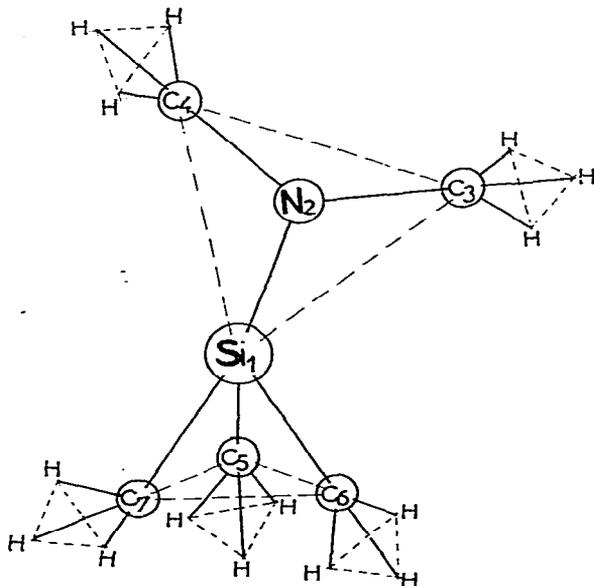


Fig. 4. Représentation de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$. Les paramètres géométriques des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ sont les suivants (les distances interatomiques sont exprimées en \AA):

M	M-N	M-C	N-C	ψ
Si	1.715 [16]	1.88 [8]	1.462 [16]	144°
Ge	1.83 [18]	1.95 [19]	1.47 [20]	130°
Sn	2.10 [20]	2.18 [21]	1.47 [20]	120°

$d(\text{C-H}) = 1.09 \text{ \AA}$ [1] et angle $\text{CNC} = 111^\circ$ [16]

Dans cette molécule, qui n'est pas plane, à l'inverse de $F_3SiN(CH_3)_2$ et de $Cl_3SiN(CH_3)_2$ [17], l'azote est sp^3 ; les valeurs des angles sont les suivants: $SiNC = 120^\circ$, $CNC = 111^\circ$ et l'angle dièdre ψ , défini par les plans $SiNC_3$ et $SiNC_4$, est égal à 144° (Fig. 4).

Nous avons effectué les premiers calculs en admettant que les groupes $-MN(CH_3)_2$ avaient la même structure que dans le composé $H_3SiN(CH_3)_2$ [16]. Puis nous avons fait varier uniquement l'angle dièdre ψ afin de nous rendre compte de son influence sur les fréquences et les modes de vibration.

Nous avons considéré que le groupe $-(CH_3)_3$ était tétraédrique comme dans $(CH_3)_3SiOCH_3$ et que le squelette $MN \begin{matrix} \text{C(3)} \\ \text{C(4)} \end{matrix}$ admettait un plan de symétrie contenant les atomes M, N, C(5) et la bissectrice de l'angle C(3)NC(4) (Fig. 4). Le carbone C(5) se trouve du côté opposé à l'azote par rapport au plan C(3)MC(4). L'un des hydrogènes lié à C(3) est dans le plan C(3)NC(4) du même côté que C(4) par rapport à la liaison C(3)N. Pour chaque carbone lié au métal M les liaisons CH éclipsent les trois autres liaisons de l'atome M.

Dans le cas du dérivé silicié, nous avons conservé pour le groupe $-Si(CH_3)_3$ les distances interatomiques utilisées au cours de l'étude de $(CH_3)_3SiOCH_3$ [8] et nous avons adopté pour le groupe $-SiN(CH_3)_2$ les données de Glidewell [16] concernant $H_3SiN(CH_3)_2$.

Les paramètres géométriques employés pour les trois molécules sont indiqués sur la Fig. 4.

B. Coordonnées

Le problème a été mis en équation à partir d'un champ de forces de valence selon la méthode décrite par Wilson et al. [22].

Dans la recherche du champ de forces approché, nous nous sommes efforcés d'obtenir des distributions d'énergie potentielle en accord avec l'attribution suggérée par l'analyse des spectres.

Comme celle-ci a été faite sur la base des vibrations de groupe, nous avons choisi pour les motifs MC_3 et CH_3 les combinaisons linéaires des coordonnées internes utilisées pour $(CH_3)_3SiOCH_3$ [8] et pour $C_3SnN(CH_3)_2$ [1]. Les coordonnées internes des torsions sont les moyennes de tous les angles dièdres mis en jeu.

C. Champ de forces

Pour établir le champ de force du groupe $(CH_3)_3Si-$, nous avons transféré les constantes de force principales et les dix constantes d'interaction obtenues lors du calcul de $(CH_3)_3SiOCH_3$ et des molécules deutériées correspondantes [8]. Les constantes de force de $(CH_3)_3Ge-$ proviennent de l'étude de $(CH_3)_3GeCl$ [12]. En l'absence de données sur $(CH_3)_3Sn-$, nous avons utilisé pour le composé III, les valeurs du dérivé germanié, le remplacement du germanium par l'étain n'apportant que peu de perturbations.

Pour le motif $MN(CH_3)_2$ nous sommes partis des résultats de Bürger [5] concernant les molécules $M[N(CH_3)_4]$ ($M = Si, Ge, \text{ et } Sn$): $F(\nu(MN))$ 2.65 mdyn \AA^{-1} et $F(\nu(CN))$ 4.513 mdyn \AA^{-1} . Les valeurs relative au groupe $(CH_3)_2N-$ ont été supposées analogues à celles des éthers diméthyliques [23]. Les constantes de force $F(\delta(MN))$, $F(\gamma(MN))$ et $F(\delta(CNC))$ proviennent du calcul effectué sur le modèle $C_3SnN(CH_3)_2$ [1].

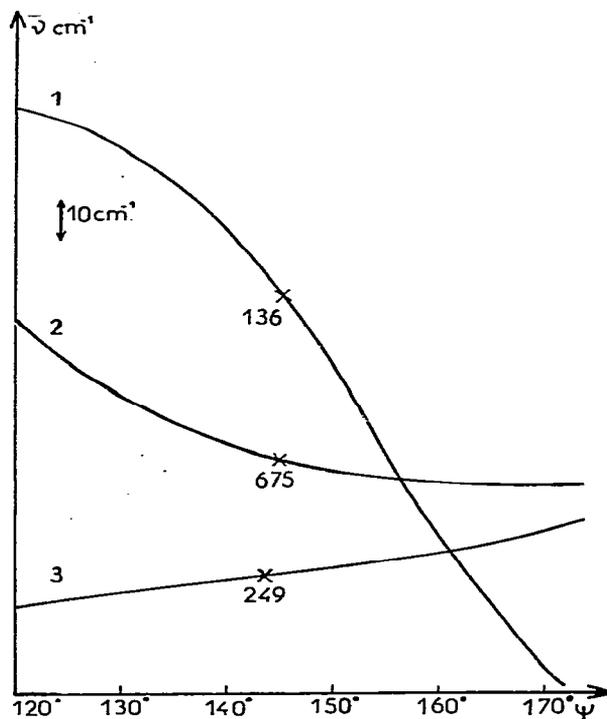


Fig. 5. Variations de quelques fréquences de vibration en fonction de l'angle dièdre ψ pour $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$: 1, $\gamma(\text{SiN})$; 2, $\nu(\text{SiN})$; 3, $r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$.

Pour faire coïncider fréquences expérimentales et calculées, il a été nécessaire d'introduire les constantes d'interaction $f(\gamma(\text{MN}) - \delta_s(\text{MC}_3))$, $f(\gamma(\text{MN}) - \delta'_s(\text{MC}_3))$, $f(\gamma(\text{MN}) - r_{\parallel}(\text{MC}_3))$ et $f(\delta(\text{MN}) - r_{\perp}(\text{MC}_3))$. L'accord obtenu est alors satisfaisant à l'exception des fréquences attribuées à $\nu(\text{MN})$.

Nous avons vérifié qu'un changement dans la position relative des méthyles ne modifie pas les fréquences des modes normaux. Le seul paramètre géométrique ayant une grande influence sur les valeurs des fréquences est l'angle ψ . La comparaison des calculs effectués en faisant varier cet angle et en conservant le même champ de forces montre que les modes mettant plus particulièrement en jeu les coordonnées $\nu_a(\text{CNC})$, $\nu_s(\text{CNC})$, $r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{N}$, $r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{M}$, $r_{\perp}(\text{CH}_3)\text{N}$, $\nu(\text{MN})$, $\delta(\text{MN})$, $\gamma(\text{MN})$, $\delta(\text{CNC})$, $\nu_s(\text{MC}_3)$ et $r_{\perp}(\text{MC}_3)$ subissent des variations importantes en fonction de la géométrie.

Dérivé silicié. La Fig. 5 représente l'évolution des trois fréquences du dérivé silicié les plus sensibles à la valeur de l'angle ψ .

La fréquence du mode attribué à $\gamma(\text{SiN})$ est la plus affectée par le changement de structure, puisqu'elle varie de 193 à 36 cm^{-1} quand ψ augmente de 120° à 170° . A la valeur expérimentale 136 cm^{-1} correspond sur la courbe un angle ψ de 145° . La variation des autres vibrations telles que $\nu(\text{SiN})$, $\delta(\text{SiN})$, $\delta(\text{CNC})$, $r_{\parallel}(\text{SiC}_3)$ conduit à la même solution. Le dérivé silicié a donc une structure analogue à celle déterminée par diffraction électronique pour $\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$.

Dérivé germanié. Nous avons d'abord supposé que le composé germanié avait la même géométrie que le dérivé silicié. Dans cette hypothèse, les fréquences observées et calculées ne sont pas compatibles même quand on modifie sensiblement certaines constantes de forces principales ou d'interaction. En particulier, la vibration $r_{\parallel}(\text{GeC}_3)$, calculée à 120 cm^{-1} ne peut atteindre la valeur expérimentale 144 cm^{-1} que si la constante de force $F(r_{\parallel}(\text{GeC}_3))$ est très élevée, ce qui n'est pas raisonnable.

Nous avons donc effectué plusieurs calculs en faisant varier l'angle dièdre ψ entre 144° et 120° tout en conservant le même champ de forces.

L'évolution des fréquences des vibrations telles que $r_{\parallel}(\text{GeC}_3)$, $\gamma(\text{GeN})$, $\delta(\text{CNC})$ en fonction de l'angle ψ montre que ce dièdre doit être proche de 130° . Dans ces conditions, on obtient un accord satisfaisant entre fréquences expérimentales et calculées pour l'ensemble du spectre.

Le mode attribué à la vibration de valence $\nu(\text{GeN})$ ne contient cependant que 31% de cette élongation et sa fréquence est un peu trop élevée (2%) par rapport à la valeur expérimentale (578 cm^{-1}). Le seul moyen d'augmenter dans ce mode la participation de $\nu(\text{GeN})$ est de faire croître beaucoup $f(\nu(\text{GeN}))$ ce qui paraît inacceptable.

Nous avons calculé le spectre de vibration de la molécule $(\text{CD}_3)_3\text{GeN}(\text{CH}_3)_2$ et comparé les abaissments de fréquence dus à la deutériation à ceux qui avaient été observés par Watari [24] pour les composés $(\text{CH}_3)_3\text{GeCN}$ et $(\text{CD}_3)_3\text{GeCN}$. L'influence de la deutériation est la même pour les deux groupes de molécules ce qui montre la validité du champ de forces adopté pour $(\text{CH}_3)_3\text{Ge-}$.

Dérivé stannique. Le transfert du champ de forces du dérivé germanié au composé stannique ne conduit pas à une solution satisfaisante quand $\psi = 130^\circ$. Par contre, le Tableau 3 montre que fréquences expérimentales et calculées se correspondent bien quand l'angle ψ est égal à 120° .

Un meilleur accord pourrait être obtenu pour $\gamma(\text{SnN})$, $r_{\parallel}(\text{SnC}_3)$ et $\nu(\text{SnN})$ en annulant la constante d'interaction $f(\gamma(\text{MN}) - r_{\parallel}(\text{MC}_3))$ mais celle-ci est égale à 0.33 pour la molécule siliciée et à 0.30 m dyn Å rad^{-2} pour la molécule germaniée. Il aurait été également possible de diminuer beaucoup $f(\nu(\text{SnN}) - r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{Sn})$, ce qui ne paraît pas pouvoir être justifié et aurait eu pour effet de situer $\nu(\text{SnN})$ à une fréquence supérieure à celle observée, 618 cm^{-1} . Nous avons finalement augmenté l'interaction $f(\nu(\text{SnN}) - \nu_s(\text{CNC}))$ jusqu'à 0.09 m dyn rad^{-1} ; sa valeur est alors nettement plus grande que celle des dérivés silicié et germanié (Tableau 4).

Comme le montre la Fig. 5, si l'on veut rendre compte de la fréquence expérimentale de $\gamma(\text{SnN})$ (261 cm^{-1}), il faudrait que l'angle ψ soit inférieur à 120° . Or pour $\psi = 120^\circ$, l'angle SnNC n'est que de $107^\circ 89$ et il paraît difficile de lui donner une plus faible valeur. Pour avoir $\psi < 120^\circ$, il faudrait diminuer l'angle CNC ce que rien ne permet de justifier et ce qui empêcherait toute comparaison avec les autres molécules.

En conclusion, à partir des valeurs de $\psi = 144^\circ$ (Si), 130° (Ge) et 120° (Sn) et en modifiant de façon discrète quelques constantes de force, il est possible de faire coïncider fréquences calculées et expérimentales à 0.4% près à l'exception des quelques modes discutés ci-dessus pour lesquels la précision est voisine de 3%.

TABLEAU 4

CONSTANTES DE FORCE PRINCIPALES F ET D'INTERACTION f DES MOLECULES $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)$
($M = \text{Si, Ge, Sn}$)

CH_s = liaison CH située dans le plan CMC ou CNC; CH_a = liaison CH située hors du plan CMC ou CNC; Me = CH_3 . Les constantes de force des liaisons sont exprimées en mdyn \AA^{-1} , celles des angles en mdyn \AA rad^{-2} , celles des liaisons-angles en mdyn rad^{-1}

Constantes de force principales F	Si	Ge	Sn	Constantes de force d'interaction f	Si	Ge	Sn
$\nu(\text{CH}_s)\text{M}$	4.739	4.739	4.808	$\nu(\text{CH})\text{M} - \nu(\text{CH})\text{M}$	0.073	0.073	0.050
$\nu(\text{CH}_a)\text{M}$	4.739	4.739	4.808	$\nu(\text{MC}) - \nu(\text{MC})$	0.150	0.050	0.050
$\delta_a(\text{Me})\text{M}$	0.540	0.536	0.530	$r_{\parallel}(\text{Me})\text{M} - \nu(\text{MN})$	-0.171	-0.171	-0.171
$\delta'_s(\text{Me})\text{M}$	0.503	0.505	0.505	$r_{\parallel}(\text{Me})\text{M} - \nu(\text{MC}_3)$	0.069	0.069	0.069
$\delta_s(\text{Me})\text{M}$	0.449	0.447	0.415	$r_{\parallel}(\text{Me})\text{M} - \nu(\text{CNC})$	0.000	0.007	0.007
$r_{\parallel}(\text{Me})\text{M}$	0.472	0.465	0.417	$r_{\parallel}(\text{Me})\text{M} - r_{\parallel}(\text{Me})\text{M}$	0.010	0.008	0.007
$r_{\perp}(\text{Me})\text{M}$	0.353	0.383	0.346	$r_{\perp}(\text{Me})\text{M} - r_{\perp}(\text{Me})\text{M}$	0.001	0.001	0.001
$t(\text{Me})\text{M}$	0.028	0.028	0.028	$t(\text{Me})\text{M} - t(\text{Me})\text{M}$	0.007	0.007	0.007
$\nu(\text{MC}_s)$	2.500	2.500	2.274	$\nu_s(\text{MC}_3) - \nu(\text{MN})$	0.550	0.450	0.450
$\nu(\text{MC}_a)$	2.706	2.690	2.274	$\nu'_s(\text{MC}_3) - \nu(\text{MN})$	-0.035	-0.045	-0.045
$\delta_a(\text{MC}_3)$	0.678	0.560	0.400	$\nu_s(\text{MC}_3) - \delta_s(\text{MC}_3)$	0.115	0.115	0.115
$\delta'_s(\text{MC}_3)$	0.597	0.560	0.400	$\nu(\text{CH})\text{N} - \nu(\text{CH})\text{N}$	0.047	0.038	0.031
$\delta_s(\text{MC}_3)$	0.610	0.610	0.481	$\nu(\text{MN}) - \nu_s(\text{CNC})$	0.050	0.050	0.090
$r_{\parallel}(\text{MC}_3)$	0.760	0.543	0.530	$\delta'_s(\text{Me})\text{N} - \nu(\text{CNC})$	-0.430	-0.360	-0.280
$r_{\perp}(\text{MC}_3)$	0.930	0.692	0.480	$r_{\parallel}(\text{Me})\text{N} - \nu(\text{CNC})$	-0.020	-0.030	-0.030
$t(\text{MC}_3)$	0.065	0.065	0.065	$r_{\perp}(\text{Me})\text{N} - \delta_a(\text{Me})\text{N}$	-0.023	-0.023	-0.023
$\nu(\text{CH}_s)\text{N}$	4.850	4.839	4.878	$r_{\parallel}(\text{Me})\text{N} - r_{\parallel}(\text{Me})\text{N}$	0.135	0.135	0.135
$\nu(\text{CH}_a)\text{N}$	4.692	4.678	4.587	$r_{\perp}(\text{Me})\text{N} - r_{\perp}(\text{Me})\text{N}$	0	-0.003	-0.016
$\delta_a(\text{Me})\text{N}$	0.554	0.545	0.535	$\delta(\text{CNC}) - \nu_s(\text{CNC})$	0.450	0.450	0.450
$\delta'_s(\text{Me})\text{N}$	0.540	0.540	0.540	$\delta(\text{CNC}) - \nu(\text{MN})$	-0.400	-0.400	-0.400
$\delta_s(\text{Me})\text{N}$	0.623	0.622	0.609	$\delta_s(\text{Me})\text{N} - r_{\parallel}(\text{Me})\text{N}$	-0.034	-0.034	-0.034
$r_{\parallel}(\text{Me})\text{N}$	0.847	0.778	0.769	$\nu(\text{MC}_3) - r_{\perp}(\text{Me})\text{M}$	0.076	0.076	0.076
$r_{\perp}(\text{Me})\text{N}$	0.763	0.749	0.720	$\nu(\text{MC}_3) - \delta_s(\text{Me})\text{M}$	-0.097	-0.097	-0.097
$t(\text{Me})\text{N}$	0.176	0.176	0.193	$\delta_s(\text{MC}_3) - \nu(\text{MN})$	-0.001	-0.001	-0.001
$\nu(\text{CN})$	4.445	4.487	4.427	$\delta_s(\text{MC}_3) - \gamma(\text{MN})$	-0.300	-0.300	-0.300
$\delta(\text{CNC})$	0.800	0.943	1.014	$\delta'_s(\text{MC}_3) - r_{\parallel}(\text{MC}_3)$	-0.010	-0.010	-0.010
$\nu(\text{MN})$	4.000	3.000	2.850	$\delta'_s(\text{MC}_3) - \gamma(\text{MN})$	-0.100	-0.100	-0.100
$\delta(\text{MN})$	0.830	0.831	1.140	$r_{\parallel}(\text{MC}_3) - \gamma(\text{MN})$	0.330	0.300	0.100
$\gamma(\text{MN})$	0.900	1.254	1.304	$r_{\perp}(\text{MC}_3) - \delta(\text{MN})$	-0.150	-0.300	-0.300
				$\nu(\text{CN}) - \nu(\text{CN})$	0.178	0.157	0.138

III. Discussion

A. Analyse des modes normaux

Le calcul de vibration confirme les attributions proposées à partir de l'analyse des spectres. Il permet en outre de situer quelques modes qui n'avaient pu être attribués.

Les résultats du calcul peuvent expliquer l'évolution irrégulière des fréquences des modes $\nu(\text{MN})$, $\delta(\text{MN})$ et $\delta(\text{CNC})$ quand on passe du silicium à l'étain. En effet, le couplage entre $\nu(\text{MN})$ et $\nu'_s(\text{MC}_3)$ d'une part, $\delta(\text{MN})$ et $r_{\perp}(\text{MC}_3)$ d'autre part, observé pour les composés silicié et germanié, n'existe pas

pour le dérivé stannique. Par ailleurs, la vibration $\delta(\text{CNC})$ est pure dans II et III alors qu'elle est couplée avec $\gamma(\text{SiN})$ dans I (Tableaux 1—3).

B. Discussion des champs de forces

Nous avons comparé dans le Tableau 4 les champs de forces de valence des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

Quand on passe du silicium à l'étain on note une décroissance régulière des constantes de force principales relatives aux coordonnées $\nu(\text{CH}_a)\text{N}$, $\delta_a(\text{CH}_3)\text{N}$, $\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$, $r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{N}$, $r_{\perp}(\text{CH}_3)\text{N}$, $\delta_a(\text{CH}_3)\text{M}$, $\delta_s(\text{CH}_3)\text{M}$, $r_{\parallel}(\text{CH}_3)\text{M}$, et à tous les modes attribués au groupe MC_3 . Il en est de même des interactions $f(\nu(\text{CH}) - \nu(\text{CH}))$, $f(\nu(\text{CN}) - \nu(\text{CN}))$, $f(\delta'_s(\text{CH}_3)\text{N} - \nu(\text{CNC}))$ et $f(\gamma(\text{MN}) - r_{\parallel}(\text{MC}_3))$.

Par ailleurs, on remarque une nette diminution de $F(\nu(\text{MN}))$: 4.00 (Si), 3.00 (Ge), et 2.85 m dyn \AA^{-1} (Sn) dans le même sens que les constantes de force de Bürger [5] pour $\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$: 3.618 (Si), 3.391 (Ge) et 3.11 m dyn \AA^{-1} (Sn). Cette décroissance est également à rapprocher de celle des constantes de force de Siebert *: 3.27 (Si), 3.15 (Ge) et 2.52 m dyn \AA^{-1} (Sn).

Si l'on retient dans le cas du germanium la valeur de 3.2 m dyn \AA^{-1} pour $F(\nu(\text{GeN}))$ au lieu de 3.0, les constantes de force proposées seront toutes supérieures à celles de Siebert, mais la fréquence $\nu(\text{GeN})$ calculée se trouve alors à une fréquence un peu trop élevée par rapport à la valeur expérimentale.

La constante $F(\delta_s(\text{CH}_3)\text{N})$ est nettement plus faible que celle calculée pour $F(\delta_s(\text{CH}_3)\text{O})$ dans $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (0.682 m dyn \AA^{-1}) ce qui est en accord avec la différence d'électronégativité des atomes d'oxygène (3.5) et d'azote (3.0) [23].

Quelques constantes d'interaction sont particulièrement affectées par le changement d'élément M. Ainsi la constante $f(\nu(\text{MN}) - \nu_s(\text{MC}_3))$, nulle dans $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ [8], est égale pour l'amine siliciée, à 0.55 m dyn \AA^{-1} , valeur supérieure à celle des composés II et III.

C. Discussion de la structure

Les différences de géométrie moléculaire obtenues pour les trois composés sont cohérentes avec les basicités.

En effet, nous avons mesuré, par spectroscopie infrarouge, la basicité relative de l'azote vis-à-vis du pyrrole et du deutériochloroforme dans diverses amines germaniées [2].

Nous nous limiterons aux résultats obtenus avec CDCl_3 car ce solvant ne réagit pas sur la liaison Ge—N et a été utilisé par d'autres auteurs ce qui permet une comparaison.

Pour $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}(\text{CH}_3)_2$ nous obtenons un abaissement de fréquence $\Delta\nu(\text{CD})$ 72 cm^{-1} , valeur comparable à celle de Mack [31] (76 cm^{-1}) pour ce même dérivé et supérieure à celle de l'isologue silicié (61 cm^{-1}) [31].

Le composé stannique n'a pas été étudié mais Abel [32] a déterminé la basicité des amines $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pour lesquelles $\Delta\nu(\text{CD})$ 64 (Si), 82 (Ge) et 90 cm^{-1} (Sn). De son côté, Chvalovsky [33] a comparé les dérivés

* La règle de Siebert [23,28] est une relation empirique qui permet de calculer la constante de force d'une liaison en fonction des charges nucléaires des atomes et du nombre quantique principal des électrons de valence de chaque atome. Les constantes de force obtenues correspondent à un ordre de liaison de 1. Cette règle, très simple, est généralement vérifiée.

$(C_2H_5)_3MN(CH_3)_2$: $\Delta\nu(CD)$ 40 (Si) et 70 cm^{-1} (Ge). La basicité relative de la diméthyl(triéthylgermyl)amine est donc nettement plus élevée que celle de la diméthyl(triéthylsilyl)amine mais n'atteint cependant pas celle de la triéthylamine ($\Delta\nu$ 80 cm^{-1}) mesurée dans les mêmes conditions.

Or, d'après les échelles d'électronégativité admises dans la littérature [34], le groupe $(CH_3)_3Ge-$ doit avoir un effet inductif $+I$ supérieur à celui de $(CH_3)_3C-$, l'amine germaniée devrait par suite avoir une basicité supérieure à celle de son homologue carboné. Comme ce n'est pas le cas, il semble possible que la faible basicité des amines germaniées soit due aux effets $p_\pi \rightarrow d_\pi$ entre azote et le métal, effets cependant plus faibles que dans les amines siliciées. Ceci semble confirmé par la basicité décroissante des amines lorsqu'on accumule les groupements germaniés sur l'azote [35].

D'autre part, Abel et al. [36] ont montré que la basicité de $((CH_3)_3Sn)_3N$ était supérieure à celle de $(t-C_4H_9)_3N$ ce qui leur permettait de conclure que l'interaction $p_\pi \rightarrow d_\pi$ est pratiquement nulle dans le cas de la liaison $Sn-N$.

On peut déduire de ces études que la basicité de l'azote des amines organométalliques varie dans l'ordre suivant: $Si < Ge < Sn$. Cette séquence est en accord avec la variation de l'angle ψ dans les dérivés que nous avons étudiés. En effet, quand $\psi = 180^\circ$, les trois liaisons de l'azote sont coplanaires et l'orbitale occupée par le doublet libre, p , perpendiculaire au plan des trois liaisons, est en position de recouvrement maximum avec les orbitales d des atomes M (liaison $p_\pi \rightarrow d_\pi$ maximale). Quand ψ diminue, les orbitales se recouvrent plus difficilement et l'interaction $p_\pi \rightarrow d_\pi$ devient plus faible. Il est donc logique de trouver une diminution de l'angle ψ du silicium au germanium puis à l'étain en même temps qu'une augmentation de la basicité des composés étudiés.

Dans la série $(CH_3)_3MN(CH_3)_2$, la comparaison des constantes de forces $F(\nu(MN))$ déterminées dans ce travail et calculées à partir de la formule de Siebert montre l'existence d'une interaction $p_\pi \rightarrow d_\pi$ importante pour Si, plus faible pour Ge et probablement pratiquement nulle pour Sn.

L'ensemble cohérent des résultats expérimentaux obtenus pour la basicité de l'atome d'azote, l'angle dièdre dont dépend la proximité des orbitales p et d et les constantes de force des liaisons métal-azote permet de préciser la nature et l'importance des interactions de type $p_\pi \rightarrow d_\pi$ dans les composés étudiés.

Conditions expérimentales

I. Origine des composés étudiés

La *N*-diméthylamine siliciée I a été préparée par action de la diméthylamine sur le *N*-triméthylsilyldiphénylceténimine [37].

La *N*-diméthylamine germaniée II a été synthétisée par action du chlorure de triméthylgermanium sur l'aminomagnésien dans l'éther [38].

La *N*-diméthylamine stannique III a été obtenue par action du chlorure de triméthylétain sur l'aminolithien dans l'éther [39].

II. Caractéristiques physicochimiques.

A. Spectrographie infrarouge. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe infrarouge Leitz double faisceau, simple passage, équipé de

prismes ou de réseaux dans les conditions standard [1].

Toutes les amines, très hydrolysables, ont été manipulées en caisson desséché par de l'actigel sous atmosphère d'argon.

Selon le domaine spectral considéré, nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane ou l'hexane comme solvants inertes et le chlorure de méthylène comme donneur de proton; tous étaient conservés sur tamis moléculaire.

Les solutions, de concentrations de l'ordre de 0.1–1 M, étaient placées dans des cellules d'épaisseur 0.1 mm à faces de NaCl, KBr ou ICs.

B. Spectrographie Raman. Les spectres de diffusion des composés, à l'état pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, ont été enregistrés sur un spectrographe Raman Coderg type CH-1 à source laser He–Ne (raie excitatrice à 6328 Å) de puissance 100 mW. En général, la fente utilisée a une largeur spectrale de 4–8 cm⁻¹. Nous avons employé pour les spectres à basse température, un spectrographe Raman Coderg T 800, à triple monochromateur, équipé d'une source laser à argon ionisé de 600 mW (5145 Å ou 4880 Å).

III. Détermination de la basicité.

La méthode employée a souvent été exposée [2,29,30,32]. Elle consiste à enregistrer le spectre d'un mélange deutériochloroforme — accepteur de proton dans la région de la vibration $\nu(\text{CD})$ et à mesurer la différence $\Delta\nu$ (en cm⁻¹) entre les fréquences $\nu(\text{CD})$ des composés libre et associé. Les proportions étaient de 1 mole de CDCl_3 pour 10 moles d'amine organométallique; la cellule avait une épaisseur de 0.5 mm.

IV. Calculs de vibration

Les calculs ont été effectués sur un IBM 360-44 puis sur un IRIS 80 à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire de spectrométrie de vibration de Bordeaux à partir des résultats de la littérature [40–42].

Remerciements

Nous remercions Monsieur M. Bordeau * pour la synthèse de l'amine siliciée et Monsieur J. Dédier * pour les discussions et l'aide apportée au cours de ce travail.

Bibliographie

- 1 A. Marchand, C. Lemerle et M.T. Forel, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) 353.
- 2 M. Rivière-Baudet, Thèse Toulouse, 1972 (CNRS AO 7380).
- 3 A. Marchand, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **107** (1976) 33.
- 4 A. Marchand, M. Rivière-Baudet et R. Gassend, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) 27.
- 5 H. Bürger et W. Sawodny, *Spectrochim. Acta A*, **23** (1967) 2827 et 2841.
- 6 A. Marchand, M.T. Forel, F. Metras et J. Valade, *J. Chim. Phys.*, **60** (1964) 343.
- 7 J. Dédier, A. Marchand, M.T. Forel et E. Fraïnet, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 161.
- 8 A. Marchand et M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 72.

* Maître-assistant à l'Université de Bordeaux I.

- 9 J. Kress et J. Guillermet, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 374.
- 10 M.J. Buttlar et D.C. Mac Kean, *Spectrochim. Acta A*, 21 (1965) 465 et 485.
- 11 J.R. Durig et P.J. Cooper, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 637.
- 12 J.R. Durig, K.K. Lau, J.R. Turner et J. Bragin, *J. Mol. Spectrosc.*, 31 (1969) 419.
- 13 H. Kriegsmann et K. Ulbricht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 90.
- 14 H. Kriegsmann, H. Hoffmann et S. Pischtschan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 315 (1962) 283.
- 15 M.E. Bishop, C.D. Schaeffer Jr. et J.J. Zuckerman, *Spectrochim. Acta A*32, (1976) 1519.
- 16 C. Glidewell, D.W.H. Ranklin, A.G. Robiette et G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, 6 (1970) 231.
- 17 W. Airey, C. Glidewell, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick et J.M. Freeman, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 423.
- 18 A. Marchand, M.T. Forel, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 69.
- 19 L.O. Brockway et H.O. Jenkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2036; P.C. Chieh, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 3243.
- 20 L.V. Vil'kov, T.S. Tarasenko et A.K. Prokof'ev, *Zh. Strukt. Khim.*, 11 (1970) 129.
- 21 E.A. Blom, B.R. Penfold et W.T. Robinson, *J. Chem. Soc.*, (1969) 913.
- 22 E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, *Molecular vibrations*, McGraw-Hill, New-York, 1955.
- 23 P. Labarbe et M.T. Forel, *J. Chem. Phys.*, 70 (1973) 180.
- 24 F. Watari, *J. Mol. Struct.*, 32 (1976) 285.
- 25 P.H. Clippart et R.C. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1472.
- 26 G. Gamer et H. Wolff, *Spectrochim. Acta A*29; (1973) 129.
- 27 D.C. MacKean et I.A. Ellis, *J. Mol. Struct.*, 29 (1975) 81.
- 28 H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1952) 170.
- 29 A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 379.
- 30 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 227.
- 31 J. Mack et C.H. Yoder, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 278.
- 32 E.W. Abel, D.A. Armitage et G.R. Willey, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 1257.
- 33 Z. Pacl, M. Jakoubkova, R. Rericha et V. Chvalosky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36 (1971) 2181.
- 34 A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 264 et 269; J.F. Labarre, M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 35 Z. Pacl, M. Jakoubkova, V. Bažant et V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36 (1971) 1682.
- 36 E.W. Abel, D.A. Armitage et D.B. Brady, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3459.
- 37 J.P. Llonch et E. Frainnet, *C.R. Acad. Sci., Paris. Sér. C*, 276 (1973) 1803.
- 38 J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 259 (1964) 4733.
- 39 K. Jones et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- 40 J.H. Schachtschneider et R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 117.
- 41 J. Shimanouchi et I. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 296.
- 42 C.D. Needham et J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1383.
- 43 A. Marchand, A. Millan, J. Dunogués, G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 23.