

Journal of Organometallic Chemistry, 188 (1980) 85—89
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INTERACTIONS ELECTRONIQUES EN SERIE ORGANOSTANNIQUE AROMATIQUE

IV *. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. CORRELATION AVEC LA RMN DU FLUOR 19

J.M. ANGELELLI, M.A. DELMAS,

*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme,
 Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Rue Henri Poincaré,
 13397 Marseille Cedex 4 (France)*

J. CHOUTEAU, M. GUILIANO et G. MILLE

*Centre de Spectroscopie Moléculaire, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme,
 Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Rue Henri Poincaré,
 13397 Marseille Cedex 4 (France)*

(Reçu le 27 juin 1979)

Summary

The use of infrared spectroscopy allows the calculation of "pure" $\sigma_{R(IR)}^{\circ}$ and σ_{IR}° constants for organostannic substituents, as well as the existence of a relation between *para*-fluorine chemical shifts and σ_{IR}° .

Résumé

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet le calcul de constantes $\sigma_{R(IR)}^{\circ}$ et σ_{IR}° "pures", pour des substituants organostanniques, ainsi que l'établissement d'une relation linéaire entre les déplacements chimiques du fluor *para* et σ_{IR}° .

Introduction

Les interactions électroniques substituant—cycle en série aromatique peuvent être exprimées par les paramètres σ° , σ_R° et σ_I , dérivés des travaux de Hammett [1]. Le point sur cette question a été fait par Katritzky [2]. Rappelons que: σ° mesure l'interaction totale entre le substituant testé et le cycle, établie à

* Partie III, cf. réf. 13.

l'origine par l'étude des propriétés acides des composés $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ à l'aide de l'équation aux constantes de vitesse décrite par Hammett [1]; $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$, son effet de résonance vis-à-vis du cycle aromatique, pouvant être déduit soit de la RMN de ^{19}F , soit de la spectroscopie infrarouge ($\sigma_{\text{R}(\text{RMN})}^{\circ}$ ou $\sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}$); σ_{I} reflète l'effet inductif de ce substituant et est obtenu par la RMN de ^{19}F [3,4].

On peut donc accéder à σ° par des méthodes spectroscopiques, puisque $\sigma^{\circ} = \sigma_{\text{R}}^{\circ} + \sigma_{\text{I}}$. En série fluoroaromatique, les résultats obtenus par la méthode de Taft en RMN de ^{19}F [3,4] ne permettent pas de s'affranchir des interactions trans-annulaires fluor—substituant dans le calcul de $\sigma_{\text{R}(\text{RMN})}^{\circ}$, ni, par suite, dans celui du paramètre $\sigma_{\text{RMN}}^{\circ}$ correspondant. On obtient donc des résultats utilisables seulement en échelle relative.

D'autre part, Katritzky et ses collaborateurs ont établi une relation entre le paramètre qu'on notera $\sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}$ et l'aire intégrée A des bandes IR près de 1600 et 1585 cm^{-1} (ν_{16}), dans les dérivés $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ [5]. Cette étude a été étendue à des dérivés aromatiques *para*- [6] et *méta*-disubstitués [7]. Pour des composés *méta*-fluorés 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{X}$, les résultats peuvent être traités, pour des substituants X ayant une symétrie de rotation par l'équation 1.

$$A_{\text{meta}} = 19000 \{ [\sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}(\text{F})]^2 + [\sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}(\text{X})]^2 + \sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}(\text{F}) \times \sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}(\text{X}) \} + 340 \quad (1)$$

D'un point de vue pratique, il est à noter que pour des substituants à faible effet résonant, il convient d'utiliser l'équation 1. Elle permet, contrairement à son homologue des dérivés $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ [5], de lever l'ambiguïté du signe de $\sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}$ et d'accéder à une meilleure précision des mesures, étant donné les valeurs plus importantes des A_{meta} .

En série *para*, dans le cas particulier où un fort donneur (par résonance, s'entend), tel que le fluor, est couplé avec un substituant moins donneur, à orbitales d vacantes (Cl, Br, I, SnABC), on peut écrire:

$$(A_{\text{para}} - 170)^{\frac{1}{2}} = b^{\frac{1}{2}} [\sigma_{\text{R}(\text{RMN})}^{\circ}(\text{X}) - C] \quad (2)$$

avec $b = 13780$ si $C = -0.38$ et $b = 16600$ si $C = -0.34$, C étant une constante reflétant la valeur de $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ du fluor [7–10].

En série organostannique, une première approche de ces constantes a été réalisée au moyen de la RMN de ^{19}F pour des composés du type $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{-SnA}_{4-n}$, $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$, $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnABC}$ et $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnABC}$ [11–13]. Les faibles valeurs de $\sigma_{\text{R}(\text{RMN})}^{\circ}$ des substituants correspondants ne permettent pas d'utiliser avec précision une loi linéaire telle que éq. 2, à partir des A_{para} , car selon que C est égal à -0.38 ou -0.34 , l'erreur commise sur $\sigma_{\text{R}(\text{RMN})}^{\circ}$ est importante, de l'ordre de 0.046 à 0.054 unité [8,10]. Aussi dans ce mémoire nous aborderons le problème au moyen de la spectroscopie IR qui permet d'accéder à des résultats sans interférence des effets précipités.

Résultats et discussion

Nous nous sommes volontairement limités dans ce travail, à l'étude de dérivés monoaromatiques, avec l'exception d'un dérivé polyaromatique $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$, en raison de sa totale symétrie. Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
PARAMETRES RELATIFS AUX COMPOSES FC₆H₄X EN INFRAROUGE

X	A _{para} ^c	A _{meta} ^c	σ _{R(IR)} ^e	σ _{R(RMN)} ^f
(CH ₃) ₃ Sn ^a	3133	3967	-0.152	+0.012
(C ₂ H ₅) ₃ Sn ^a	3152	3904	-0.147	+0.007
(C ₂ H ₅) ₂ SnCl ^a	2410	2606	-0.010	+0.059 ^g
(C ₂ H ₅)SnCl ₂ ^a	2854	3070	-0.065	+0.105 ^g
SnCl ₃ ^a	3408	3714	-0.132	+0.154
(C ₂ H ₅) ₂ SnI ^a	3153	3556	-0.117	+0.050 ^g
(3-FC ₆ H ₄) ₃ Sn ^a	—	3560 ^d	-0.117	+0.043
CH ₃ ^b	750	3270	-0.1	—
(CH ₃) ₃ Si ^b	3360	2410	+0.02	—

^a Solvant CHCl₃. ^b Solvant CCl₄, réf. 10. ^c Cf. partie expérimentale et réf. 14. ^d A est divisé par le nombre de noyaux aromatiques équivalents (ici: 4). ^e D'après l'équation 1. ^f Pour le calcul de σ_{R(RMN)} se reporter à la réf. 12. Solvant CHCl₃. ^g Ce travail. Pour les déplacements chimiques du fluor, cf. Tableau 2.

Les substituants SnA₃ ou apparentés (SnA₂B) ont la particularité de présenter une dualité dans le caractère électronique: opposés au seul cycle aromatique, ce sont des donneurs par résonance, dont le pouvoir est comparable à celui d'un groupement alcoyle (Tableau 1, σ_{R(IR)} et A_{meta}); confrontés à un partenaire en position *para*, lui-même très électron donneur, ils se comportent comme des accepteurs par résonance, comparables à Si(CH₃)₃, par exemple (Tableau 1, A_{para}).

Ils s'écartent donc très nettement de la tendance générale qui veut [6] qu'un substituant donneur, à orbitales *d* vides (Cl, Br, I), opposé à un donneur plus puissant (F), ne perde qu'une infime partie de son caractère initial, et conserve une valeur négative pour σ_{R(RMN)}. Pour le substituant SnCl₃ cependant, l'écart entre les valeurs σ_R^o obtenues par RMN et IR est relativement important, bien que la valeur négative de σ_{R(IR)}^o soit compatible avec un possible effet de retour des électrons *p* du chlore vers le cycle aromatique. Cette remarque vient en appui des hypothèses déjà énoncées [14-17] quant au comportement de ce substituant.

Les constantes σ_{R(IR)}^o étant obtenues à partir de dérivés *meta*-disubstitués 3-FC₆H₄X où aucune conjugaison résonante entre F et X n'est à prévoir, on peut estimer qu'elles constituent des paramètres "purs" qui reflètent l'effet de résonance réel d'un substituant X vis à vis d'un noyau aromatique [2]. Les constantes σ_I traduisent les interactions à tracers le squelette σ et ne sont pas influencées par la sonde de mesure. Aussi les avons-nous calculées à partir des déplacements chimiques du fluor *meta* [4,12] (Tableau 2).

Les résultats du Tableau 2 permettent d'accéder à une constante notée σ_{IR}^o, qui constitue un paramètre traduisant l'effet global du substituant X, donc utilisable en échelle absolue. Il est donc maintenant possible d'établir une nouvelle relation δ_F^o = f(σ_{IR}^o) qui nous permet de compléter celle établie par RMN de ¹⁹F [12]:

$$\delta_{\text{F}}^{\text{o}} = -1084 \sigma_{\text{IR}}^{\text{o}}(\text{X}) - 106 \text{ (coefficient de corrélation de 0.987)}$$

Une telle relation, établie sur 7 composés, doit pouvoir s'appliquer, comme

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU FLUOR 19 ET CALCUL DE σ_{IR}^o POUR LES COMPOSES FC_6H_4X

X	δ_F^p ^a	δ_F^m ^a	σ_I ^d	$\sigma_{R(IR)}^o(X)$ ^e	σ_{IR}^o ^f
(CH ₃) ₃ Sn	+11	+49	0.011	-0.152	-0.141
(C ₂ H ₅) ₃ Sn	+50	+70	-0.02	-0.147	-0.167
(C ₂ H ₅) ₂ SnCl	-281 ^b	-115 ^b	0.256 ^b	-0.010	+0.246
(C ₂ H ₅)SnCl ₂	-592 ^b	-300 ^b	0.533 ^b	-0.065	+0.468
SnCl ₃	-919	-490	0.818	-0.132	+0.686
(C ₂ H ₅) ₂ SnI	-220 ^c	-80 ^c	0.204 ^b	-0.117	+0.087
(3-FC ₆ H ₄) ₃ Sn	-251	-130	0.279	-0.117	+0.162

^a Réf. 11 et 12. En Hz à 94.1 MHz. (référence C₆H₅F). Solvant CDCl₃. ^b Ce travail. ^c Réf. 14. ^d $\sigma_I = 0.6 - \frac{\delta_F^m/94.1}{7.1}$, réf. 4 et 12. ^e Cf. Tableau 1. ^f $\sigma_{IR}^o(X) = \sigma_{R(IR)}^o(X) + \sigma_I(X)$.

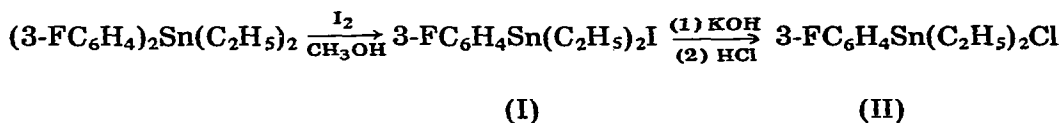
précédemment [13] à tout substituant de type SnABC, quelle que soit sa complexité. Elle permet en outre, d'accéder à un paramètre d'interaction tel que σ_{IR}^o , pouvant être retenu comme échelle potentielle du comportement d'un tel substituant lors de réactions chimiques, ou comme support d'études spectroscopiques.

Partie expérimentale

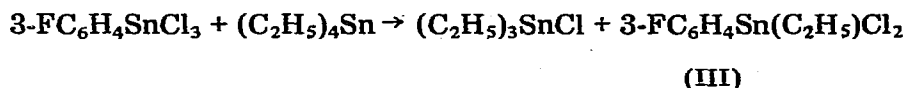
La synthèse des produits nouveaux I, II, III dont les caractéristiques sont:

	Eb (°C/mmHg)	Analyse (trouvé (calc.) (%))	
		C	H
I	110/1	30.21	3.52
		(30.10)	(3.50)
II	105/1	39.15	4.78
		(39.06)	(4.55)
III	95/1	30.90	2.90
		(30.60)	(2.86)

obéit aux réactions:



et



que nous avons déjà détaillées en même temps que la préparation des autres produits présentés dans ce travail [11,13,14].

Les spectres IR sont enregistrés, entre 1650 et 1520 cm⁻¹ sur un appareil

Perkin—Elmer 225. L'épaisseur, proche de 100 μ , de la cellule en chlorure de sodium utilisée, est déterminée de façon précise par la méthode d'interférence [18]. Le chloroforme de qualité spectroscopique est utilisé comme solvant. Son absorption est compensée à l'aide d'une cellule à épaisseur variable ajustée sur l'harmonique 2 $\delta(\text{CH})$ à 2400 cm^{-1} . On détermine dans un premier temps une ligne de base (les 2 cuves étant remplies de solvant). Les concentrations sont choisies pour que les maximums d'absorption des bandes IR mesurées soient compris entre 40 et 80%. Le spectre de chaque composé est enregistré deux fois à deux concentrations proches: les valeurs retenues seront la moyenne de quatre intégrations. L'intégration se fait dans le cas des dérivés *para* sur la bande vers 1580 cm^{-1} et dans le cas des dérivés *meta*, sur les bandes apparaissant dans la région spectrale considérée. L'intensité intégrée est calculée par la formule: $A = c^{-1} e^{-1} \int a d\nu$ (A en $\text{l}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$), où e est l'épaisseur de la cellule en cm; c , la concentration en mol l^{-1} ; a , la densité optique déterminée par rapport à la ligne base, et $d\nu$ l'intervalle d'intégration en cm^{-1} . Une expansion d'abscisse de 5 permet un pointage précis pour l'intégration tous les cm^{-1} , entre 1540 et 1620 cm^{-1} .

Bibliographie

- 1 L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Mc. Graw Hill, New York, 1940, p. 80, 184.
- 2 A.R. Katritzky et R.D. Topsom, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 87.
- 3 R.W. Taft, E. Price, J.R. Fox, K.K. Andersen et G.T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 709.
- 4 R.W. Taft, E. Price, J.R. Fox, K.K. Andersen et G.T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3146.
- 5 R.T.C. Brownlee, E.J. Hutchinson, A.R. Katritzky, T.T. Tidwell et R.D. Topsom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1757.
- 6 P.J.Q. English, A.R. Katritzky, T.T. Tidwell et R.D. Topsom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1767.
- 7 A.R. Katritzky, M.V. Sinnott, T.T. Tidwell et R.D. Topsom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 628.
- 8 J.M. Angelelli, R.T.C. Brownlee, A.R. Katritzky, R.D. Topsom et L. Yakhontov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4500.
- 9 J.M. Angelelli, J.C. Maire et Y. Vignollet, *Ann. Fac. Sciences, Marseille*, XLIIA (1970) 47.
- 10 R.T.C. Brownlee, D.G. Cameron, R.D. Topsom, A.R. Katritzky et A.F. Pozharsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 3 (1974) 247.
- 11 J.M. Angelelli, M.A. Delmas, J.C. Maire et J.P. Zahra, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 313.
- 12 J.M. Angelelli, M.A. Delmas, J.C. Maire et J.P. Zahra, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 325.
- 13 J.M. Angelelli, M.A. Delmas et J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 79.
- 14 J.M. Angelelli, *Thèse Sciences Physiques, Marseille*, 1977.
- 15 J.C. Maire et F. Hemmert, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 2785.
- 16 J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 271.
- 17 M.A. Delmas, *Thèse Sciences Physiques, Marseille*, 1972.
- 18 W.J. Potts, *Chemical Infrared Spectroscopy*, Vol. I, Wiley, New York, 1963, p. 117.