

## SUR LA STRUCTURE DES ALKYL-CYCLOARSOXANES (RAsO) $_{\alpha}$

MARCEL DURAND et JEAN-PIERRE LAURENT

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, B.P. No. 4142, 31030 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 20 mars 1974)

### Summary

Organometallic compounds of general formula (RAsO) $_{\alpha}$  are associated as trimers (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) or even as a tetramer (R = CH<sub>3</sub>). Their physicochemical properties show them to be cyclic, the oxygen atoms being located in the bridging position. A "limited" electron delocalization may occur in these rings.

### Résumé

Les composés répondant à la formule générale (RAsO) $_{\alpha}$  présentent un degré d'association égal à 3 (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) ou même 4 (R = CH<sub>3</sub>). Leurs propriétés physico-chimiques permettent de leur attribuer une structure cyclique formée par des atomes d'arsenic et d'oxygène alternés et de considérer que ce cycle pourrait être le siège d'un phénomène de délocalisation "limitée" ne donnant pas naissance à un "courant de cycle".

---

Bien que connus depuis longtemps [1], les composés répondant à la formule globale RAsO, n'ont fait l'objet que d'un nombre extrêmement limité d'études physico-chimiques. Le travail que nous rapportons ici entre donc dans le cadre général d'une étude des composés oxygénés de l'arsenic que nous avons entreprise [2, 3, 4], mais se propose également d'utiliser les résultats acquis antérieurement pour apporter quelques précisions sur la nature de ces édifices.

### Examen des résultats

Les résultats disponibles dans la littérature [5, 6, 7] établissent que les termes légers (méthylique et éthylique) de la série RAsO présentent un certain état d'association. Nos propres résultats permettent d'affirmer qu'il en est de même pour les termes plus lourds (propylique et butylique). On doit cependant noter le comportement très particulier du terme méthylique. Les déterminations

ébulliométriques de masses moléculaires effectuées à partir de solutions diluées (2 à 7%) dans le benzène conduisent en effet à lui attribuer un degré d'association  $\alpha = 3.60 \pm 0.1$  tandis que pour ses homologues éthylique, propylique et butylique le coefficient  $\alpha$ , mesuré dans les mêmes conditions, est toujours très voisin de 3. Par ailleurs, le spectre de résonance protonique du terme méthylique comporte quatre signaux alors que les spectres des autres composés n'offrent aucun signe de complexité. Avec Marsmann et Van Wazer [7] nous admettrons que, en solution, le composé  $(\text{CH}_3\text{AsO})_\alpha$  présente un équilibre entre les formes di-, tri-, tétra-, et pentamère. A l'état solide il ne doit exister au contraire que sous une seule forme, probablement tétramère comme son homologue phénylé [8], cette forme étant d'ailleurs très nettement privilégiée en solution. Les autres termes de la série peuvent être considérés comme trimères. Il semble acquis par ailleurs que l'association se ferait par édification d'un motif cyclique constitué alternativement par des atomes d'arsenic et d'oxygène et non uniquement par des atomes d'arsenic, les oxygènes occupant des positions extracycliques. A notre sens, cette dernière hypothèse est peu compatible avec le simple fait que, par action d'un alcool  $\text{R}'\text{OH}$ , les composés  $(\text{RAsO})_\alpha$  conduisent aux esters  $\text{RAs}(\text{OR}')_2$  et avec les valeurs du moment dipolaire (1.8 D) caractérisant ces combinaisons. La présence d'atomes d'oxygène coordonnés extracycliques devrait s'accompagner en effet d'un moment plus important [9]. Remarquons également que la faiblesse relative des moments dipolaires pourrait constituer un argument contre l'intervention d'un mécanisme d'association fondé sur des interactions de type dipole-dipole évoqué par certains auteurs [6]. S'il est légitime, en définitive, d'admettre que les composés  $(\text{RAsO})_\alpha$  présentent une structure cyclique, le problème de la nature de ce cycle (géométrie, contenu électronique) n'en reste pas moins posé.

L'analyse des propriétés (pouvoir rotatoire et susceptibilité magnétiques, réfraction) moléculaires est susceptible de nous fournir quelques indications à ce sujet. Cette analyse se fonde, suivant le processus habituel au laboratoire, sur une confrontation entre valeurs "expérimentales" et "calculées" des modules moléculaires. Ces dernières sont obtenues par addition des contributions attribuées aux différentes liaisons. C'est ainsi que, par exemple, la rotation magnétique moléculaire calculée du composé  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO})_3$  est égale à:  $6\rho(\text{As}-\text{O}) + 3\rho(\text{As}-\text{C}) + 3\rho(\text{C}_2\text{H}_5)$ .

Nous retiendrons les valeurs\* précédemment obtenues [2, 10] soit: pour la liaison  $\text{As}-\text{C}$   $\rho = 190 \mu_r$ ,  $\chi = -9.7 \times 10^{-6}$  u.e.m.,  $R = 4.55 \text{ cm}^3$  et pour la liaison  $\text{As}-\text{O}$   $\rho = 150 \mu_r$ ,  $\chi = -8.55 \times 10^{-6}$  u.e.m.,  $R = 3.98 \text{ cm}^3$  auxquelles il convient d'ajouter les contributions des restes carbonés R [11, 12, 13]. Les éléments de cette comparaison sont réunis dans le Tableau 1.

Il apparaît immédiatement que l'accord entre les deux séries de valeurs ne peut être considéré comme satisfaisant que pour ce qui est de la réfraction moléculaire. Les composés  $(\text{RAsO})_\alpha$  se caractérisent au contraire par une diminution de diamagnétisme ( $10^6 \Delta\chi_M \approx 3.8$ ) et par une exaltation très nette ( $\Delta\rho_M \approx 196 \mu_r$ ) du pouvoir rotatoire magnétique. Il n'est pas sans intérêt de noter qu'un tel effet

\* Ces valeurs tiennent compte implicitement de la contribution des doublets libres des atomes d'arsenic et conduisent à des modules moléculaires "calculés" directement comparables aux valeurs "expérimentales".

TABLEAU I

REFRACTION, POUVOIR ROTATOIRE ET SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUES MOLECULAIRES DES COMPOSES (RAsO)<sub>3</sub>

Composé	$R_M$ (cm <sup>3</sup> )		$\Delta R_M$	$(\rho)_M$		$\Delta(\rho)_M$	$10^6 \chi_M$ (u.e.m.)		$10^6 \Delta \chi_M$
	exp. (a)	calc. (b)	(a-b)	exp. (a)	calc. (b)	(a-b)	exp. (a)	calc. (b)	(a-b)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AsO) <sub>3</sub>	67.1 <sub>1</sub>	66.5 <sub>6</sub>	0.5 <sub>5</sub>	2130	1934	196	-150.3	-152.8	2.5
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> AsO) <sub>3</sub>	81.1 <sub>5</sub>	80.5 <sub>0</sub>	0.6 <sub>5</sub>	2347	2153	194	-182.4	-187.0	4.6
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> AsO) <sub>3</sub>	95.0 <sub>7</sub>	94.4 <sub>5</sub>	0.6 <sub>2</sub>	2570	2372	198	-216.9	-221.2	4.3
	moyenne		0.6 <sub>1</sub>	moyenne		196	moyenne		3.8

est peu compatible avec la présence d'atomes d'oxygène extracycliques car les liaisons  $\geq$ As—O introduisent une dépréciation du pouvoir rotatoire [2].

Au niveau du terme méthylique, il est beaucoup plus délicat de procéder à une analyse des propriétés moléculaires, en particulier des propriétés magnéto-optiques. Ce composé doit en effet être examiné en solution c'est-à-dire dans un état où, d'après les mesures de masse moléculaire et d'après les spectres de résonance protonique, coexistent plusieurs formes associées et où, par ailleurs, les déterminations de pouvoir rotatoire magnétique sont relativement moins précises [14]. Cette situation apparemment défavorable trouve cependant une contrepartie positive dans le fait qu'elle permet de caractériser des édifices présentant des degrés d'association différents de celui que l'on rencontre dans les termes supérieurs.

La composition des solutions examinées peut être précisée à partir des spectres de résonance protonique [7]. Il apparaît ainsi que les solutions de (CH<sub>3</sub>AsO)<sub>α</sub> de concentration voisine de 10% renferment, au maximum, 10% des formes dimère et pentamère et, au minimum, 90% des formes trimère et tétramère. Nous considérerons donc, en première approximation, que la rotation magnétique moléculaire mesurée  $\{(\rho)_M \approx 2309 \mu_r\}$  à partir de telles solutions est attribuable aux deux seules espèces (CH<sub>3</sub>AsO)<sub>3</sub> et (CH<sub>3</sub>AsO)<sub>4</sub> intervenant dans le mélange avec des importances respectives de 2/5 et 3/5. Dans ces conditions, le module moléculaire de la forme trimère doit être voisin de 1911  $\mu_r$  et celui de la forme tétramère de 2574  $\mu_r$ . En confrontant ce dernier avec la valeur calculée par additivité des modules de liaison, soit 2287  $\mu_r$ , il apparaît que le cycle tétramère (CH<sub>3</sub>AsO)<sub>4</sub> présente une exaltation de l'ordre de 287  $\mu_r$  c'est-à-dire très sensiblement supérieure à celle (196  $\mu_r$ ) du cycle trimère homologue. Nous retiendrons pour le moment que l'exaltation de pouvoir rotatoire magnétique peut donc être considérée comme une caractéristique générale des cycles hexagonaux et octogonaux intervenant dans la structure des cycloarsoxanes. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui d'autres édifices cycliques précédemment examinés: borazines, boroxines [15, 16], phosphazènes [17, 18]. Ce rapprochement ne peut être étendu au domaine des susceptibilités, les cycles boraziniques ou boroxiniques présentant une exaltation de diamagnétisme alors que les composés (RAsO)<sub>α</sub> se caractérisent par une légère dépréciation. L'étude des paramètres issus des spectres de résonance protonique fournit une nouvelle occasion de rapprocher les cycles (RAsO)<sub>α</sub> des cycles (RBO)<sub>3</sub>. Si on confronte en effet les valeurs des déplacements chimiques des protons As—CH<sub>3</sub>, As—CH<sub>2</sub> et As—C—CH<sub>3</sub> situés au voisinage du cycle avec celles de protons semblables mais

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DANS LES SPECTRES DE RESONANCE PROTONIQUE DES COMPOSES  $(RAsO)_\alpha$ ,  $(R_2As)_2O$  ET  $RAs(OR)_2$

Composé	$\delta(As-CH_3)$ (ppm)	$\delta(As-CH_2)$ (ppm)	$\delta(As-C-CH_3)$ (ppm)
$(CH_3AsO)_\alpha$	1.34 <sup>a</sup> 1.38 1.42 1.51		
$(C_2H_5AsO)_3$		1.77	1.17
$(CH_3)_2AsOAs(CH_3)_2$	1.24 <sup>b</sup>		
$(C_2H_5)_2AsOAs(C_2H_5)_2$		1.56	1.15
$CH_3As(OCH_3)_2$	1.19		
$C_2H_5As(OC_2H_5)_2$		1.57	1.10

<sup>a</sup> Lit. [7]  $\delta(As-CH_3)$ : 1.257, 1.285, 1.300, 1.367 à 150° et concentration 10% dans le diphenyl éther. <sup>b</sup> Lit. [7]  $\delta(As-CH_3)$  1.115 en solution benzénique.

engagés dans des édifices non cycliques, on constate (cf. Tableau 2) que les premiers présentent par rapport aux seconds un déblindage voisin de 0.2 ppm ( $As-CH_3$  ou  $As-CH_2$ ) ou de 0.05 ppm ( $As-C-CH_3$ ). Cet effet est très comparable à celui qui est observé pour les boroxines [15].

Au vu des résultats d'effet Faraday et de RMN et par analogie avec les observations déjà faites à propos d'autres édifices cycliques (boroxines par exemple) il semblerait légitime de conclure à la présence, dans les cycles  $(RAsO)_\alpha$ , d'une certaine délocalisation électronique. La dépréciation de diamagnétisme, bien que légère, nous empêche toutefois de considérer que cette délocalisation s'étend à l'ensemble du cycle et est, par voie de conséquence, susceptible de donner naissance à un "courant de cycle". On devrait plutôt songer à un modèle voisin de celui dit "des îles" [17, 19]. Cette dernière hypothèse se trouve d'ailleurs confortée par le fait que les rotations magnétiques moléculaires des espèces  $(CH_3AsO)_3$  et  $(CH_3AsO)_4$  sont pratiquement dans le rapport 3/4. Un tel état de choses est incompatible avec l'existence de cycles "conjugués" pour lesquels l'augmentation de taille se traduit par un accroissement quasi-exponentiel [20, 21] de l'exaltation du pouvoir rotatoire magnétique.

### Partie expérimentale

Les composés  $(RAsO)_\alpha$  ( $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ) ont été obtenus par hydrolyse alcaline ( $Na_2CO_3$  ou  $K_2CO_3$ ) des dichlorés  $RAsCl_2$  ou diiodés  $RAsI_2$  correspondants en solution benzénique [22 à 25].

TABLEAU 3

DONNEES ANALYTIQUES DES COMPOSES  $(RAsO)_\alpha$

Composé	C trouvé (calc.)	H trouvé (calc.)	As trouvé (calc.)
$(CH_3AsO)_\alpha$	11.56 (11.33)	2.86 (2.85)	70.36 (70.71)
$(C_2H_5AsO)_3$	20.33 (20.02)	4.10 (4.20)	62.35 (62.41)
$(C_3H_7AsO)_3$	27.12 (26.89)	5.24 (5.26)	55.79 (55.89)
$(C_4H_9AsO)_3$	32.45 (32.45)	5.58 (6.12)	49.36 (50.61)

TABLEAU 4  
CONSTANTES PHYSIQUES DES COMPOSES  $(\text{RAsO})_\alpha$

Composé	Eb. ( $^\circ\text{C}/\text{mmHg}$ )	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha$	$\mu$ (D)
$(\text{CH}_3\text{AsO})_\alpha$	solide			$3.60^b$	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO})_\alpha$	151/12 <sup>a</sup>	1.776 <sup>a</sup>	1.5767 <sup>a</sup>	2.97	1.84
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{AsO})_\alpha$	104–105/0.1	1.583	1.5520	3.15	1.77
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{AsO})_\alpha$	128–130/0.05	1.460	1.5375	3.17	1.88

<sup>a</sup> Lit. [27] Eb. 170–170.5/13;  $d_4^{11.5}$  1.8019;  $n_D^{11.5}$  1.5821. <sup>b</sup> Lit. [6]  $\alpha = 3.95$ ; lit. [7]  $\alpha = 3.76$ .

Le composé méthylé a pu être obtenu par la même méthode à partir de  $\text{CH}_3\text{AsI}_2$  mais aussi par réduction du méthylarsonate de sodium en solution aqueuse au moyen de gaz sulfureux [26]. Les données analytiques sont rassemblées dans le Tableau 3 et les constantes physiques dans le Tableau 4.

Les masses moléculaires ont été déterminées au moyen d'un ébulliomètre de Gallenkamp à partir de solutions dans le benzène ou le cyclohexane de concentration variable (0.01 à 0.07 g/cm<sup>3</sup>). Les valeurs du coefficient d'association  $\alpha$ , défini comme le rapport entre la masse moléculaire observée expérimentalement et la masse théorique du composé monomère, sont indiquées dans la Tableau 4.

Les rotations magnétiques moléculaires ont été obtenues au moyen de l'appareillage habituel du laboratoire [14] pour la radiation  $\lambda = 0.578 \mu$  et à 20°C, elles sont exprimées en microradians ( $\mu_r$ ). Le dispositif de mesure des aimantations a lui aussi été déjà décrit [14]; toutes nos mesures ont été effectuées au voisinage de 20°C. Les résultats sont donnés en unités électromagnétiques C.G.S.

Les valeurs de la réfraction moléculaire sont déduites des valeurs de  $d_4^{20}$  et  $n_D^{20}$  à l'aide de la formule de Lorenz-Lorentz:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

Les constantes diélectriques nécessaires au calcul des moments dipolaires ont été mesurées à l'aide d'un dipolmètre WTW de type DMO1 à partir de solutions dans le benzène ou le cyclohexane à 20°C. Les moments ont été déterminés par la méthode de Debye, avec extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler [28].

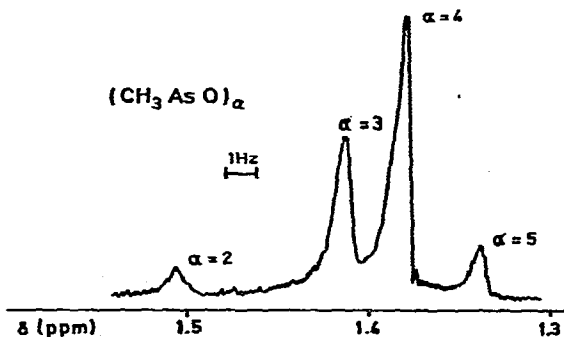


Fig. 1. Spectre de résonance protonique de  $(\text{CH}_3\text{AsO})_\alpha$  en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Les spectres de résonance magnétique protonique des composés méthylé et éthylé ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin—Elmer R12 pour des solutions dans  $\text{CCl}_4$  voisines de 10%, le TMS (interne) servant de repère aux déplacements chimiques  $\delta$  comptés positivement vers les champs faibles.

Le spectre du composé  $(\text{CH}_3\text{AsO})_x$  (Fig. 1) comporte quatre raies de résonance\* attribuées [7] respectivement aux formes di-, tri-, tétra- et pentamère. Cette complexité ne se retrouve pas au niveau du composé  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO})_3$  dont le spectre correspond à un seul système de type  $\text{A}_3\text{B}_2$ .

## Bibliographie

- 1 A. Baeyer, *Ann. Chem.*, **107** (1858) 282.
- 2 F. Gallais, M. Durand et J.-P. Laurent, *C.R. Acad. Sci.*, **263** (1966) 453.
- 3 J.-P. Laurent, M. Durand et F. Gallais, *C.R. Acad. Sci.*, **264** (1967) 1005.
- 4 M. Durand, J.-P. Laurent et G. Commenges, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 48.
- 5 M.S. Kharasch, E.V. Jensen et S. Weinhouse, *J. Org. Chem.*, **14** (1949) 429.
- 6 A. Merijanian et R.A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 187.
- 7 H.C. Marsmann et J.R. van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 3969.
- 8 F.F. Blicke et F.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52** (1930) 2946.
- 9 J.-P. Fayet, M. Pradayrol et M. Durand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 63.
- 10 M. Durand et J.-P. Laurent, *C.R. Acad. Sci.*, **261** (1965) 3793.
- 11 F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 70.
- 12 P. Pascal, F. Gallais et J.-F. Labarre, *C.R. Acad. Sci.*, **256** (1963) 335.
- 13 A.I. Vogel, W.T. Cresswell, G.H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, (1952) 514.
- 14 J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, **6** (1961) 677.
- 15 G. Cros, Thèse de Doctorat ès Sciences, Toulouse, 1971.
- 16 M. Padeloup, Thèse de Doctorat ès Sciences, Toulouse, 1971.
- 17 J.-P. Faucher, J. Devanneaux, C. Leibovici et J.-F. Labarre, *J. Mol. Struct.*, **10** (1971) 439.
- 18 M.F. Bruniquel, J.-P. Faucher, J.-F. Labarre, M. Hasan, S.S. Krishnamurthy, R.A. Shaw et M. Woods, *Phosphorus*, (1973) 83.
- 19 M.J.S. Dewar, E.A.C. Lucken et M.A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2423.
- 20 J.-F. Labarre et F. Gallais, *Usp. Khim.*, **40** (1971) 564.
- 21 J.-F. Labarre, Ph. de Loth et M. Graffeuil, *J. Chim. Phys.*, **63** (1966) 460.
- 22 V. Auger, *C.R. Acad. Sci.*, **142** (1906) 1151.
- 23 W. Steinkopf et W. Mieg, *Ber.*, **53** (1920) 1013.
- 24 A. McKenzie et J.K. Wood, *J. Chem. Soc.*, **117** (1920) 406.
- 25 W. Steinkopf, H. Dudek et S. Schmidt, *Ber.*, **61** (1928) 1911.
- 26 V. Auger, *C.R. Acad. Sci.*, **137** (1903) 926.
- 27 E. Gryszkiewicz-Trochimowski et S.F. Sikorski, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **41** (1927) 1570.
- 28 I.F. Halverstadt et W.D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64** (1942) 2988.

\* Les valeurs des déplacements correspondants sont indiquées dans le Tableau 2.