

SYNTHESE, MARQUAGE RADIOCHIMIQUE ET PROPRIETES DE QUELQUES ARYL- ET ALKYLSTIBINES ET DE LEURS DERIVES HALOGENES

M. BENMALEK, H. CHERMETTE, C. MARTELET, D. SANDINO et J. TOUSSET

Institut de Physique Nucléaire, Université Claude Bernard Lyon-I et Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules, 43, Bd du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 17 juillet 1973)

Summary

Direct condensation of alkyl- or arylmagnesium halide on antimony trichloride has been used for synthesis of labelled stibines. Trialkyl- or triarylantimony difluorides can be obtained with good yields by means of solvent extraction from corresponding halides. Some partition coefficient values obtained with radiochemical labelling are given. Hydrolysis of these compounds has been studied.

Résumé

La condensation d'halogénure d'aryl- ou d'alkylmagnésium sur le trichlorure d'antimoine radiochimiquement marqué à l'antimoine-124, permet l'obtention de triaryl- ou de trialkylstibines marquées. L'obtention du difluorure de trialkyl- ou triarylantimoine est possible dans d'excellentes conditions par extraction par solvant à partir du dichlorure, dibromure ou diiodure correspondant, lesquels sont obtenus par simple condensation de l'halogène sur la stibine. A l'aide du marquage radiochimique, les valeurs des coefficients de partage de quelques dérivés ont pu être déterminées, et l'hydrolyse de ces composés a été examinée.

Introduction

Parmi les éléments susceptibles de former des organoéléments stables, ceux des groupes VB et IVB occupent une position privilégiée. Du point de vue analytique, les dérivés organosiliciés ou organoantimoniés sont particulièrement intéressants car ils permettent dans certaines conditions l'extraction sélective et quantitative des halogénures [1 - 4].

Bien que les premières synthèses de stibines tertiaires proposées par Michaelis [5] soient déjà anciennes, ces dérivés n'ont été utilisés que tardivement dans le

domaine de la chimie des complexes. Nous proposons d'appliquer les techniques proposées par Dyke [6] et Morgan [7] à des composés plus complexes ainsi qu'à des dérivés radiochimiquement marqués à l'antimoine-124.

Toutes les synthèses mises en oeuvre sont obtenues par réaction entre le trichlorure d'antimoine et un halogénure d'alkyl- ou d'arylmagnésium, suivant l'équation 1 où R représente un groupement alkyle ou aryle. La plupart des



réactifs de Grignard ont été préparés à partir des bromures sauf dans le cas du tri- α -phényléthylantimoine, pour lequel nous ne disposions que du chlorure d' α -phényléthyle. Les dichlorures correspondentes s'obtiennent par halogénéation directe de stibine tertiaire en solution organique (éqn. 2).

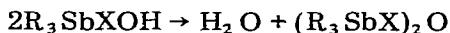
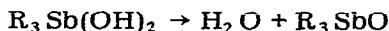


L'équilibre d'extraction hétérogène (éqn. 3) permet d'obtenir la plupart des autres dérivés organoantimoniés au degré d'oxydation 5.



Les réactions (2) sont également applicables à la formation de bromure et iodure de trialkyl- ou de triarylantimoine.

Parallèlement, de nombreuses réactions parasites [8] conduisent aux oxydes et halogénures d'oxybis(triaryl- ou trialkylantimoine) suivant les réactions:



Conditions expérimentales

(a) Stibines tertiaires

Dans le cas des dérivés alkyliques, on opère en milieu oxyde de diéthyle sous courant d'azote sec. Pour obtenir de bons rendements il est nécessaire d'effectuer la condensation avec le trichlorure d'antimoine à basse température. Dans tous les cas, on opère à une température voisine de 0°C. Avec les dérivés aryliques le solvant utilisé était classiquement le tétrahydrofurane.

Le marquage radiochimique à l'antimoine-124 des stibines est réalisé par condensation avec du trichlorure d'antimoine irradié en pile (12 h sous un flux de 10^{11} neutrons \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$) auquel est additionnée la quantité de trichlorure d'antimoine porteur nécessaire à la réaction. Trois semaines après l'irradiation, l'activité radiochimique provient essentiellement de l'antimoine-124, ce qui permet le marquage sélectif du groupement antimonié. Les rendements de synthèse sont reportés sur le Tableau 1.

(b) Halogénures de triaryl- ou trialkylantimoine

Les dichlorures sont en général obtenus par action directe du chlore sur la

TABLEAU 1
RENDEMENTS DE SYNTHÈSE ET POINTS DE FUSION DES STIBINES (R₃Sb) ETUDIÉES

R	Rendement (%)	Point de fusion mesuré (°C)
Phényl	95	48
o-Tolyl	64	96
p-Tolyl	40	150 ^a
o-Xylyl	35	
m-Xylyl	8	50
Mesityl	36	
Ethyl-phenyl	17	171
o-Anisyl	20	183
α-Naphtyl	56	217 - 221
β-Naphtyl	16	120 - 124 ^b
Anthracyl	8	210 - 215
Benzyl	< 10	
Phenyl-ethyl	30	80
n-Octyl	30	
Cyclohexyl	5	
p-Carboxyphenyl	30 ^c	
m-nitrophenyl	90 ^c	201
Styryl	25	^d

^a Les valeurs des points de fusion, rassemblées dans ce tableau concordent avec celles provenant de travaux antérieurs, sauf dans le cas de quelques stibines tertiaires du tri-*p*-tolylantimoine. On peut attribuer ces écarts à la cristallisation du tri-*p*-tolylantimoine avec des molécules de solvant ou plus vraisemblablement à la présence d'oxyde tri-*p*-tolylantimoine très infusible (220 - 270°C) il en est de même pour l'*o*-tolylantimoine [4].

^b Dans ce cas, Harris et al. indiquent que le point de fusion est mal défini et a été déterminé sur de très faibles quantités de produit [11].

^c La tri-*p*-carboxystibine est obtenue par oxydation du *p*-tolylantimoine par le permanganate de potassium, et la trinitrophénylstibine par action du mélange sulfonitrique sur la triphénylstibine.

^d La tristyrylstibine, issue de la condensation du bromure du chlorure de *p*-styrylmagnésium sur le trichlorure d'antimoine, est un liquide qui se polymérise lentement à l'air.

solution de la stibine correspondante dans l'éther éthylique, le tétrahydrofurane ou le chloroforme. Précipité lors de sa formation ou obtenu par évaporation à sec, le composé est ensuite recristallisé (éthanol, diéthoxyde, tétrachlorure de carbone, chloroforme, benzène).

Les dibromures et diiodures sont obtenus de manière analogue avec une solution de brome ou d'iode dans le tétrachlorure de carbone. Les difluorures sont préparés à partir d'autres dihalogénures en solution chloroformique, et par extraction par solvant, la phase aqueuse en présence contenant essentiellement de l'acide fluorhydrique *N* ou *2N*. Après une agitation d'une durée de 10 minutes les difluorures sont alors simplement obtenus par évaporation à sec de la solution chloroformique. Le rendement est supérieur à 95%. Les dichlorures peuvent être également obtenus par ce procédé, à partir des diiodures correspondants.

Propriétés physico-chimiques

(1) Points de fusion

Le Tableau 1 rassemble, outre les rendements de synthèse, les valeurs des points de fusion obtenues à l'aide d'un banc de mesure Köfler. Les résultats concordent en général avec ceux des travaux antérieurs, rassemblés dans les ouvrages de Dub [9], Doak et Freedman [8].

TABLEAU 2

SOLUBILITES DE STIBINES A 25° C (moles/l) (Précision: 50%)

Composé	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme
(C ₁₄ H ₉) ₃ Sb		1.5·10 ⁻³
[m-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃] ₃ Sb	2·10 ⁻³	3·10 ⁻³
[2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂] ₃ Sb	3·10 ⁻³	3·10 ⁻³
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb	1.2·10 ⁻³	3·10 ⁻³
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb	5·10 ⁻⁴	
(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₃ Sb	5·10 ⁻²	10 ⁻²
(p-C ₆ H ₅ CH=CH) ₃ Sb	2·10 ⁻³ ^a	5·10 ⁻³ ^a
(α-C ₁₀ H ₉) ₃ Sb	10 ⁻²	10 ⁻¹
(β-C ₁₀ H ₉) ₃ Sb	10 ⁻²	2·10 ⁻¹
(o-C ₆ H ₁₁) ₃ Sb	1.3·10 ⁻¹	1.5·10 ⁻¹
(C ₆ H ₅) ₃ Sb	1	1.5
(n-C ₈ H ₁₇) ₃ Sb	∞	∞

^a La solubilité de la tristyrylstibine varie avec son degré de polymérisation et n'est donc donnée qu'à titre indicatif.

(2) Solubilités et coefficients de partage

Ce sont des paramètres importants pour l'utilisation de ces composés à des fins analytiques. Excepté pour les sels de tétraphénylstibonium [10], il n'existe pas de telles données dans la littérature.

Les solubilités dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène, de quelques stibines tertiaires et de quelques-uns de leurs dérivés halogénés sont reportées sur les Tableaux 2 et 3.

La valeur des coefficients de partage (rapport des activités) entre un solvant organique et la phase aqueuse est nécessaire à l'obtention des valeurs des constantes de stabilité des dihalogénures de triaryl-(ou alkyl-)antimoine (Tableau 4).

Une première approche expérimentale de ces coefficients consiste à assimiler la constante de partage d'une espèce moléculaire donnée au rapport de ses concentrations respectivement dans les deux phases considérées indépendamment l'une de l'autre. En considérant ces solutions comme idéales, ces constantes ne dépendent pas de la valeur absolue des concentrations. Par suite il est possible

TABLEAU 3

SOLUBILITES DE QUELQUES DIHALOGENURES ORGANOANTIMONIES A 25° C (moles/l) (Les trioctyl-, tricyclohexyl-, tri-o-xylylstibines et leurs dérivés liquides à la température ambiante sont miscibles en toutes proportions aux solvants suivants).

Composé	Solvant		
	Benzène	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme
(C ₆ H ₅) ₃ SbCl ₂	1	0.3	1.8
(C ₆ H ₅) ₃ SbF ₂	1.6	0.8	2·10 ⁻¹
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbCl ₂	2.5·10 ⁻³	8·10 ⁻³	9·10 ⁻³
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbF ₂			1.5·10 ⁻²
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbCl ₂			0.1
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbF ₂	4.5·10 ⁻²	3·10 ⁻²	0.15
(α-C ₁₀ H ₉) ₃ SbCl ₂	1.5·10 ⁻³	2.5·10 ⁻³	2.5·10 ⁻²
(α-C ₁₀ H ₉) ₃ SbF ₂	10 ⁻²	3.5·10 ⁻³	6.5·10 ⁻²
(C ₆ H ₅) ₃ Sb(OH) ₂	3	0.3	
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb(OH) ₂			5.5·10 ⁻²
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb(OH) ₂	8·10 ⁻³	4·10 ⁻³	6·10 ⁻³

TABLEAU 4
COEFFICIENTS DE PARTAGE DE QUELQUES HALOGENURES ORGANOANTIMONIES

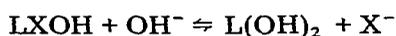
Composé	Solvant		
	Benzène	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme
Ph ₃ Sb(OH) ₂	10 ⁴	10 ³	
Ph ₃ SbCl ₂	10 ⁵	3·10 ⁴	2·10 ⁵
Ph ₃ SbF ₂	5·10 ⁴	3·10 ⁴	7,5·10 ³
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb(OH) ₂			10 ³
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbCl ₂	5·10 ²	1,6·10 ³	1,8·10 ³
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbF ₂			1,5·10 ³
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb(OH) ₂	40	20	30
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbCl ₂			2,5·10 ⁵
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbF ₂	10 ³	6·10 ²	3·10 ³
(α-C ₁₀ H ₉) ₃ SbCl ₂	70	7	6
Ph ₄ SbOH	3·10 ³	1,5·10 ³	10 ⁴
Ph ₄ SbCl		2	
Ph ₄ SbF		2,5·10 ²	
(Ph ₄ Sb) ₂ SO ₄		4,8·10 ³	

d'évaluer ces constantes en déterminant le rapport des solubilités du composé étudié respectivement dans le solvant et dans l'eau.

La faible solubilité de ces composés en phase aqueuse rend peu commodes les techniques usuelles de dosage, aussi cette grandeur a été atteinte grâce au marquage radiochimique avec l'antimoine-124. Le composé étudié, de radioactivité spécifique connue, est mis à agiter en suspension pendant quelques jours dans la phase aqueuse convenablement acidifiée pour éviter toute hydrolyse, voire toute dissociation électrolytique. La mesure de l'activité spécifique de la solution permet alors de déduire la solubilité de l'espèce chimique considérée. Les valeurs obtenues sont consignées sur le Tableau 3.

(3) Hydrolyse

Les réactions correspondantes s'écrivent:



X = F, Cl, Br ou I et L = R₃ Sb

A ces équilibres on peut associer des constantes d'hydrolyse définies par les relations:

$$K_1^{\text{XOH}} = \frac{[\text{LXOH}][\text{X}^-]}{[\text{LX}_2][\text{OH}^-]}$$

$$K_2^{\text{XOH}} = \frac{[\text{L(OH)}_2][\text{X}^-]}{[\text{LXOH}][\text{OH}^-]}$$

Les courbes d'hydrolyse des dérivés correspondants jointes à la connaissance des constantes de partage, permettent d'atteindre en première approximation l'ordre de grandeur de telles constantes.

La Figure 1 donne à titre d'exemple la courbe d'hydrolyse obtenue avec le difluorure d'*o*-tolylantimoine. Le Tableau 5 rassemble les valeurs des constantes

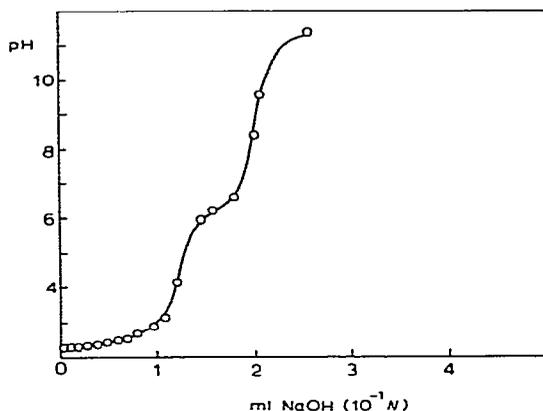


Fig. 1. Hydrolyse du difluorure d'*o*-tolylantimoine (10 ml, 10^{-2} M, dans CHCl_3).

TABEAU 5

VALEURS DES CONSTANTES D'HYDROLYSE (Incertitude ± 1)

Composé	Solvant	$\log_{10} K_1^{\text{XOH}}$	$\log_{10} K_2^{\text{XOH}}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$	C_6H_6	9	7
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	9,5	7,5
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	8	6,5
$(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_9)_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	9	7,5
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	9	5
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	7,5	5
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	10	9
$(o\text{-C}_6\text{H}_{11})_3\text{SbCl}_2$	CHCl_3	8	4,5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbF}_2$	C_6H_6	7	4,5
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$	CHCl_3	7,5	5
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbF}_2$	CHCl_3		6

d'hydrolyse de quelques dérivés organoantimoniés au degré d'oxydation 5. Comparées à celles obtenues précédemment avec les dérivés du triphenylantimoine, on observe une très grande similitude de comportement (vis-à-vis de l'hydrolyse) de tous ces dérivés.

Remerciements

Nous tenons à remercier Madame R. Barathieu pour la réalisation pratique de nombreuses synthèses. Nous remercions également le C.E.A. en la personne de Monsieur G. Baudin, Chef de la Section Chimie Analytique, de l'intérêt et de l'aide qu'il porte à nos recherches.

Bibliographie

- 1 D. Sandino, Thèse Doct. Sci., Univ. de Lyon (à soutenir).
- 2 H. Chermette, Thèse Doct. Sci. Univ. de Lyon, 1973.
- 3 C. Martelet, Thèse Doct. Sci. Univ. de Lyon, 1973.
- 4 M. Benmalek, Thèse spécialité (3^o cycle), Univ. de Lyon, 1972.

- 5 A. Michaelis et V. Genzken, Ber., 17 (1884) 924.
- 6 W.J.C. Dyke, W.C. Davies et W.J. Jones, J. Chem. Soc., (1930) 463.
- 7 J.W. Morgan et F.M.G. Micklewait, J. Chem. Soc., (1911) 2286.
- 8 G.O. Doak et L.C. Freedman, Organometallic compounds of arsenic, antimony and bismuth, Wiley, New York, 1970.
- 9 M. Dub, Organometallic compounds, Springer-Verlag, Berlin, 1968.
- 10 K.D. Mofett, J.R. Simmler et H.A. Potratz, Anal. Chem., 28 (1956) 1356.
- 11 J.I. Harris, S.T. Bowden et W.J. Jones, J. Chem. Soc., (1947) 1568.