

BASICITÉ DES ALCOXYÉTAINS: INFLUENCE DES SUBSTITUANTS

JOEL PIJSELMAN et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33-Talence (France)

(Reçu le 6 mai 1972)

SUMMARY

The basicity of two series of aromatic substituted alkyltin alkoxide compounds, tributyltin phenoxide and dimethylphenyltin methoxide, is studied using infrared spectroscopy. Electron releasing groups increase the availability of oxygen lone pairs and a very good linear correlation is shown between the logarithms of the relative basicities and substituent Hammett σ constants.

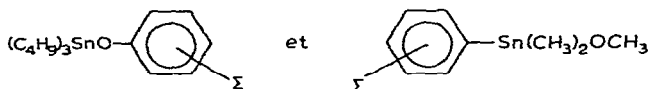
RÉSUMÉ

La basicité de deux séries d'alcoxyétains substitués sur le noyau aromatique, les phénoxytributylétains et les méthoxydiméthylphénylétains, est étudiée par spectrographie infrarouge. On montre que les groupes donneurs d'électrons augmentent la disponibilité des doublets de l'oxygène et qu'il existe une très bonne relation linéaire entre le logarithme des basicités relatives et les constantes σ de Hammett.

INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés aux alcoxyétains R_2SnOR' , mais aucune étude systématique de la basicité de ces composés en fonction de la nature des substituants n'avait été réalisée. On peut simplement noter qu'une évaluation des basicités relatives de $(C_4H_9)_3SnOCH_3$ et de $(C_4H_9)_3SnOC_6H_5$ a été décrite¹ mais elle reflète simplement la superposition des effets stériques et électroniques des substituants R' .

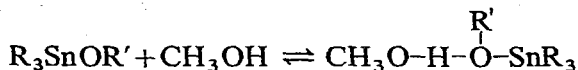
Parallèlement à une étude de la réactivité^{2,3} des composés du type:



nous avons évalué l'influence des substituants Σ sur la basicité de ces alcoxyétains. L'étude des deux séries de composés permet de relier la disponibilité des doublets de l'oxygène à l'effet électronique du substituant, indépendamment de toute influence stérique.

Les basicités relatives ont été déterminées, par spectrographie IR, en mesurant la différence $\Delta\nu$ (cm^{-1}) entre les fréquences $\nu(OH)$ libre et $\nu(OH)$ associée d'un don-

neur de proton⁴; pour cela, nous avons enregistré le spectre de chaque composé en solution dans le tétrachlorure de carbone contenant du méthanol:



RÉSULTATS ET DISCUSSION

(1) Phénoxytributylétains substitués

La variation de $\nu(OH)$ du méthanol pour les mélanges alcoxyétain-tétrachlorure de carbone-méthanol est représentée sur la Fig. 1; les abaissements de fré-

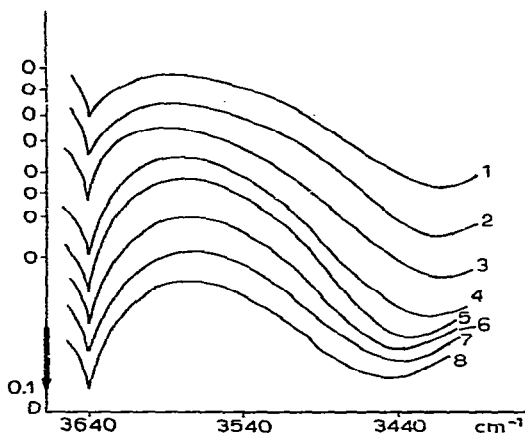


Fig. 1. Variation de $\nu(OH)$ du méthanol pour les phénoxytributylétains substitués. 1, *p*-OCH₃; 2, *p*-C(CH₃)₃; 3, *p*-CH₃; 4, H; 5, *p*-F; 6, *p*-Cl; 7, *p*-Br; 8, *m*-Cl.

quences obtenus sont consignés dans le Tableau 1. La reproductibilité des maximums d'absorption est de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande associée. Nous avons relié la valeur $\Delta\nu$ en cm^{-1} de l'abaissement de fréquence aux valeurs des constantes σ de Hammett des substituants fixés sur le noyau benzénique: on obtient une très bonne relation linéaire entre ces deux paramètres (Fig. 2):

$$\Delta\nu (\text{cm}^{-1}) = -(58.6 \pm 2.3) \sigma + 211.7 \text{ (coefficient de corrélation, } r=0.996)$$

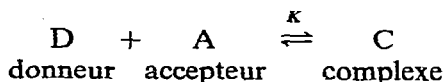
TABLEAU 1

ABAISSEMENT DE FRÉQUENCE $\Delta\nu$ (cm^{-1}) DU MÉTHANOL POUR LES PHÉNOXYTRIBUTYLÉTAINS SUBSTITUÉS

Concentration en alcoxyétain, 0.49 M; concentration en méthanol, 0.06–0.07 M; épaisseur de cellule, 1.4 mm.

Σ	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	Σ	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
<i>m</i> -Cl	188	H	213
<i>p</i> -Br	198	<i>p</i> -CH ₃	222
<i>p</i> -Cl	200	<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	222
<i>p</i> -F	209	<i>p</i> -OCH ₃	227

Lorsque l'autoassociation du donneur de proton est négligeable, seul l'équilibre :



est à considérer⁵ : $K = [C]/([A][D])$, $[D] = [D]_0 - [C]$, $[D]_0$ = concentration initiale du donneur de proton, $[A] = [A]_0 - [C]$, $[A]_0$ = concentration initiale de l'accepteur de proton ; comme $[A]_0 \gg [D]_0$, $K' = K[A]_0 = [C]/[D]$.

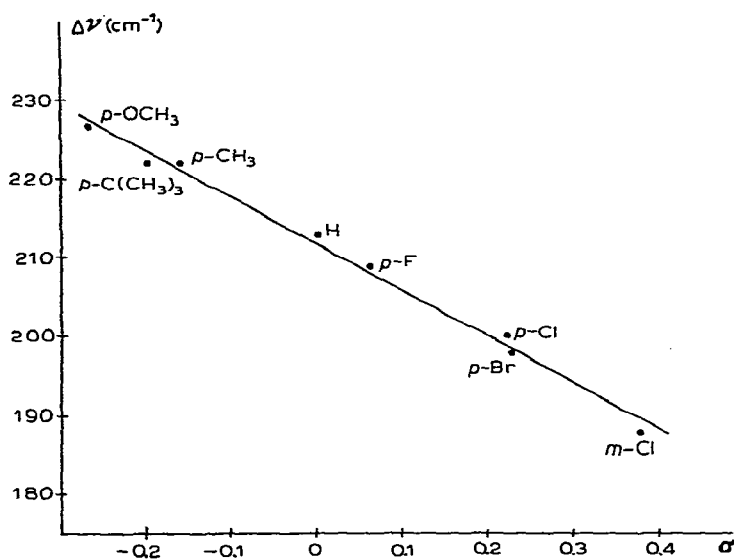


Fig. 2. Variations de $\Delta\nu$ du méthanol pour les phénoxytributyltains substitués en fonction des constantes σ de Hammett.

Si la détermination des valeurs des constantes d'équilibre demande une étude plus approfondie⁶, le rapport de ces constantes (basicité relative) pour un substituant Σ et pour H peut être obtenu en effectuant le rapport des absorbances correspondantes.

Les variations $\Delta\nu(\text{OH})$ associées, étant assez faibles, on peut estimer que le recouvrement éventuel des bandes libres et associées est toujours le même.

$$K'_\Sigma = K_\Sigma[A]_{0\Sigma} = \frac{d(C_\Sigma)}{\varepsilon_1 \cdot l} \cdot \frac{\varepsilon_2 \cdot l}{d(D_\Sigma)}$$

ε_1 , coefficient d'extinction moléculaire de la vibration $\nu(\text{OH})$ associée ; ε_2 , coefficient d'extinction moléculaire de la vibration $\nu(\text{OH})$ libre ; $d(C_\Sigma)$, absorbance de la vibration $\nu(\text{OH})$ associée pour le substituant Σ ; $d(D_\Sigma)$, absorbance de la vibration $\nu(\text{OH})$ libre pour le substituant Σ .

On peut admettre que le coefficient d'extinction moléculaire de la vibration $\nu(\text{OH})$ libre est constant. D'autre part, bien que le coefficient relatif à la vibration associée dépende de $\Delta\nu$, sa valeur peut être considérée comme constante, compte tenu du fait que $|\Delta\nu_H - \Delta\nu_\Sigma|$ est faible.

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$K'_H = K_H[A]_{0H} = \frac{d(C_H)}{\varepsilon_1 \cdot l} \cdot \frac{\varepsilon_2 \cdot 1}{d(D_H)}$$

D'autre part, comme $[A]_{0H} = [A]_{0\Sigma}$ et que les spectres sont enregistrés sous la même épaisseur, on tire:

$$\frac{K'_\Sigma}{K'_H} = \frac{K_\Sigma}{K_H} = \frac{d(C_\Sigma)}{d(D_\Sigma)} \cdot \frac{d(D_H)}{d(C_H)}$$

Le logarithme de ce rapport (Tableau 2) donne une très bonne relation linéaire avec les constantes σ de Hammett (Fig. 3):

$$\log \frac{K'_\Sigma}{K'_H} = -0.55 \sigma - 0.002 \quad (r = 0.997)$$

TABLEAU 2

BASICITÉ RELATIVE DES PHÉNOXYTRIBUTYLÉTAINS SUBSTITUÉS

Σ	$\log K'_\Sigma/K'_H$	Σ	$\log K'_\Sigma/K'_H$
<i>m</i> -Cl	-0.21	H	0
<i>p</i> -Br	-0.15	<i>p</i> -CH ₃	0.11
<i>p</i> -Cl	-0.12	<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	0.12
<i>p</i> -F	-0.065	<i>p</i> -OCH ₃	0.13

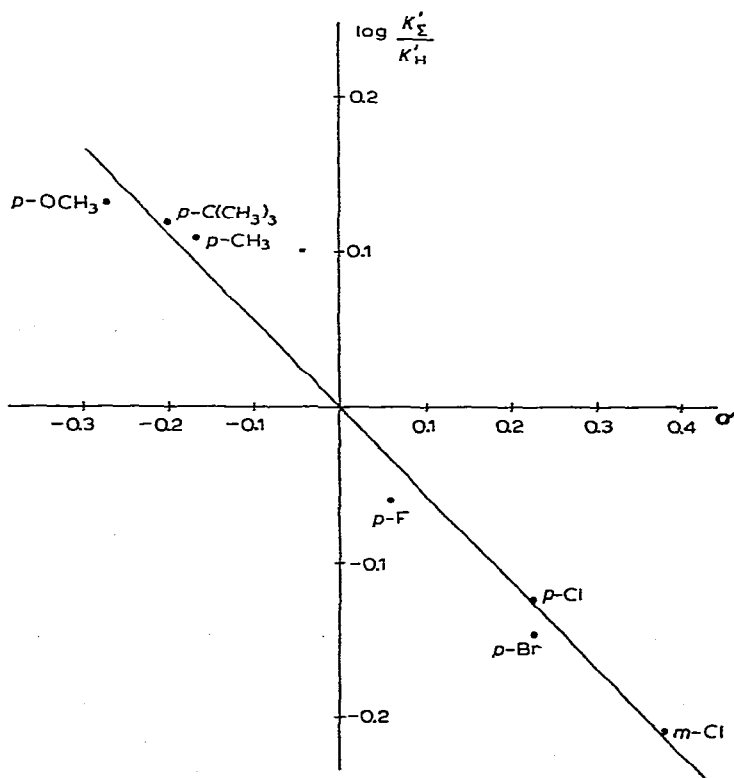


Fig. 3. Évolution de la basicité relative des phénoxytributylétains substitués en fonction des constantes σ de Hammett.

La valeur de ρ (-0.55) indique une variation assez importante de la disponibilité des doublets de l'oxygène, en fonction de l'effet électronique du substituant lié au noyau aromatique.

Nous avons essayé, d'autre part, de déterminer l'influence des substituants Σ sur le déplacement de la vibration $\nu_1(\text{SnOC})$ dans un solvant donneur de proton comme HCBBr_3 . Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Le toluène (solvant

TABLEAU 3

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS $\nu_1(\text{SnOC})$ DES PHÉNOXYTRIBUTYLÉTAINS SUBSTITUÉS, DANS LE TOLUÈNE ET LE BROMOFORME

Concentration en alcoxyétain, 0.1 M; épaisseur de cellule, 0.2 mm.

Σ	$\nu_1(\text{SnOC})$ (cm^{-1}) toluène	$\nu_1(\text{SnOC})$ (cm^{-1}) HCBBr_3	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Σ	$\nu_1(\text{SnOC})$ (cm^{-1}) toluène	$\nu_1(\text{SnOC})$ (cm^{-1}) HCBBr_3	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
<i>m</i> -Cl	1270	1267	3	H	1261	1257	4
<i>p</i> -Br	1275	1272	3	<i>p</i> - CH_3	1257	1254	3
<i>p</i> -Cl	1273	1267	6	<i>p</i> - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1263	1259	4
<i>p</i> -F	1275	1272	3	<i>p</i> - OCH_3	1230	1228	2

TABLEAU 4

ABAISSEMENT DE FRÉQUENCE $\Delta\nu$ (cm^{-1}) DU MÉTHANOL POUR LES MÉTHOXYDI-MÉTHYLPHÉNYLÉTAINS SUBSTITUÉS

Concentration en alcoxyétain, 0.485 M; concentration en méthanol, 0.07 M; épaisseur de cellule, 1.4 mm.

Σ	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -F	H	<i>p</i> - CH_3	<i>p</i> - OCH_3
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	300	306	310	317	327

de référence) et le bromoforme (solvant donneur) ont été choisis parce qu'ils ne présentent pas d'absorption notable dans la région étudiée. On constate, d'une part, qu'il n'y a pas de relation simple entre la fréquence $\nu_1(\text{SnOC})^*$ et l'effet électronique du substituant et, d'autre part, que l'abaissement de fréquence observé, qui devrait refléter la basicité des espèces, n'est pas significatif.

(2) Méthoxydiméthylphénylétains substitués

La variation de $\nu(\text{OH})$ du méthanol pour les mélanges alcoxyétain-tétrachlorure de carbone-méthanol est représentée sur la Fig. 4. Les abaissements de fréquence correspondants sont consignés dans le Tableau 4. Comme précédemment, nous obtenons une bonne relation linéaire entre l'abaissement et les constantes σ de Hammet (Fig. 5):

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = -(52.5 \pm 3.2) \sigma + 310.4 \quad (r=0.982)$$

et entre le logarithme du rapport des constantes d'équilibre et ces mêmes constantes (Tableau 5 et Fig. 6).

* $\nu_1(\text{SnOC})$ résulte probablement du couplage entre une vibration $\nu(\text{SnOC})$ et une vibration du cycle aromatique⁷.

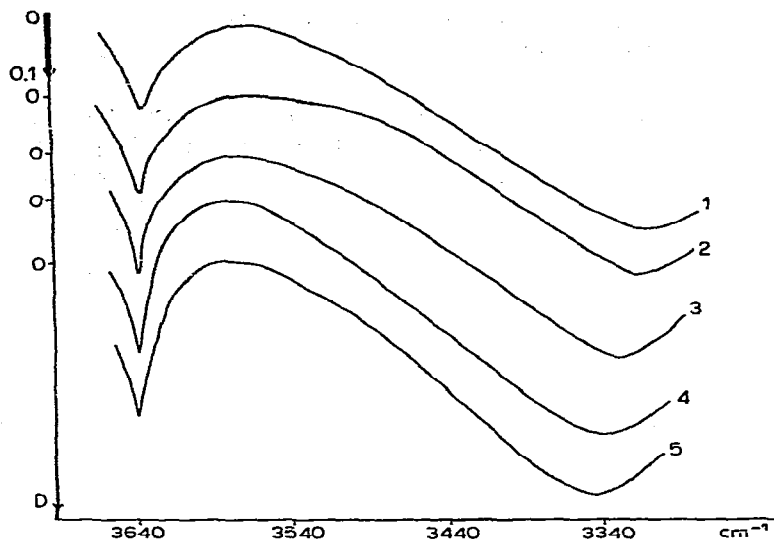


Fig. 4. Variation de $\nu(\text{OH})$ du méthanol pour les méthoxydiméthylphénylétains substitués. 1, $p\text{-OCH}_3$; 2, $p\text{-CH}_3$; 3, H; 4, $p\text{-F}$; 5, $p\text{-Cl}$ (conditions expérimentales; voir Tableau 4).

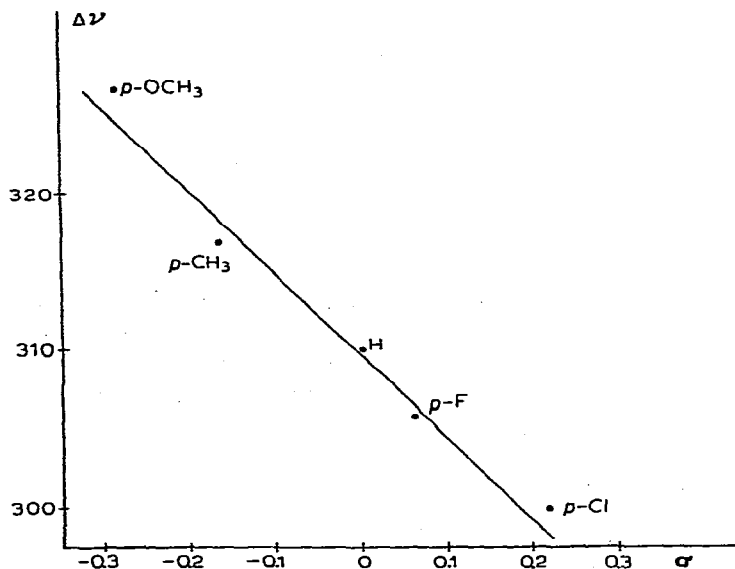


Fig. 5. Variations de $\Delta\nu$ du méthanol pour les méthoxydiméthylphénylétains substitués en fonction des constantes σ de Hammett.

TABLEAU 5

BASICITÉ RELATIVE DES MÉTHOXYDIMÉTHYLPHÉNYLÉTAINS SUBSTITUÉS

Σ	$p\text{-Cl}$	$p\text{-F}$	H	$p\text{-CH}_3$	$p\text{-OCH}_3$
$\log K'_\Sigma/K'_H$	-0.086	-0.050	0	0.054	0.120

$$\log \frac{K'_{\Sigma}}{K'_H} = -0.45 \sigma - 0.005 \quad (r = 0.983)$$

Il faut remarquer que la basicité globale du méthoxydiméthylphénylétain est sensiblement égale à celle du méthoxytributylétain ($\Delta\nu = 329 \text{ cm}^{-1}$)¹. La contribution de deux groupements méthyles et d'un phényle serait donc identique à celle de trois butyles (compensation des effets stériques et électroniques). D'autre part, la réactivité de ces deux alcoxyétains est la même vis à vis d'hydrogénosilanes³.

Le rapport des constantes d'équilibre est légèrement moins sensible aux effets de substituants dans le cas des méthoxydiméthylphénylétains ($\rho = -0.45$) que dans celui des phénoxytributylétains ($\rho = -0.55$); cet abaissement est dû au phénomène d'écran crée par l'atome d'étain.

Parallèlement, nous avons examiné les spectres RMN des méthoxydiméthylphénylétains substitués. On observe que le déplacement chimique des méthyles liés à l'étain évolue régulièrement avec l'effet électronique du substituant (Tableau 6); on note également une bonne corrélation entre le déplacement chimique et les constantes σ de Hammett:

$$\delta \text{ (ppm)} = (0.273 \pm 0.026) \sigma + 0.526 \quad (r = 0.998)$$

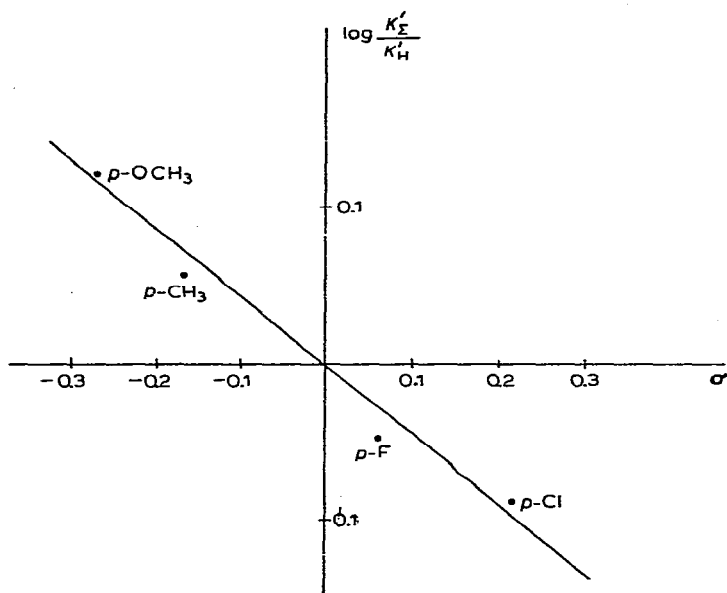


Fig. 6. Évolution de la basicité relative des méthoxydiméthylphénylétains substitués en fonction des constantes σ de Hammett.

TABLEAU 6

DÉPLACEMENT CHIMIQUE DES MÉTHYLES LIÉS À L'ÉTAIN DANS LES MÉTHOXYDIMÉTHYLPHÉNYLÉTAINS SUBSTITUÉS (solvant, CCl_4)

Σ	$p\text{-Cl}$	$p\text{-F}$	H	$p\text{-CH}_3$	$p\text{-OCH}_3$
δ (ppm)	0.590	0.545	0.522	0.476	0.457

La relation entre le déplacement chimique d'un méthyle et l'électronégativité du groupe qui lui est liée, est bien connue⁸; on peut ainsi envisager une variation de l'électronégativité, donc du pouvoir inductif du métal, quand on substitue différemment le noyau benzénique. En particulier, lorsqu'on passe d'un substituant *p*-Cl à *p*-OCH₃, la RMN révèle une augmentation de l'effet inductif donneur du métal, qui tend à repousser les électrons de la liaison Sn-O vers l'oxygène et par conséquent, à augmenter la disponibilité des doublets non liants. Ce résultat est en parfait accord avec l'augmentation de basicité que nous avons mise en évidence par spectrographie IR.

L'ensemble de ces résultats montre que la basicité des alcoxyétains R₃SnOR' est fonction de la nature des substituants liés tant à l'étain qu'à l'oxygène. Si l'on s'affranchit des effets stériques, en comparant des séries homogènes d'alcoxyétains substitués sur un noyau aromatique, on constate que les groupes donneurs d'électrons augmentent la basicité. Il existe une excellente relation quantitative entre le logarithme des basicités relatives et les constantes de Hammett des substituants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Leitz équipé, suivant la région spectrale, d'un réseau (300 t/mm) et d'un prisme (NaCl). Pour les spectres de RMN, nous avons utilisé un appareil Varian A 60 fonctionnant à 60 Mégacycles; les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane en référence interne.

Les conditions d'enregistrement des différents spectres sont décrites dans les Tableaux 1, 3, 4 et 6. Les corrélations de Hammett ont été établies à l'aide d'une calculatrice Hewlett-Packard HP 9100 B Programma, en utilisant un programme de moindres carrés.

Les phénoxytributylétains substitués ont été obtenus par *trans*-alcoxylation du méthoxytributylétain par les phénols substitués⁹. La synthèse des méthoxydiméthylphénylétains substitués, mise au point au laboratoire, est décrite par ailleurs¹⁰.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Professeur P. Pineau et Madame le Docteur A. Marchand pour de très utiles discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 379.
- 2 J. Pijselman et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C72.
- 3 J. Pijselman et M. Pereyre, résultats non publiés.
- 4 H. D. Joester et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3817.
- 5 E. D. Becker, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 436.
- 6 P. Pineau, *Thèse Sciences*, Bordeaux 1961.
- 7 J. Mendelsohn, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux 1967.
- 8 B. P. Dailey et J. H. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 9 G. P. Mack et E. Parker, *U.S. Patent*, 2727917; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 10761.
- 10 J. Pijselman et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 274 (1972) 1583.