

*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  $\sigma_{IR}^{\circ}$  constants for organostannic substituents, as well as the existence of a relation between *para*-fluorine chemical shifts and  $\sigma_{IR}^{\circ}$ .

#### Résumé

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

#### Introduction

Les interactions électroniques substituant—cycle en série aromatique peuvent être exprimées par les paramètres  $\sigma^{\circ}$ ,  $\sigma_R^{\circ}$  et  $\sigma_I$ , dérivés des travaux de Hammett [1]. Le point sur cette question a été fait par Katritzky [2]. Rappelons que:  $\sigma^{\circ}$  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  $^{19}\text{F}$ , soit de la spectroscopie infrarouge ( $\sigma_{\text{R}(\text{RMN})}^{\circ}$  ou  $\sigma_{\text{R}(\text{IR})}^{\circ}$ );  $\sigma_{\text{I}}$  reflète l'effet inductif de ce substituant et est obtenu par la RMN de  $^{19}\text{F}$  [3,4].

On peut donc accéder à  $\sigma^{\circ}$  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  $^{19}\text{F}$  [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  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{16}$ ), 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  $A_{\text{meta}}$ .

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  $^{19}\text{F}$  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  $A_{\text{para}}$ , 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  $FC_6H_4X$  EN INFRAROUGE

X	$A_{para}^c$	$A_{meta}^c$	$\sigma_{R(IR)}^o$ <sup>e</sup>	$\sigma_{R(RMN)}^o$ <sup>f</sup>
$(CH_3)_3Sn^a$	3133	3967	-0.152	+0.012
$(C_2H_5)_3Sn^a$	3152	3904	-0.147	+0.007
$(C_2H_5)_2SnCl^a$	2410	2606	-0.010	+0.059 <sup>g</sup>
$(C_2H_5)SnCl_2^a$	2854	3070	-0.065	+0.105 <sup>g</sup>
$SnCl_3^a$	3408	3714	-0.132	+0.154
$(C_2H_5)_2SnI^a$	3153	3556	-0.117	+0.050 <sup>g</sup>
$(3-FC_6H_4)_3Sn^a$	—	3560 <sup>d</sup>	-0.117	+0.043
$CH_3^b$	750	3270	-0.1	—
$(CH_3)_3Si^b$	3360	2410	+0.02	—

<sup>a</sup> Solvant  $CHCl_3$ . <sup>b</sup> Solvant  $CCl_4$ , réf. 10. <sup>c</sup> Cf. partie expérimentale et réf. 14. <sup>d</sup> A est divisé par le nombre de noyaux aromatiques équivalents (ici: 4). <sup>e</sup> D'après l'équation 1. <sup>f</sup> Pour le calcul de  $\sigma_{R(RMN)}^o$  se reporter à la réf. 12. Solvant  $CHCl_3$ . <sup>g</sup> Ce travail. Pour les déplacements chimiques du fluor, cf. Tableau 2.

Les substituants  $SnA_3$  ou apparentés ( $SnA_2B$ ) 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,  $\sigma_{R(IR)}^o$  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  $Si(CH_3)_3$ , 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  $\sigma_{R(RMN)}^o$ . Pour le substituant  $SnCl_3$  cependant, l'écart entre les valeurs  $\sigma_{R}^o$  obtenues par RMN et IR est relativement important, bien que la valeur négative de  $\sigma_{R(IR)}^o$  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  $\sigma_{R(IR)}^o$  étant obtenues à partir de dérivés *meta*-disubstitués  $3-FC_6H_4X$  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  $\sigma_I$  traduisent les interactions à tracers le squelette  $\sigma$  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  $\sigma_{IR}^o$ , 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  $\delta_F^o = f(\sigma_{IR}^o)$  qui nous permet de compléter celle établie par RMN de  $^{19}F$  [12]:

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

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

TABLEAU 2

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

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

<sup>a</sup> Réf. 11 et 12. En Hz à 94.1 MHz. (référence C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F). Solvant CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Ce travail. <sup>c</sup> Réf. 14. <sup>d</sup>  $\sigma_I = 0.6 - \frac{\delta_F^m/94.1}{7.1}$ , réf. 4 et 12. <sup>e</sup> Cf. Tableau 1. <sup>f</sup>  $\sigma_{IR}^o(X) = \sigma_{R(IR)}^o(X) + \sigma_I(X)$ .

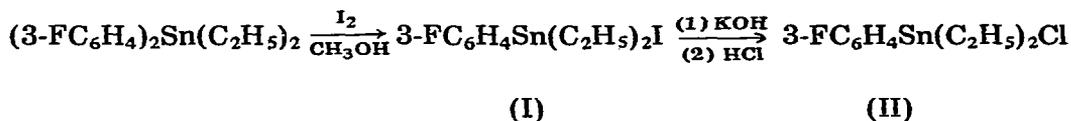
précédemment [13] à tout substituant de type SnABC, quelle que soit sa complexité. Elle permet en outre, d'accéder à un paramètre d'interaction tel que  $\sigma_{IR}^o$ , pouvant être retenu comme échelle potentielle du comportement d'un tel substituant lors de réactions chimiques, ou comme support d'études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

### Partie expérimentale

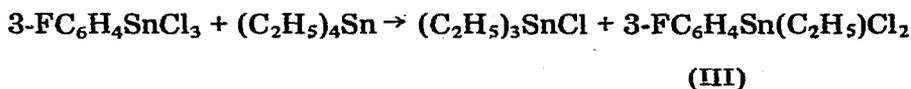
La synthèse des produits nouveaux I, II, III dont les caractéristiques sont:

	Eb (°C/mmHg)	Analyse (trouvé (calc.) (%))	
		C	H
I	110/1	30.21 (30.10)	3.52 (3.50)
II	105/1	39.15 (39.06)	4.78 (4.55)
III	95/1	30.90 (30.60)	2.90 (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<sup>-1</sup> sur un appareil

Perkin—Elmer 225. L'épaisseur, proche de 100  $\mu$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{mol l}^{-1}$ ;  $a$ , la densité optique déterminée par rapport à la ligne base, et  $d\nu$  l'intervalle d'intégration en  $\text{cm}^{-1}$ . Une expansion d'abscisse de 5 permet un pointage précis pour l'intégration tous les  $\text{cm}^{-1}$ , entre 1540 et 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

## 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.