

ORIGINE DE L'ÉTAIN FORMÉ DURANT LES ÉLECTROLYSES DU DICHLORURE DE MÉTHYLPHÉNYLÉTAIN

MICHÈLE ENGEL et MARGUERITE DEVAUD *

I.N.S.A. de Rouen, B.P. 08, 76130 Mont Saint Aignan (France)

(Reçu le 20 novembre 1985)

Summary

Studies of electroreduction of methylphenyltin dichloride and dihydride enabled us to follow the formation of bis(chloromethylphenyltin). This dimer decays rapidly in the solid state. Migration of a phenyl group and disproportionation of the resulting chloromethyltin derivative initiate the formation of amalgamated tin and trisubstituted organotin compounds during electrolysis of the dichloride.

Résumé

L'étude de la réduction électrochimique du chlorure et de l'hydruure de méthylphénylétain nous a permis de suivre la formation du bis(chlorométhylphénylétain). Ce dimère se décompose assez rapidement à l'état solide. La migration d'un groupe phényle et la dismutation du chlorométhylétain formé entraînent la formation d'étain amalgamé et de composés trisubstitués durant l'électrolyse du dichlorure.

Introduction

Dans le cadre général de l'étude que nous avons entreprise sur le comportement électrochimique des halogénures de diarylétain et de leurs dérivés, nous avons relevé la formation d'étain au cours de la réduction sur électrode de mercure du chlorure de diphenylétain dans le milieu MeOH + LiCl. Pour déterminer quelle est l'espèce transitoire qui se décompose, nous nous proposons d'étudier le comportement électrochimique d'un composé dissymétrique, le dichlorure de méthylphénylétain.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'étain provient de la décomposition du bis(chlorométhylphénylétain) issu de la réduction. Le transfert d'un groupe phényle suivi de la dismutation du chlorométhylétain permet d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés.

* Adresse de correspondance.

Résultats et discussion

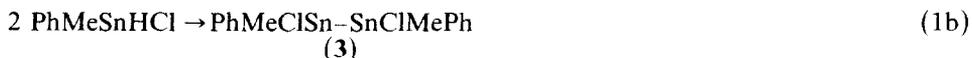
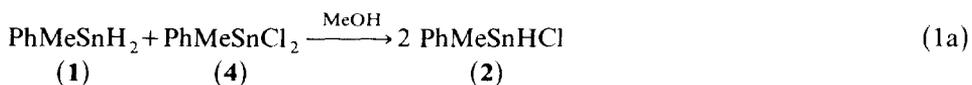
Pour plus de clarté, nous commencerons par décrire le comportement des produits issus de la réduction.

1. Hydrures

Le dihydruure de méthylphénylétain **1** qui est stable plusieurs heures dans le méthanol est oxydé suivant deux vagues Ia et IIa: MeOH + 0.1 mol l⁻¹ de LiCl: $E_{1/2}$ (Ia) -0.25 V/ECS, $E_{1/2}$ (IIa) 0.05 V/ECS. La vague IIa est d'autant plus nette que la solution est plus diluée.

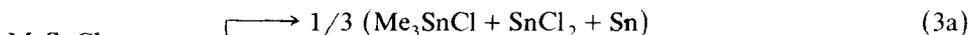
Par addition d'ions OH⁻, on observe l'apparition d'une vague vers -0.5 V/ECS; les phénomènes observés, rigoureusement identiques à ceux décrits pour le dihydruure de diphenylétain [1] suggèrent donc la formation réversible du complexe [PhMeSnH₂(OH)₂]²⁻.

En solution diluée, l'hydruure **1** ne réagit pas instantanément sur le dichlorure. Le chlorométhylphénylstannane **2** formé est caractérisé par sa vague d'oxydation IIa et ses vagues de réduction IIc et II'c situées respectivement vers -0.9 et -1.3 V/ECS. Le monohydruure **2** n'est pas stable en solution et évolue en quelques heures pour donner un produit qui présente un pic anodique IIIa et trois vagues cathodiques IIIc, III'c et III''c situés respectivement vers -0.50, -0.55, -1.0 et -1.4 V/ECS. La vague prépondérante III''c est terminée par un pic important. D'après les résultats obtenus pour les composés symétriques aliphatiques et aromatiques [2-5], les vagues III sont attribuées à la formation du dimère **3**:



A l'état pur, le dihydruure **1** réagit exothermiquement sur le dichlorure **4** pour donner un dégagement d'hydrogène et un produit jaune qui évolue avec le temps. Après évolution, le spectre RMN du mélange formé montre qu'il contient globalement un groupe phényle pour un groupe méthyle, les produits Ph₂MeSnCl, Me₃SnCl et Ph₂Me₂Sn, dans le rapport 9/3/2, sont identifiés par leurs signaux méthyle. La polarographie indique de plus la présence d'étain(II), le dimère **3** n'est observé qu'à l'état de traces.

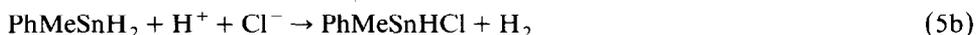
D'après les travaux de Neumann et coll. [6] sur la stabilité thermique de divers sels de tétraméthylétain, il paraît possible de conclure que les décompositions ont lieu sur le dimère, elles s'écrivent alors:



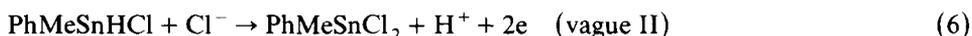
La réaction 2 est identique à celle décrite pour le dimère (Me₂SnCl)₂ [6], le groupe phényle migre préférentiellement. La dismutation du chlorométhylétain a déjà été proposée [6] et nous avons nous-même observé lors de la réduction

électrochimique dans le méthanol du trichlorure de méthylétain que cette entité se décompose suivant le potentiel et la concentration en chlorure de triméthyl et/ou diméthylétain [7]. La réaction 4 n'a pas été observée jusqu'à présent.

L'oxydation électrochimique du dihydrure rappelle celle du diphénylstannane [1]. Le long de la vague Ia et sur son palier, elle met en jeu au cours des électrolyses un électron par mole. D'après la polarogramme, la solution contient après oxydation (a) à -0.25 V/ECS essentiellement le dimère **3** et l'hydrure **2**, (b) à -0.10 et 0 V/ECS, l'hydrure **2** accompagné de faibles quantités de dichlorure de méthylphénylétain **4**. Une oxydation biélectronique suivie de l'action lente des ions H^+ formés sur le dépolarisant **1** explique la mise en jeu d'un électron (éq. 5a, 5b). Les oxydations étant plus longues sur la montée de la vague Ia que celles effec-

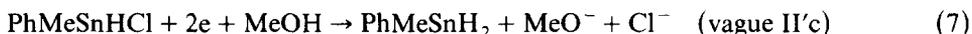


tées sur son palier, la décomposition (éq. 1b) intervient lors des électrolyses à -0.25 V/ECS. Par contre, la proximité des vagues Ia et IIa entraîne une réoxydation partielle de l'hydrure **2** en dichlorure **4** lors des électrolyses à un potentiel contrôlé plus élevé.



La présence d'un substituant aliphatique a considérablement stabilisé l'hydrure **2** vis à vis des protons puisque, contrairement au diphénylstannane [1], l'étain(II) ne s'est pas formé au cours de ces oxydations électrochimiques. Cette stabilisation est également observée pour les composés dialkylés [3].

La comparaison des hauteurs des vagues Ia, IIa et II'c indique que la réduction sur la vague II'c devrait être biélectronique, résultat difficile à vérifier car la décomposition de l'hydrure **2** en dimère **3** est importante au cours des coulométries; de l'hydrure **1** se forme, la réduction électrochimique s'écrit donc bien:



2. Dichlorure de méthylphénylétain (**4**)

La morphologie du polarogramme ressemble à celle décrite pour les composés symétriques [8]. Suivant la concentration, on observe deux ou trois vagues cathodiques notées IV, IV' et IV'' (Fig. 1). Les variations des coefficients x et γ des lois $i = kh^x$ et $i = k\tau^\gamma$ indiquent que la vague IV, contrôlée par la diffusion dans les solutions diluées devient une vague d'adsorption dans les solutions plus concentrées ($c > 2.5 \times 10^{-4}$ mol l^{-1}). La vague IV' apparaît alors et prend progressivement un caractère d'adsorption. Puis, elles se déforment toutes les deux et se terminent par un pic. La vague IV'' n'a aucun caractère bien défini et pour c supérieur à 10^{-3} mol l^{-1} , le courant total est toujours inférieur au double du courant correspondant aux paliers des vagues IV et/ou IV' (Fig. 2).

Les électrolyses sont réalisées sur le palier des vagues IV' et IV''.

2.1. *Electrolyses sur la vague IV'*: $-1.2 < E < -1.1$ V/ECS. En solution diluée ($c < 10^{-3}$ mol l^{-1}), on observe la disparition rapide de la vague IV, l'apparition d'une vague vers -0.75 V/ECS qui est située juste au pied de la vague IV', puis la disparition progressive de toutes les vagues de réduction, un précipité noirâtre se dépose sur la cathode.

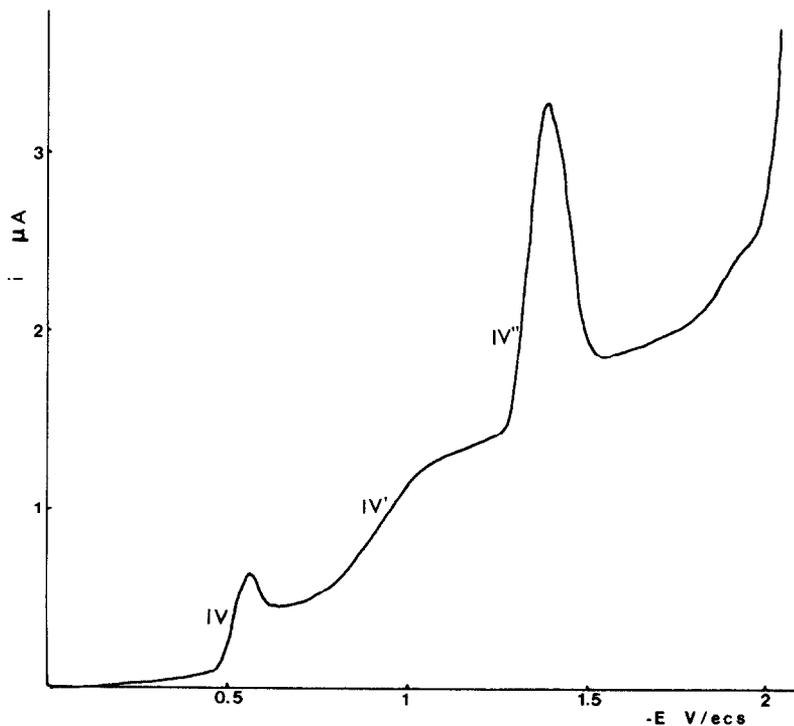


Fig. 1. Polarogramme d'une solution de dichlorure de méthylphénylétain dans le milieu MeOH + 0.1 mol l^{-1} de LiCl; c 1.1×10^{-3} mol l^{-1} .

En solution plus concentrée, la polarographie de la solution en cours de réduction permet de montrer la formation transitoire du dimère **3** et du monohydrure **2**. Le dihydrure **1** n'apparaît qu'en fin de réduction (entre 10 et 20%), de l'étain est

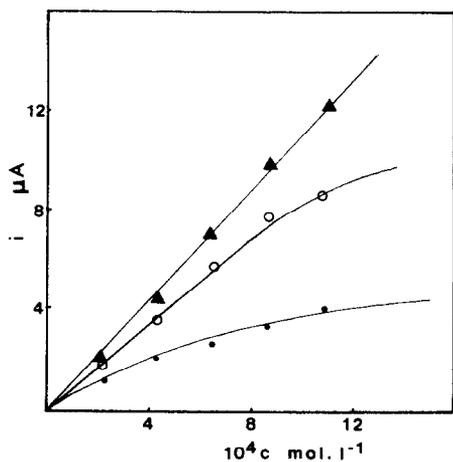


Fig. 2. Variations avec la concentration des courants limites relevés sur les polarogrammes du dichlorure de méthylphénylétain dans le milieu MeOH + 0.1 mol l^{-1} de LiCl, (●): i_{IV} ; (○): $i_{IV+IV'}$; (▲): i_{total} .

amalgamé dans la cathode (entre 5 et 10%), un "magma noirâtre" contenant beaucoup de mercure se dépose sur la cathode. Le nombre d'électrons mis en jeu est compris entre 2 et 3 électrons par mole de 4.

La solution d'électrolyse après oxydation à l'air conduit à un précipité de chlorohydroxométhylphénylétain caractérisé par son spectre RMN, la présence de l'hydrure 1 en fin d'électrolyse est donc bien confirmée.

Le "magma" est partiellement soluble dans le chloroforme dans lequel il se réoxyde lentement (cas également des polystannanes $(R_2Sn)_m$ qui se réoxydent en chlorure R_2SnCl_2). Après filtration et évaporation, le solide obtenu contient globalement un groupe phényle pour un groupe méthyle et les produits $PhMeSnCl_2$, Me_2SnCl_2 , $Ph_2MeSnCl$ et parfois Me_3SnCl sont identifiés par les signaux des protons méthyle.

2.2. *Electrolyses sur la vague IV''*: $-1.7 < E < -1.6$ V/ECS. Les réductions sur le palier de la vague IV'' mettent en jeu à nouveau entre 2 et 3 électrons. Les polarogrammes indiquent la formation, en cours d'électrolyse du dimère 3, en fin d'électrolyse de l'hydrure 1 et d'un produit responsable d'un petit pic anodique situé vers -0.7 V/ECS.

Pour $c < 10^{-3}$ mol l^{-1} , le nombre d'électrons mis en jeu est voisin de 2, des traces d'étain amalgamé sont formées, le précipité jaune-vif contient un groupe phényle pour un groupe méthyle; l'élargissement du signal méthyle en RMN est dû à la structure polymérisée du précipité auquel on peut attribuer la formule $(PhMeSn)_m$.

Pour $c > 10^{-2}$ mol l^{-1} , le nombre d'électrons mis en jeu et le pourcentage d'étain amalgamé augmentent avec la concentration ($c \times 10^{-2}$; $n = 2.6$; 20% d'étain). Le précipité isolé contient après réoxydation dans le chloroforme globalement un groupe phényle pour un groupe méthyle et les composés $PhMeSnCl_2$, Me_2SnCl_2 , $Ph_2MeSnCl$ et Me_3SnCl sont à nouveau retrouvés.

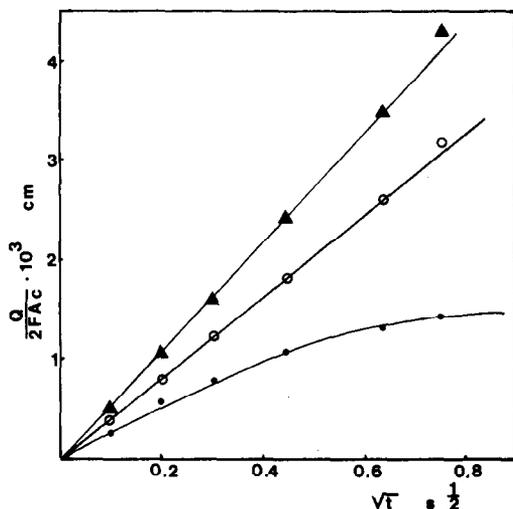


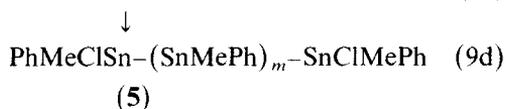
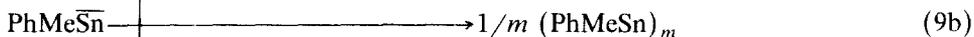
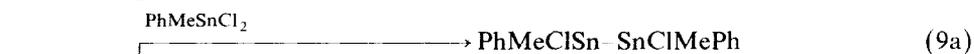
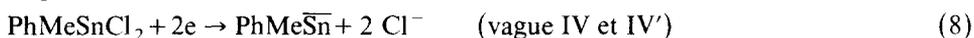
Fig. 3. Courbe chronocoulométrique $Q/2FAc$ en fonction de \sqrt{t} , dichlorure de méthylphénylétain en solution dans le milieu $MeOH + 0.1$ mol l^{-1} de $LiCl$ $c \times 10^{-4}$ mol l^{-1} , potentiel initial -0.5 V/ECS, potentiel de mesure: (●) -0.7 V/ECS; (○) -1.2 V/ECS; (▲) -1.7 V/ECS ($F = 96500$ C, $A =$ surface d'électrode, $c =$ concentration de dépolarisant).

2.3. *Chronocoulométrie et interprétation.* Dans les solutions diluées ($c < 6 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹), les courbes $Q = f(\sqrt{t})$, t étant la durée d'impulsion ($t < 1$ s), sont des droites sur le palier des vagues IV' et IV''. Sur le palier de la vague IV, la courbe obtenue tend vers une limite aux durées d'impulsion élevées ($t > 0.1$ s) et pour des concentrations supérieures à 5×10^{-4} (Fig. 3).

Sur le palier des vagues IV et IV' et pour $t < 0.1$ s, les pentes des droites $Q = f(\sqrt{t})$ (coefficient de corrélation 0.99) varient linéairement avec la concentration (coefficient de corrélation 0.99). Le coefficient $n\sqrt{D/\pi}$ est égal à 3.8×10^{-3} cm s^{-1/2}.

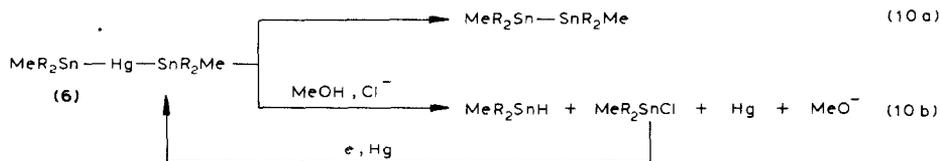
Sur le palier de la vague IV'', la quantité Q/\sqrt{t} s'incurve vers l'axe des concentrations pour $c > 2 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹. L'asymptote aux faibles concentrations a une pente de 8×10^{-3} cm s^{-1/2}.

Vagues IV et IV'. Les processus initiaux sur les vagues IV et IV' mettent donc en jeu le même nombre d'électrons. La vague IV' étant située au potentiel de réduction du dimère **3**, nous pouvons conclure que le processus initial est biélectronique. Le coefficient de diffusion D obtenu: 10^{-5} cm² s⁻¹ est un peu supérieur à celui des composés dialkylés [8]. Les réactions chimiques consécutives à ce processus s'écrivent:



La réaction 9a est bien connue [6]; elle explique la formation transitoire du dimère **3** lors des électrolyses. L'insertion du stannylène dans les liaisons Sn-Cl a déjà été observée [9,10]. L'étain amalgamé n'est observé que si le dimère **3** s'est formé intermédiairement. La décomposition de **3** est lente en solution mais les électrolyses durent longtemps en raison de la limitation des courants par des phénomènes d'adsorption. La participation des réactions 2 et 3 paraît donc certaine.

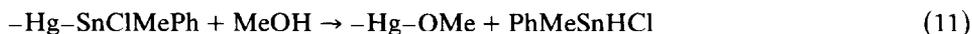
Les composés trisubstitués formés (Ph_2MeSnCl et Me_3SnCl) se réduisent dans cette zone de potentiel et donnent essentiellement le composé mercurique **6** [11,12] qui évolue suivant les réactions 10.



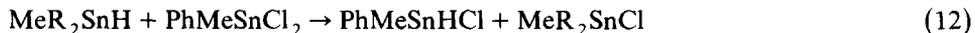
(R = Ph ; R = Me)

Les valeurs des potentiels du dichlorure **4**, du dimère **3** et du composé mercurique **6** indiquent qu'une réaction rédox peut se produire entre les produits **6** et **4** ou **3**,

engendrant des motifs Hg-SnClMePh qui par méthanolyse conduisent au monohydrure **2**.



De plus, les travaux de Sawyer et coll. [2] montrent que le stannane MeR_2SnH réagit sur le dichlorure **4** pour donner le monohydrure **2**.



(R = Ph; R = Me)

Or au potentiel d'électrolyse, l'hydrure **2** se réduit en dihydrure **1**. En raison de l'existence de la réaction 1, la formation de l'hydrure **1** ne peut être observée que lorsque le dichlorure **4** a disparu.

La composition du "magma" confirme la participation des réactions 2 et 3, 3b est prépondérante. C'est un mélange issu des réactions 9d, 10a, 2 et 3. Il contient bien les motifs PhMeSn, Ph_2MeSn , Me_2Sn et Me_3Sn provenant de la réduction des chlorures correspondants et liés par les liaisons Sn-Sn. L'existence de liaisons Sn-Hg-Sn est probable, le stannylène peut de plus s'insérer dans les liaisons Sn-Hg du composé **6**. Enfin, il contient beaucoup de mercure adsorbé.

Les réductions sur les vagues IV et IV' sont perturbées par des phénomènes d'adsorption. Le dimère se réduit sur le palier de la vague IV selon un mécanisme complexe sur lequel nous reviendrons dans une publication ultérieure et il semble que ce soit le produit issu de cette réduction qui inhibe la réduction.

Vague IV''. Sur la vague IV'', aux faibles concentrations, la valeur du paramètre $n\sqrt{D/\pi}$ indique la mise en jeu de quatre électrons. Les réactions consécutives sont rapides et conduisent au polystannane **7** qui est stable. On retrouve donc les réactions observées avec les chlorures de dialkylétain [8].



Le dimère **3** formé transitoirement au cours des électrolyses résulte donc des réactions 12c et 1; il se réduit et se décompose et est à nouveau à l'origine de l'étain amalgamé. Sa réduction devrait normalement conduire à l'hydrure $(\text{PhMeSnH})_2$ auquel pourrait correspondre le petit pic anodique situé vers -0.7 V/ECS observé en fin d'électrolyse.

Le dimère $(\text{PhMeClSn})_2$ formé au cours de la réduction électrochimique du chlorure de méthylphénylétain possède donc une instabilité accrue par rapport à celle des composés alkylés et arylés. La migration du groupe phényle et la dismutation du chlorométhylétain permet d'expliquer la formation d'étain amalgamé et de motifs trisubstitués. Pour les composés dialkylés, la migration d'un groupe alkyle est plus difficile ce qui accroît la stabilité du dimère en solution. Pour les composés diarylés, la stabilité en solution est également beaucoup plus grande, on note donc à nouveau que la dissymétrie favorise les réarrangements intramoléculaires.

Partie expérimentale

Le dichlorure de méthylphénylétain **4** est préparé par action de deux équivalents de chlorure d'hydrogène en solution dans l'éther sur une solution de méthyltriphénylétain dans le chloroforme. Après évaporation, le produit **4** est recristallisé dans l'éther de pétrole. Rdt. quantitatif, F 40°C. RMN: δ (ppm/TMS): 1.46 (3H) J (Sn-H) 69 Hz.

Le dihydrure de méthylphénylétain (**1**) est préparé par réduction du dichlorure **4** par l'hydrure double d'aluminium et de lithium. RMN: δ (ppm/TMS): 1.0 (3H), J (Sn-H) 70 Hz; 5.2 (Sn-H).

Les mesures électrochimiques sont toutes réalisées en solution dans le milieu MeOH + 0.1 mol l⁻¹ de LiCl sous atmosphère d'argon. Les polarogrammes et les électrolyses sont réalisés sur un appareillage Tacussel. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un verre fritté, la cathode de mercure est agitée magnétiquement.

Bibliographie

- 1 C. Feasson et M. Devaud, J. Chem. Res. S, (1986) 6.
- 2 A.K. Sawyer, J.E. Brown, G.S. May, A.K. Sawyer, R.E. Schofield et W.E. Sprague, J. Organomet. Chem., 124 (1977) 13.
- 3 A.K. Sawyer, J.E. Brown et E.L. Hanson, J. Organomet. Chem., 3 (1965) 464.
- 4 A.K. Sawyer, G.S. May et R.E. Schofield, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 213.
- 5 W.P. Neumann et J. Pedain, Tetrahedron Lett., (1964) 2461.
- 6 K.H. Scherping et W.P. Neumann, Organometallics, 1 (1982) 1017.
- 7 M. Devaud, résultats non publiés.
- 8 M. Devaud, J. Electroanal. Chem., 87 (1978) 91.
- 9 L.W. Gross, R. Moser, W.P. Neumann et K.H. Scherping, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 635.
- 10 M.J. Cuthbertson et P.R. Wells, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 349.
- 11 C. Feasson et M. Devaud, J. Chem. Res., S (1982) 152.
- 12 C. Feasson et M. Devaud, Bull. Soc. Chim. Fr. I, (1983) 40.