

ÉTUDE DES SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE ^{19}F ET ^1H DES (*p*-FLUOROPHÉNYL)CHLOROSTANNANES*

JEAN-CLAUDE MAIRE**

Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana 61803, Illinois (U.S.A.)

(Reçu le 12 janvier 1967)

INTRODUCTION

L'aptitude des éléments du groupe IV à utiliser leurs orbitales d pour former des liaisons $p_\pi-d_\pi$ avec les systèmes aromatiques est à peu près universellement admise dans le cas du silicium¹ et du germanium. Il subsiste cependant un doute en ce qui concerne l'étain. Dans une précédente publication² nous avons brièvement décrit et discuté les spectres de résonance du proton des phénylchlorosilanes et phénylchlorostannanes $(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}\text{MCl}_n$, ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$) et montré que la variation en fonction de n , de la différence de déplacement chimique entre les protons *ortho* et *mé*ta par rapport à l'atome M, ne pouvait s'expliquer uniquement par l'effet inductif dû à ce dernier, et que l'existence d'une liaison $p_\pi-d_\pi$ était probable lorsque n est supérieur ou égal à 2. Cette idée a été confirmée par l'étude des spectres infra-rouge et ultra-violet de ces composés^{3,4}. En fait, les spectres de RMN évoqués ci-dessus étaient très compliqués; du type $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$, leur analyse complète ne pouvait être que très approximative, voir impossible. Une solution très tentante était de préparer des dérivés deutérés dans une position convenable, et nous avons effectivement préparé le diphenyldichlorosilane et le phényltrichlorosilane *para* deutérés. Nous observons alors des spectres du type A_2B_2 bien résolus, dont nous pouvions aisément rendre compte à l'aide des paramètres figurant dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
PARAMÈTRES DES SPECTRES DU TYPE A_2B_2 ^a

| | J_{23} | J_{24} | J_{12} | J_{34} | $\nu_A - \nu_B$ |
|--|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| $\text{DC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ | 8.25 | 0.05 | 3.5 | 1.9 | 29.8 |
| $(\text{DC}_6\text{H}_4)_2\text{SiCl}_2$ | 7.35 | 1.12 | 4.9 | 0.65 | 22.4 |

^a Pour la numérotation des noyaux voir la Fig. 2. J et ν sont en cps.

En dépit du caractère encourageant de ces résultats, nous avons remis ce projet à une date ultérieure. La raison en est que nous avons trouvé qu'il était plus facile et moins coûteux de préparer des dérivés parafluorés. Les spectres $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ pouvaient être facilement analysés par la méthode des spectres superposés en utilisant à la fois les bandes de ^{19}F et de ^1H .

* Ce travail a bénéficié d'une subvention du "Petroleum Research Fund".

** Adresse actuelle: Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, 13 - Marseille (13ème) - France.

Seuls les dérivés de l'étain ont été préparés jusqu'à maintenant et les résultats obtenus constituent l'essentiel de cette publication.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le tétrakis(*p*-fluorophényl)stannane (I) a été préparé par synthèse de Grignard à partir de *p*-fluorobromobenzène (0.3 mole) et de tétrachlorure d'étain (0.07 mole) dans le tétrahydrofurane, suivant une méthode décrite par Fuchs et Post⁵, et recristallisé dans le toluène; le rendement est assez faible: 5.2 g (17%). $F = 141^\circ$.

Les (*p*-fluorophényl)chlorostannanes sont obtenus par une réaction de redistribution entre le tétrakis(*p*-fluorophényl)stannane et la quantité convenable de tétrachlorure d'étain. A titre d'exemple, nous décrirons la préparation du (*p*-fluorophényl)trichlorostannane: 10 g (0.02 mole) de (I) et 15.66 g (0.06 mole) de tétrachlorure d'étain sont chauffés progressivement jusqu'à atteindre en 6 h la température de 220° , puis maintenus à cette température pendant encore une heure. Le produit obtenu est distillé sous vide ($150^\circ/37$ mm) et on obtient avec un rendement de 53% le (*p*-fluorophényl)trichlorostannane (II).

Purification et contrôle de la pureté: les stannanes solides étaient recristallisés dans la ligroïne. (II) était redistillé jusqu'à ce qu'aucun changement ne soit plus observé dans le spectre infra-rouge d'une purification à l'autre. Les solides subissaient en plus une purification par fusion de zones.

Des déterminations de masse molaire ont été faites par RMN avec du cyclohexane comme référence, et l'analyse élémentaire des différents produits effectuée par les méthodes habituelles. La teneur en fluor était vérifiée par une méthode de combustion dans l'oxygène du type Schöniger⁶ suivie d'un dosage spectrophotométrique de l'ion F^- basée sur la décoloration du complexe ferrisulfosalicylique. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

CONSTANTES PHYSIQUES ET RÉSULTATS ANALYTIQUES

| Composé | F. ($^\circ$ C) | Analyse: mesuré (calculé) (%) | | | |
|---------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
| | | Fluor | Chlore | Carbone | Hydrogène |
| $FC_6H_5SnCl_3$ | | 6.04 (5.94) | 33.23 (33.3) | 22.60 (22.5) | 1.25 (1.25) |
| $(FC_6H_4)_2SnCl_2$ | 51 | 9.74 (10.0) | 18.45 (18.67) | 38.5 (38.0) | 2.37 (2.11) |
| $(FC_6H_4)_3SnCl$ | 118 | 12.93 (12.95) | 8.02 (8.08) | 49.2 (49.2) | 2.75 (2.73) |
| $(FC_6H_4)_4Sn$ | 141 | 15.54 (15.2) | | 57.92 (57.9) | 3.31 (3.21) |

Les spectres de résonance de ^{19}F , ont été enregistrés à la température ordinaire en solution dans le sulfure de carbone à la concentration de 15%, à l'aide d'un spectromètre à haute résolution Varian Associated V-4 300-2 travaillant à 56.4 Mcs. La résolution était de l'ordre de 0.3–0.4 cps. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage étaient déterminés par la méthode des bandes latérales à l'aide d'un

compteur électronique Hewlett-Packard 520 C et d'un oscillateur. L'hexafluorobenzène était utilisé comme référence interne.

Les spectres de résonance du proton étaient enregistrés à la température ordinaire, en solution dans le tétrachlorure et dans le sulfure de carbone à la concentration de 15% en poids, à l'aide d'un spectromètre Varian A 60. Les résultats expérimentaux donnés ici sont des moyennes sur 10 mesures. Tous les échantillons étaient dégazés et scellés sous vide.

ANALYSE DES SPECTRES

Nous avons affaire à un système à 5 spins, qui en raison de la symétrie que présente individuellement chacun des noyaux aromatiques disubstitués, est du type A_2B_2X . Si on numérote les noyaux comme indiqué sur la Fig. 2, des travaux antérieurs⁷ avaient montré qu'il fallait s'attendre à observer des constantes de couplage qui aient approximativement les valeurs suivantes: J_{12} et J_{34} : 2-3 cps; J_{23} : 7-9 cps; J_{35} : 7-9 cps; J_{15} : 4-6 cps (la notation J_{ij} désignant la constante de couplage entre le noyau numéroté j et le noyau numéroté i) et que les déplacements chimiques des protons *ortho** et *méta* devaient différer de 20 cps environ. Le spectre est donc bien du type A_2B_2X . L'analyse d'un tel spectre est un problème à 9 inconnues: 3 déplacements chimiques et 6 constantes de couplage. En raison de cette complexité les spectres A_2B_2X n'ont pas été beaucoup étudiés, mais depuis deux ans, des calculatrices ayant été implantées un peu partout, quelques mémoires ont été consacrés à ce type de spectres. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées. La plus simple étant sans doute de considérer la partie A_2B_2 comme deux spectres A_2B_2 superposés⁸, qui peuvent alors être analysés séparément par la méthode des perturbations. Richards et Schaefer ont calculé explicitement la plupart des niveaux d'énergie et des transitions d'un système A_2B_2X , dans lequel $J_{12} = J_{34}$ et $J_{13} = J_{24} = 0$ (réf. 9) et ont utilisé leurs résultats pour analyser le spectre de la *p*-fluoroaniline. Aruldas et Venkateswarlu ont utilisé un procédé analogue perfectionné par introduction d'une méthode par itération permettant de supprimer les conditions restrictives ci-dessus. Ils ont publié¹⁰ une liste des fréquences et des intensités relatives des 64 bandes du spectre. Dans le présent travail, nous nous proposons de comparer ces différentes méthodes du point de vue pratique. La discussion sera basée sur le cas du (*p*-fluorophényl)trichlorostannane.

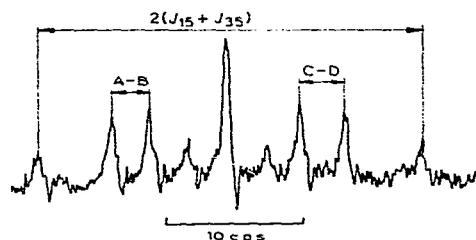


Fig. 1. Spectre de ^{19}F du (*p*-fluorophényl)trichlorostannane.

* Dans tout ce texte les positions *ortho*, *méta*, *para* se réfèrent toujours au substituant stannique.

Analyse au premier ordre

Le spectre du fluor (Fig. 1) présente dans tous les cas 9 raies. Cet aspect relativement simple provient en première approximation de ce que le fluor est couplé avec une première paire de protons, ce qui ferait apparaître un triplet, dont chaque constituant est transformé en un triplet par couplage avec la deuxième paire de protons. Comme $J_{35} = J_{45}$ doit être plus grand⁷ que $J_{25} = J_{15}$, on peut tirer du spectre de ^{19}F des valeurs très approximatives de J_{35} et J_{15} . On trouve que ces deux constantes doivent être de l'ordre de 8.0 et 5.0 cps. Si on s'intéresse maintenant au spectre du proton on a déjà vu qu'il s'agit de deux spectres A_2B_2 superposés. Ces spectres ont été l'objet de nombreux travaux¹¹ et généralement en série aromatique on observe 4 bandes principales, qui sont en fait la superposition de plusieurs raies non résolues. Chacune de ces bandes va éclater en deux par couplage avec ^{19}F . Si on considère le spectre de la Fig. 2 on peut y distinguer 2 groupes de bandes, qui peuvent être appelés "quartet", côté champ faible, et "triplet" côté champ fort. On peut attendre des couplages de 8.0 cps et 5.0 entre les protons 3 et 4 et l'atome de fluor d'une part, et les protons 1 et 2 et l'atome de fluor d'autre part. Les quatre bandes évoquées ci-dessus vont donc donner 8 bandes. Ce n'est que si la différence de fréquence entre deux des bandes du spectre A_2B_2 sous jacent est très voisine de l'une des constantes de couplage J_{FH} qu'on peut voir apparaître un "triplet". Ce couplage peut être mesuré, comme il est

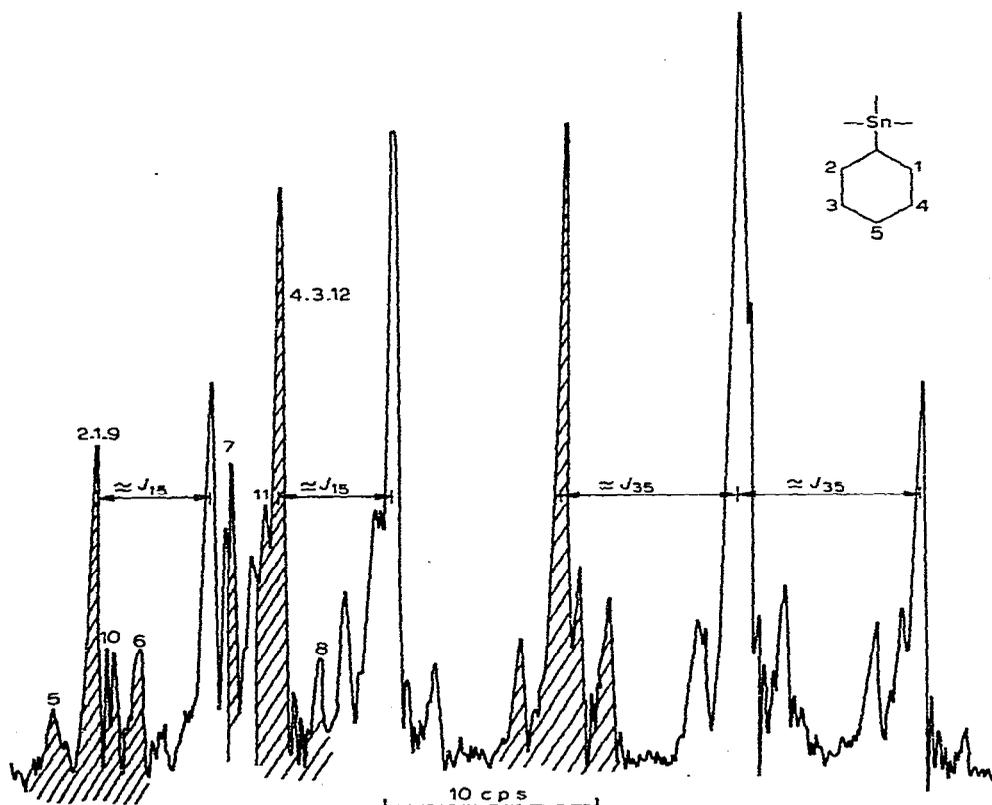


Fig. 2. Spectre du proton du (*p*-fluorophényl)trichlorostannane.

indiqué sur la Fig. 2, et on trouve $J_{FH} = 8.5$ cps. Cette valeur est en accord avec l'analyse au premier ordre du spectre de ^{19}F . De plus, il s'agit d'un couplage F-H vicinal. Par suite, le groupe de bandes côté champ fort, partie A du spectre, est donc à attribuer au proton voisin du fluor, c'est-à-dire aux protons 3 et 4. La partie B du spectre du proton permet de mesurer l'autre constante J_{FH} qui est approximativement égale à 5.5 cps. Il faut noter que les pics principaux dans la partie A comme dans la partie B du spectre sont distants de 8.5 cps. Or, ceci correspond à $J_{13} + J_{23}$. J_{13} étant toujours très petit (moins de 1 cps) on doit avoir une constante J_{23} de 8.5 cps ce qui est en excellent accord avec les valeurs observées dans la plupart des systèmes aromatiques étudiés antérieurement.

En utilisant le spectre intégré on peut déterminer les centres de gravité des groupes de bandes A et B et obtenir une valeur approximative de $\nu_A - \nu_B$. On obtient : 23.0 cps.

A ce stade, nous disposons de valeurs approximatives pour J_{15} , J_{35} , J_{23} et $\nu_A - \nu_B$.

Méthodes par approximations

Les valeurs ci-dessus sont assez grossièrement approchées. En effet, s'il est exact que dans le spectre de ^{19}F la distance entre le pic ayant la fréquence la plus basse et celui ayant la fréquence la plus élevée est égale à $J_{15} + J_{35}$, il est inexact que nous ayons un triplet de triplets symétriques. La position des autres pics dépend en effet d'une façon assez complexe, non seulement des couplages J_{FH} mais aussi des couplages J_{HH} . De sorte qu'en fait les seules valeurs vraiment mesurables sur le spectre sont $J_{15} + J_{35}$ et $J_{23} + J_{13}$.

Pourtant Richards et Schaefer ont pu calculer, dans le spectre du proton les fréquences et intensités de 24 bandes des protons A et B et de 8 bandes de combinaison, et dans le spectre du fluor les fréquences et intensités de 12 raies sur les 16 que comporte le spectre. Ces grandeurs sont exprimées en fonction des paramètres A , B , C et D et des angles θ , ϕ , ψ et γ définis comme suit :

$$\begin{aligned} A \cos 2\theta &= \frac{1}{2}v_0(\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4}(J_{35} - J_{15}) & C \cos 2\psi &= \frac{1}{2}v_0(\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4}(J_{35} - J_{15}) \\ A \sin 2\theta &= \frac{1}{2}(J_{23} + J_{13}) & C \sin 2\psi &= \frac{1}{2}(J_{23} - J_{13}) \\ B \cos 2\phi &= \frac{1}{2}v_0(\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4}(J_{15} - J_{35}) & D \cos 2\gamma &= \frac{1}{2}v_0(\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4}(J_{15} - J_{35}) \\ B \sin 2\phi &= \frac{1}{2}(J_{23} + J_{13}) & D \sin 2\gamma &= \frac{1}{2}(J_{23} - J_{13}) \end{aligned}$$

TABLEAU 3
ANALYSE DES SPECTRES DE ^{19}F

| | ϕ^a | $J_{15} + J_{35}$ | $A - B$ |
|--|----------|-------------------|---------|
| $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$ | 544 | 14.26 | 1.43 |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ | 333 | 14.45 | 1.47 |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{SnCl}$ | 172 | 15.17 | 1.50 |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ | 81 | 15.65 | 1.525 |

^a Déplacement chimique en cps déterminé par rapport à C_6F_6 et calculé par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ apparaît à 2828 cps côté champ faible par rapport à C_6F_6). Une valeur positive indique un déplacement côté champ faible.

$A-B$ et $C-D$ peuvent être mesurés sur le spectre du fluor comme indiqué sur la Fig. 1 et on constate que $A-B$ et $C-D$ sont égaux dans la limite des erreurs expérimentales. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 3. De l'égalité de $A-B$ et $C-D$ il résulte que $J_{13} = 0$ et que par suite $A = B$, $C = D$, $\theta = \psi$ et $\gamma = -\phi$.

A partir des valeurs approximatives de J_{35} , J_{15} , et J_{23} on peut également calculer A , B , $\sin \theta$ et $\sin \phi$. Pour le (*p*-fluorophényl)trichlorostannane on a obtenu : $A = 13.0$ cps ; $B = 11.5$ cps ; $\sin^2 \theta = 0.327$; $\sin^2 \phi = 0.367$. On remarque que $A - B = 1.5$ cps, en accord avec $A - B = 1.43$ cps obtenu à partir du spectre de ^{19}F . Pour pouvoir calculer numériquement les 32 fréquences dont les expressions ont été données par Richards et Schaefer, il ne nous manque que $J_{12} = J_{34}$, c'est-à-dire $J_{\text{HH}} \text{ méta}$. Cette constante étant généralement de l'ordre de 2 cps, nous avons adopté cette valeur. Il s'est avéré que la concordance entre les 32 bandes calculables et le spectre observé n'était rien moins que satisfaisante, sauf peut être pour les bandes les plus intenses dont la position ne dépend pas de J_{12} . Nous avons alors essayé de faire varier arbitrairement J_{12} dans des limites raisonnables, et de calculer le spectre en utilisant le programme Frequent IV. Il n'a pas été possible de faire coïncider le spectre expérimental et le spectre calculé. Visiblement, l'approximation $J_{12} = J_{34}$ n'est pas valable. Il fallait d'ailleurs s'y attendre puisque dans le diphényldichlorosilane $|J_{12} - J_{34}| = 1.6$ cps.

Nous nous sommes alors tournés vers la méthode des spectres superposés. Dans la discussion des spectres A_2B_2 nous utiliserons les paramètres classiques¹¹ J_A , J_B , K , L , M et N . Les travaux antérieurs sur les systèmes aromatiques¹¹ et l'analyse au premier ordre ci-dessus montrent qu'on doit avoir

$$K \sim 5.0 \text{ cps} \quad L \sim 8.0 \text{ cps} \quad M \sim 1.0 \text{ cps} \quad N \sim 8.5 \text{ cps}$$

De sorte que l'on peut savoir quelle est l'allure du spectre A_2B_2 , et qu'il est alors facile d'extraire de la partie A_2B_2 du spectre A_2B_2X les spectres A_2B_2 . Sur la Fig. 2 un de ces spectres a été hachuré. Notons que J_{AX} n'étant pas égal à J_{BX} , les bandes A et B du spectre A_2B_2 ne sont pas modifiées de la même façon par le couplage XH. Le spectre A_2B_2 est alors assimilé à un A_2X_2 et analysé en utilisant les énergies de transition et les intensités calculées par Gutowsky et ses collaborateurs¹¹. On en déduit assez facilement K , L , M et N qui dans le cas de $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$ ont les valeurs suivantes :

$$K = 4.2 \text{ cps} \quad L = 7.7 \text{ cps} \quad M = 0.6 \text{ cps} \quad N = 8.7 \text{ cps}$$

ce qui donne :

$$J_{23} = 8.2 \text{ cps} \quad J_{13} = 0.5 \text{ cps} \quad J_{12} = 2.45 \text{ cps} \quad J_{34} = 1.75 \text{ cps}$$

Il n'est pas possible de distinguer J_A de J_B (J_{12} de J_{34}) ; nous conviendrons donc de noter J_A la plus grande des deux constantes de couplage $J_{\text{HH}} \text{ méta}$. Malheureusement la détermination de K , L , et M est assez difficile et l'incertitude sur ces valeurs entraîne une erreur de l'ordre de 0.5 cps sur J_A et J_B . Le spectre a alors été calculé numériquement et on constate que si l'accord avec le spectre observé est excellent, tant en ce qui concerne les fréquences qu'en ce qui concerne les intensités pour les bandes les plus importantes, des écarts non négligeables apparaissent pour les bandes d'intensité faible. Il nous a paru nécessaire d'étudier exactement l'influence des paramètres M et L . Les bandes étant numérotées comme dans la réf. 11, ainsi qu'il est indiqué sur la Fig. 2, si on fait $L = N$ et $M = 0$, ce qui signifie que les deux constantes

J_{HH} *mé*ta sont égales et que J_{HH} *para* est nul, et qu'on recalcule le spectre A_2B_2 , on obtient un très bon accord avec le spectre expérimental, excepté pour les bandes 9, 10, 11, 12. Or, l'écart entre 9 et 10 est M . Il est donc probable que 9 est en fait dissimulée sous la bande 1, 2 et que M est bien différent de zéro. En admettant cette idée on mesure M et calcule L de sorte que 9, 1 et 2 aient la même fréquence. Il faut pour cela que

$$\frac{1}{2}N = M/2 + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$$

dans le cas de $FC_6H_4SnCl_3$ on trouve

$$M = 0.8 \text{ cps} \quad L = 7.86 \text{ cps}$$

On recalcule alors les J :

$$J_{23} = 8.28 \text{ cps} \quad J_{24} = 0.4 \text{ cps} \quad J_{12} = 2.49 \text{ cps} \quad J_{34} = 1.69 \text{ cps}$$

On a alors calculé numériquement le spectre complet A_2B_2X à partir de ces valeurs et de celles de J_{15} , J_{35} et $\nu_A - \nu_B$ citées plus haut. On constate une très nette amélioration dans la position des bandes peu intenses tandis que pour les bandes principales il subsiste un écart de 0.3 cps environ, ce qui n'est pas surprenant car les valeurs de J_{FH} sont très approximatives, de même que $\nu_A - \nu_B$. Portons alors notre attention sur les équations qui définissent A , B , θ et ϕ . Il est évident que $J_{35} - J_{15}$ doit satisfaire simultanément aux équations définissant A et B . Richards et Schaefer⁹ ont calculé explicitement les fréquences de 32 bandes de la partie A_2B_2 du spectre en fonction de $A - B$. En combinant ces valeurs 2 à 2, on peut calculer A , B , $A - B$ ou $A + B$, de plusieurs manières. $A - B$ peut également être mesuré sur le spectre de ^{19}F . On peut donc déterminer des valeurs moyennes de A et de B . Dans le cas de $FC_6H_4SnCl_3$ on trouve:

$$A = 12.64 \text{ cps} \quad B = 11.20 \text{ cps}$$

Appelons X la quantité $\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B)$ et x la différence ($J_{35} - J_{15}$). Nous pourrions alors écrire en utilisant pour $J_{23} + J_{13} = N$ la valeur trouvée plus haut

$$A \cos 2\theta = X + \frac{1}{4}x \quad B \cos 2\phi = X - \frac{1}{4}x$$

$$A \sin 2\theta = 4.35 \quad B \sin 2\phi = 4.35$$

θ et ϕ peuvent être éliminés en calculant A^2 et B^2 ce qui donne deux équations qui doivent avoir les mêmes racines, ce qui impose la valeur de X . En repassant aux notations initiales on trouve, toujours dans le cas du (*p*-fluorophényl)trichlorostannane

$$\nu_A - \nu_B = 22.16 \text{ cps} \quad J_{35} - J_{15} = 3.28 \text{ cps}$$

et en tenant compte de ce que

$$J_{35} + J_{15} = 14.26 \text{ cps} \quad J_{35} = 8.77 \text{ cps} \quad \text{et} \quad J_{15} = 5.59 \text{ cps}$$

Nous pouvons alors calculer le spectre A_2B_2X en utilisant ces valeurs, et on constate un bon accord tant dans les fréquences que dans les intensités qu'il n'était pas possible d'améliorer sans utiliser des méthodes numériques par itération.

Méthode purement numérique

La première partie de ce travail montre qu'il est possible moyennant certaines approximations d'effectuer l'analyse d'un spectre A_2B_2X . Nous estimons que les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont exactes à 0.3 cps près. Il est possible d'améliorer ce résultat en utilisant une méthode de calcul itérative telle que celle initialement décrite par Reilly et Swalen^{12,13,14}. Les valeurs obtenues ci-dessus sont utilisées comme valeurs d'essai, conjointement avec le programme NMRIT, qui calcule les fréquences et les intensités des transitions et indique de plus les niveaux d'énergie entre lesquels s'effectuent les transitions permises. A l'aide des transitions explicitement calculées par Richards et Schaefer, et de l'analyse précédente, il est possible d'assigner toutes les bandes observées à une transition déterminée. Un deuxième programme NMREN 2 prend comme point de départ les fréquences observées pour les différentes transitions dûment identifiées, et recalcule les énergies des différents niveaux. Ces niveaux d'énergie, les valeurs d'essai des paramètres, et les fréquences observées servent alors de point de départ à un processus itératif, utilisant le programme NMRIT qui ajuste ces paramètres. Si les attributions sont correctes, il y a rapidement convergence. Nous utilisons 10 itérations. Répéter les itérations n'aurait aucun sens en regard de l'erreur expérimentale sur les fréquences observées. La somme des carrés des résidus était dans tous les cas inférieure à 0.1. Les valeurs définitives des différents paramètres sont rassemblées dans le Tableau 4; nous estimons qu'elles sont exactes à 0.1 cps près.

TABLEAU 4
PARAMÈTRES OBTENUS PAR ITÉRATION

| | $\nu_A - \nu_B^a$ | J_{15} | J_{35} | J_{23} | J_{13} | J_{12} | J_{34} |
|---------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $FC_6H_4SnCl_3$ | 22.30 | 5.46 | 8.40 | 8.38 | 0.23 | 2.39 | 2.29 |
| $(FC_6H_4)_2SnCl_2$ | 25.90 | 5.70 | 8.64 | 8.02 | 0.40 | 2.57 | 1.77 |
| $(FC_6H_4)_3SnCl$ | 25.0 | 5.96 | 8.96 | 8.07 | 0.34 | 2.45 | 1.62 |
| $(FC_6H_4)_4Sn$ | 22.30 | 6.18 | 9.35 | 7.63 | 0.40 | 2.51 | 1.42 |

^a Les déplacements chimiques par rapport au benzène sont donnés dans le Tableau 5.

DISCUSSION

Des travaux antérieurs ont montré que le blindage de ^{19}F , dans les fluoro-benzènes, pouvait être relié à la charge électronique π portée par l'atome de fluor, ou par le carbone auquel il est lié. Le déplacement chimique de ^{19}F est si sensible à la moindre perturbation de la répartition des électrons π du système benzénique qu'il peut être considéré¹⁵ comme "le test le plus sensible pour l'étude de telles interactions". Les substituants agissent sur la position *méta* suivant un mécanisme inductif, sur la position *para* par effet de résonance et, sur la position *ortho* par une combinaison des deux conjointement avec l'effet stérique. L'effet inductif dépend de l'électronégativité du substituant, l'effet mésomère est en relation avec son énergie d'ionisation. Le caractère électron-attracteur d'un atome d'étain déjà lié à un ou plusieurs atomes de chlore a été étudié par résonance magnétique nucléaire par Verdonck et Van der Kelen¹⁶ dans la série $(C_2H_5)_n SnCl_{4-n}$. D'un autre côté Dailey et Shoolery¹⁷ ont montré que la différence entre les déplacements chimiques des protons méthylène et méthyle

$[\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)]$ dans un dérivé $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{X}$ était une mesure de l'influence électro-attractrice de X. Ils avaient trouvé une relation linéaire entre $\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)$ et l'électronégativité de Huggins (E_H) du substituant X, qui peut s'exprimer par

$$E_H = 0.02315 [\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)] + 1.71$$

où $\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)$ est en cps. En utilisant cette équation, modifiée pour tenir compte de ce que Shoolery utilisait un spectromètre travaillant à 30 Mcs, et les déplacements chimiques tirés de la réf. 12, qui ont été mesurés à 56,44 Mcs, on peut calculer une échelle d' "électronégativité" E_{cal} pour l'atome d'étain portant plus ou moins d'atomes de chlore rendant compte de l'influence de celui-ci sur le déplacement chimique des protons voisins. Les résultats sont les suivants :

$$E_{\text{cal}} = 0.0123 [\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)] + 1.71$$

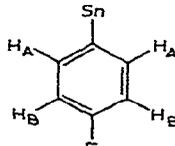
| | | | | |
|--|---|--|--|------|
| $\begin{array}{c} \\ -\text{Sn}- \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \\ -\text{Sn}-\text{Cl} \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Sn} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{Sn}-\text{C}^{\cdot} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | |
| E_{cal} | 1.398 | 1.675 | 1.99 | 2.11 |

Il est évident que, comme prévu, l'atome d'étain est un électro-attracteur d'autant plus fort qu'il est lié à un nombre croissant d'atomes de chlore. Ces valeurs de E_{cal} peuvent être utilisées pour voir si la cause de la variation du déplacement chimique des protons est la même dans la série des composés aromatiques. Notre étude préliminaire sur les phénylchlorostannanes simples semblait montrer qu'il n'en était rien. Dans ces composés, d'une part les protons *mé*ta et *para* avaient le même déplacement chimique δ_{mp} et d'autre part, le déplacement δ_o des protons *ortho* présentait une variation surprenante puisque $\delta_{mp} = \delta_o$ dans le phényltrichlorostannane, ainsi qu'il ressort du Tableau 5, ce qui nous avait fait penser que des structures ioniques jouaient dans cette molécule un rôle non négligeable.

Nous nous occuperons d'abord des déplacements chimiques pour revenir ensuite sur la question des constantes de couplage. Suivant une théorie due à Saika et Slichter¹⁸ le déplacement chimique de ^{19}F est lié au caractère plus ou moins ionique de la liaison C-F. Karplus et Das¹⁹ à l'aide de la théorie LCAO-MO, de la méthode de perturbations et d'approximations convenables ont exprimé le déplacement chimique de ^{19}F en fonction des propriétés suivantes de la liaison C-F : degré

TABLEAU 5

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES PAR RAPPORT AU BENZÈNE^a

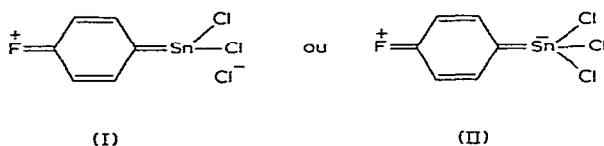
| | H_A | H_B | |
|--|-------------------|--------------------|---|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ | -1.4 ^b | -18.5 ^b |  |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$ | +13.0 | -9.3 | |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)_3\text{SnCl}$ | +18.0 | -7.0 | |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ | +26.0 | +0.0 | |
| $(\text{FC}_6\text{H}_4)\text{SnCl}_3$ | +27.0 | +4.7 | |

^a Un nombre positif indique un proton *moins* blindé que ceux du benzène.

^b D'après réf. 23.

de double liaison ρ et degré d'ionicté I . Ils ont montré que, si on prend le mono-fluorobenzène comme référence, le blindage de ^{19}F augmente quand le caractère de liaison double de C-F diminue, et quand au contraire son degré d'ionicté augmente. G. L. Caldow²⁰ a relié le déplacement chimique de ^{19}F dans un composé aromatique fluoré portant un substituant X, par rapport au composé non substitué par X, à la variation de la densité électronique π au niveau des deux atomes carbone et fluor et, à la variation de l'indice de liaison $\pi : p(\text{CF})$ de la liaison C-F. Le signal est déplacé vers les champs faibles quand $p(\text{CF})$ augmente. Boden, Emsley, Feeney et Sutcliffe²¹ ont montré qu'on peut prévoir de cette façon le déplacement chimique d'un atome de fluor situé en *mé*ta et en *para* par rapport à un substituant X.

Il ressort du Tableau 3 que dans les (*p*-fluorophényl)chlorostannanes, l'atome de fluor est moins blindé que dans le fluorobenzène, ce qui nous laisse penser qu'en raison de l'effet inductif de l'atome d'étain la liaison C-F est moins ionique. Mais ce déplacement côté champ faible (par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) augmente avec le nombre d'atomes de chlore portés par l'étain. Si on remplace successivement les différents noyaux phényles par des atomes de chlore, c'est-à-dire que si dans $(\text{FC}_6\text{H}_4)_{4-n}\text{SnCl}_n$, on fait $\Delta n = +1$, l'influence du dernier atome de chlore introduit augmente avec le nombre n . Cet effet ne peut être expliqué par le seul effet inductif. Nous devons donc admettre qu'il y a variation du caractère de double liaison de la liaison C-F. Il est donc vraisemblable que des structures telles que



jouent un rôle important.

L'atome d'étain se comporte comme un substituant $+R$ et sa conjugaison avec l'atome de fluor en position *para* est parfaitement justifiée. De telles structures devraient jouer un rôle plus important dans des solvants plus ionisants, mais l'étude de l'effet de la polarité des solvants n'a pas été possible en raison de la solubilité très faible des produits les moins chlorés. Malgré sa très forte électronégativité, l'atome de fluor a une tendance non négligeable à céder des électrons par résonance. Des résultats récemment publiés par Olah et ses collaborateurs²², qui ont observé des ions fluorocarbonium stabilisés par une structure résonante du type fluorinium, sont particulièrement révélateurs à cet égard. Dans des structures telles que (I) et (II), le point important est un recouvrement qui se produit entre l'orbitale atomique vide d_z de l'atome d'étain et l'orbitale π du cycle aromatique. Il en résulte une extension du système conjugué. Nous avons d'ailleurs déjà invoqué cet effet pour expliquer les déplacements des bandes d'absorption dans l'ultra-violet ainsi que les variations de la force d'oscillateur du noyau phényle dans les dérivés phénylchlorés du silicium et de l'étain⁴.

Les déplacements chimiques des protons, exprimés en cps (enregistrés à 60 Mcs) par rapport au benzène, sont rassemblés dans le Tableau 5, où les valeurs correspondantes du fluorobenzène figurent à titre de comparaison. H_A et H_B désignent les protons *mé*ta et *ortho* par rapport au fluor.

Dans le Tableau 6, nous avons indiqué les déplacements observés dans le cas

des phénylchlorostannanes non fluorés, tirés d'une publication antérieure², mais donnés cette fois en cps, dont nous aurons besoin au cours de la discussion.

Le déplacement chimique des protons *ortho* par rapport à un substituant X est déterminé simultanément par l'effet inductif, l'anisotropie magnétique de la liaison C-X, et l'effet mésomère; celui des protons *mé*ta et *para* est lié principalement à l'effet mésomère, car l'effet inductif et l'effet d'anisotropie magnétique ne se font sentir qu'à courte distance. Les résultats expérimentaux sont relativement abondants²³ mais leur interprétation théorique n'est pas absolument claire. On peut cependant en retirer²⁴ que le blindage du proton en *para* et dans une certaine mesure en *ortho*²⁵ d'un substituant X est déterminé par les variations qu'introduit X dans la répartition des électrons π .

TABLEAU 6
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES PAR RAPPORT AU BENZÈNE

| | H_A | H_B |
|--------------------|-------|-------|
| $(C_6H_5)_4Sn$ | +22.8 | +9.6 |
| $(C_6H_5)_3SnCl$ | +26.4 | +13.2 |
| $(C_6H_5)_2SnCl_2$ | +28.8 | +18.6 |
| $(C_6H_5)SnCl_3$ | +15.0 | +15.0 |

Dans les composés tels que $(FC_6H_4)_nSnCl_{4-n}$, la variation du déplacement chimique de H_B (Tableau 5) est due principalement à l'effet +R de l'atome d'étain, c'est-à-dire des changements dans la répartition des électrons π . Dans tous les cas H_A et H_B apparaissent à un champ plus faible dans les composés non fluorés (Tableau 6) que dans les composés fluorés; il semble donc que les interactions *p*- π entre l'atome de fluor et le cycle soit suffisantes pour l'emporter sur l'effet inductif. Du Tableau 5, il

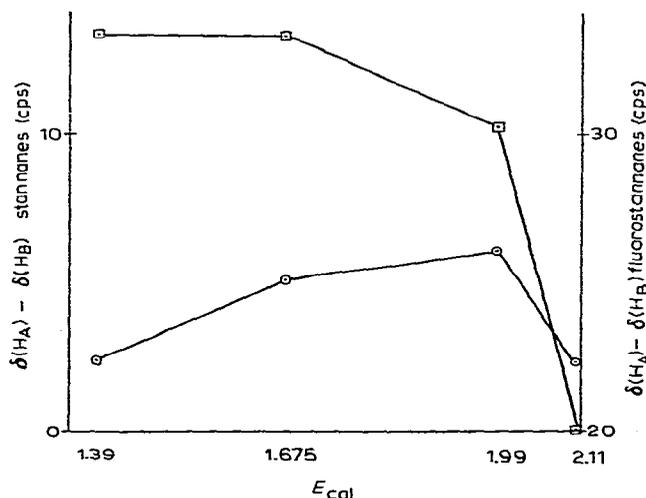


Fig. 3. Variation de H_A-H_B dans les phénylchlorostannanes (\square) et les (*p*-fluorophényl)chlorostannanes (\circ). (Tableaux 5 et 6).

ressort que dans les (*p*-fluorophényl)chlorostannanes, les protons résonnent tous à champ plus faible que dans le fluorobenzène. Introduire un atome de fluor en *para* déplace donc les protons côté champ fort, tandis que la présence de l'atome d'étain les déplacerait côté champ faible. Si l'atome d'étain agissait par effet inductif, on observerait un comportement similaire pour $\delta(\text{CH}_3) - \delta(\text{CH}_2)$ dans les composés éthylés et $\delta(\text{H}_A) - \delta(\text{H}_B)$ dans les composés aromatiques. Si nous construisons un graphe de $\delta(\text{H}_A) - \delta(\text{H}_B)$ en fonction des "électronégativités" calculées plus haut: E_{cal} (Fig. 3), on voit qu'il n'y a pas de relation visible. $\delta(\text{H}_A) - \delta(\text{H}_B)$ augmente par introduction d'un atome de chlore, mais les substitutions ultérieures le font diminuer jusqu'à être nul pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$. Nous avons donc affaire à un effet spécifiquement aromatique tel que la conjugaison $p_\pi - d_\pi$ entre le cycle et l'atome d'étain que nous avons envisagée plus haut. Une règle d'additivité a été proposée par Diehl²⁶ pour les déplacements chimiques des protons dans les composés paradisubstitués. Elle devrait s'appliquer à $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ et $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$. Il est évident (Tableau 5) que cette règle ne s'applique pas.

Le couplage entre les protons portés par un cycle aromatique peut avoir lieu à la fois par un mécanisme lié aux électrons σ et par un mécanisme faisant intervenir les électrons π . De sorte que nous pouvons écrire

$$J_{\text{HH}'} = J_{\text{HH}'}(\sigma) + J_{\text{HH}'}(\pi)$$

Le terme $J_{\text{HH}'}(\sigma)$ doit diminuer rapidement quand le nombre des liaisons séparant H et H' augmente, donc pour deux protons en position *para* $J_{\text{HH}'}(\sigma)$ *para* est certainement petit. Par contre des calculs effectués par Mc Connell²⁷ ont montré que $J_{\text{HH}'}(\sigma)$ doit être prédominant pour le couplage entre deux protons *ortho* ou *méta* l'un par rapport à l'autre. Cox²⁸ et plus récemment Fraser²⁹ trouvent une relation entre le couplage vicinal et l'électronégativité du ou des substituants dans les composés mono ou paradisubstitués.

Si on examine le Tableau 4, bien que J_{13} ne soit pas de beaucoup supérieur à la limite des erreurs expérimentales, la très faible valeur observée pour $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$ doit révéler une répartition très différente des électrons π . Il faut noter, sans pouvoir interpréter ce phénomène, que le couplage *méta*, J_{34} , augmente avec le nombre d'atomes de chlore portés par l'étain.

D'après Gutowsky³⁰, la principale contribution au couplage J_{HH} provient du terme de contact $A_3\text{HH}'$, qui est en relation directe avec le degré de liaison s entre les deux protons. Nous avons admis que le plus grand des couplages *méta* était J_{12} . S'il en est bien ainsi, le fait que J_{12} soit plus grand que J_{34} peut être attribué à une atténuation de la fonction s de l'extrémité du cycle portant l'étain à l'autre. De plus, dans $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$ J_{12} est peu différent de J_{34} ce qui nous fait penser que la distribution des électrons σ est moins modifiée dans ce composé, le substituant stannique agissant principalement par effet mésomère. Si un doute subsistait encore sur l'importance des structures (I) et (II), on peut noter que J_{23} est maximal pour $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnCl}_3$, alors que dans les dérivés éthylés $J(\text{CH}_2 - \text{CH}_3)$ présente une variation en sens contraire¹⁶, ce qui est en faveur de l'effet mésomère en série aromatique.

Un grand nombre de travaux ont été consacrés à l'analyse des spectres de RMN des fluorobenzènes. Aucune étude n'a encore été tentée en vue de relier les couplages J_{FH} *méta* et J_{FH} *ortho* à la répartition des électrons; cependant Dharmati et ses collaborateurs³¹ ont trouvé une relation linéaire entre J_{FH} *para* et la répartition

des électrons π dans le cycle mesurée par la constante σ_R . S'il en est de même pour J_{FH} *métra*, J_{15} étant minimal pour $FC_6H_4SnCl_3$, cela voudrait dire que c'est pour ce composé que les électrons π du cycle sont le plus déplacés vers l'étain et que par conséquent l'importance des structures (I) et (II) augmente avec le nombre d'atomes de chlore portés par l'étain. Gutowsky et ses collaborateurs ont étudié dans le sens de la théorie des orbitales moléculaires, les différentes interactions influençant J_{FH} dans les systèmes aromatiques et montrent que, comme pour J_{HH} , le terme le plus important est le terme de contact A_3FH , qui est d'ailleurs aussi le seul qui dépende largement des substituants. Ceci est probablement valable dans le cas des (*p*-fluorophényl)stannanes. On remarquera que les constantes J_{35} et J_{15} sont maximales pour le stannane non chloré et que la différence $J_{35} - J_{15}$ est quasi constante.

Nous n'avons pas entrepris l'étude des satellites dus au couplage des atomes d'étain 117 et 119 avec le proton en *ortho*. Ces satellites ont été observés³² dans les phénylchlorostannanes et devraient l'être également ici en utilisant un réducteur de bruit de fond du type CAT.

En conclusion, que l'on se base sur les spectres d'absorption dans l'infrarouge ou l'ultraviolet, sur la variation des déplacements chimiques du proton ou du fluor 19, ou sur les constantes de couplage, on est conduit à admettre l'existence d'une conjugaison $p_\pi-d_\pi$ importante dans la série des phénylchlorostannanes qu'ils soient para-fluorés ou non.

REMERCIEMENTS

C'est avec un grand plaisir que je profite de cette publication pour exprimer à Monsieur le Professeur H. S. GUTOWSKY, mes très sincères remerciements pour l'amicale hospitalité qu'il m'a offerte dans son laboratoire au cours de l'été 1965. Je remercie en outre le Docteur JONAS qui a mis à ma disposition des programmes de calcul qui m'ont été très précieux et Messieurs GAUTRON et CARRETTE, qui se sont chargés des dosages de fluor.

RÉSUMÉ

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de ^{19}F et 1H des (*p*-fluorophényl)chlorostannanes, $(FC_6H_4)_nSnCl_{4-n}$, ont été étudiés. L'examen des variations des déplacements chimiques et des constantes de couplage dans la série montre que les structures faisant intervenir une interaction $p_\pi-d_\pi$ entre l'atome d'étain et le cycle aromatique deviennent très importantes quand $n \geq 2$.

SUMMARY

The ^{19}F and 1H high resolution NMR spectra of the (*p*-fluorophenyl)chlorostannanes $(FC_6H_4)_nSnCl_{4-n}$ have been observed at room temperature. The NMR parameters have been compared with the molecular structures and are in accord with the view that $p_\pi-d_\pi$ interaction occurs between the phenyl ring π -orbital and the empty $4d$ tin orbital when $n \geq 2$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. A. BEDFORD, J. R. BOLTON, A. CARRINGTON ET R. H. PRINCE, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 53.
- 2 J. C. MAIRE ET F. HEMMERT, *Bull. Soc. Chim. France* (1964) 2787.
- 3 J. C. MAIRE, J. CASSAN, B. LEPRETRE ET J. MARROT, *Compt. Rend.*, 260 (1965) 5290.
- 4 J. MARROT, J. C. MAIRE ET J. CASSAN, *Compt. Rend.*, 260 (1965) 5931.
- 5 R. FUCHS ET H. W. POST, *Rec. Trav. Chim.*, 78 (1959) 566.
- 6 R. LEVY ET E. DEBAL, *Mikrochim. Acta*, (1962) 224.
- 7 H. S. GUTOWSKY, G. H. HOLM, A. SAIKA ET G. A. WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4596.
- 8 B. GESTBLOM ET S. RODMAR, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 1767.
- 9 R. E. RICHARDS ET T. SCHAEFER, *Proc. Roy. Soc., A* 246 (1958) 429.
- 10 G. ARULDHAS ET P. VENKATESWARLU, *J. Mol. Phys.*, 7 (1963) 65, 77.
- 11 D. M. GRANT, R. C. HIRST ET H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 48 (1963) 470.
- 12 C. A. REILLY ET J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1378.
- 13 C. A. REILLY ET J. D. SWALEN, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 980.
- 14 J. D. SWALEN ET C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 2122.
- 15 R. W. TAFT, E. PRICE, I. R. FOX, I. E. LEWIS, H. K. ANDERSEN ET T. DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3146.
- 16 L. VERDONCK ET G. P. VAN DER KELEN, *Z. Elektrochem.*, 69 (1965) 478.
- 17 B. P. DAILEY ET J. H. SHOOLERY, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 18 A. SAIKA ET C. P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 26.
- 19 M. KARPLUS ET T. P. DAS, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1683.
- 20 G. L. CALDOW, *Mol. Phys.*, 11 (1966) 71.
- 21 N. BODEN, J. W. EMSLEY, J. FEENEY ET L. H. SUTCLIFFE, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 133.
- 22 A. OLAH, C. A. CUPAS ET M. S. COMISAROW, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 362.
- 23 H. SPIESECKE ET W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 731.
- 24 T. SCHAEFER ET W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 966.
- 25 T. K. WU ET B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 2796.
- 26 P. DIEHL, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 829.
- 27 H. M. McCONNELL, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 126.
- 28 P. J. COX, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 380.
- 29 R. R. FRASER, *Can. J. Chem.*, 44 (1966) 2737.
- 30 H. S. GUTOWSKY ET C. A. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 717.
- 31 S. S. DHARMATTI, M. M. DHINGRA, G. GOVIC ET C. L. KHETRAPAL, *Current Sci.*, 31 (1962) 414.
- 32 L. VERDONCK ET G. P. VAN DER KELEN, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74 (1965) 361.

J. Organometal. Chem., 9 (1967) 271-284