

SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES VINYLSTANNANES: STÉRÉOCHIMIE DES COUPLAGES ÉTAÏN-PROTON

M. DELMAS, J. C. MAIRE* ET J. SANTAMARIA

Laboratoire des Organométalliques, Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Marseille, 13 Marseille (13°) (France)

(Reçu le 9 novembre 1968)

SUMMARY

In vinylstannanes $J(\text{Sn-H})_{\text{trans}} > J(\text{Sn-H})_{\text{gem}} > J(\text{Sn-H})_{\text{cis}}$, the assignment of the coupling constants obtained by numerical analysis of the ABC spectrum was made by preparing *cis*- and *trans*-propenyltrimethylstannane which permitted to prove unambiguously that in vinylstannanes $J(\text{H-H})_{\text{trans}} > J(\text{H-H})_{\text{cis}} > J(\text{H-H})_{\text{gem}}$.

RÉSUMÉ

Dans la littérature on trouve que dans le cas des vinylstannanes les constantes de couplage $J(\text{H-H})$ sont telles que $J_{\text{trans}} > J_{\text{cis}} > J_{\text{gem}}$. Cela est admis par une simple analogie avec la relation existant en série carbonée. Nous avons pu lever cette ambiguïté en utilisant les deux isomères *cis* et *trans* du propényltriméthylstannane, et démontrer qu'effectivement les constantes de couplage $J(\text{H-H})$ des vinylstannanes se classaient de la même façon qu'en série carbonée. Ceci nous a permis d'établir de façon univoque que les constantes de couplage étain-protons vinyliques étaient telles que $J(\text{Sn-H})_{\text{trans}} > J(\text{Sn-H})_{\text{gem}} > J(\text{Sn-H})_{\text{cis}}$.

INTRODUCTION

Les données de la littérature^{1,2} semblent s'accorder pour admettre que dans les composés du type X-CH=CH_2 , les constantes de couplages proton-proton sont telles que $J_{\text{trans}} > J_{\text{cis}} > J_{\text{gem}}$. Cela permet d'établir que les couplages étain-protons sont tels que $J(\text{Sn-H})_{\text{trans}} > J(\text{Sn-H})_{\text{gem}} > J(\text{Sn-H})_{\text{cis}}$. Dans tous les cas^{3,4}, on arrive à ce résultat en se basant sur une analogie avec la série carbonée pour la première relation. Or, cette analogie n'est pas rigoureuse et ne lève pas l'ambiguïté qui peut exister.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de refuser tout raisonnement par analogie à la série carbonée. La présence de l'hétéroatome, par ses orbitales vides par exemple, pouvant rendre caduques les conclusions obtenues dans les composés de la série du carbone.

L'analyse mathématique du système de type ABC, que présente la partie vinylique du spectre de RMN du proton des vinylstannanes nous fournit un jeu de six paramètres moléculaires: trois constantes de couplage et trois déplacements chimiques.

Le problème qui se pose à ce stade est double: d'une part, il faut attribuer à chacun des trois protons vinyliques son déplacement chimique et, d'autre part, classer les uns par rapport aux autres les constantes de couplage $J(\text{H}-\text{H})$.

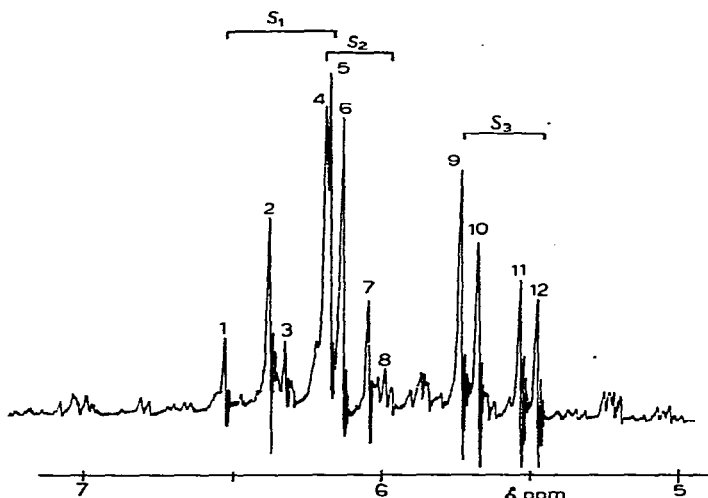


Fig. 1. Spectre de RMN de $(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Sn}$ à 100 MHz. Les δ sont en ppm par rapport au TMS interne.

Si nous prenons comme exemple le tétravinylstannane, dont le spectre est donné par la figure 1, l'analyse⁵ nous fournit les paramètres suivants (nous donnerons les constantes de couplage en Hz et les déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS interne):

$$J_{12} = 13.76 \quad \delta_1 = 6.318$$

$$J_{13} = 20.65 \quad \delta_2 = 6.141$$

$$J_{23} = 3.07 \quad \delta_3 = 5.686$$

Nous ne connaissons pas la position des trois protons vinyliques H_1 , H_2 et H_3 .

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Constantes de couplage proton-proton

Il n'y a aucune ambiguïté sur la constante de couplage géminée $J_{23} = 3.07$ Hz. Par contre, pour attribuer les constantes de couplage *cis* et *trans*, si on refuse la simple analogie avec la série carbonée, il faut démontrer qu'effectivement, le couplage *trans* est supérieur au couplage *cis* dans les vinylstannanes ou inversement. Pour ce faire, il nous fallait synthétiser une molécule du type $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SnR}_3$ et en isoler les formes *cis* et *trans* afin d'atteindre les deux constantes de couplage désirées. Nous avons utilisé le propényltriméthylstannane $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Notre choix était dicté par la très nette différence existant entre les trois constantes de couplage, la

perturbation qu'entraîne le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe méthyle devant par contre être peu sensible.

Le spectre de l'isomère *cis* (Fig. 2) présente dans la région oléfinique un proton qui apparaît comme un groupe de six pics à 6.47 ppm. Le deuxième proton

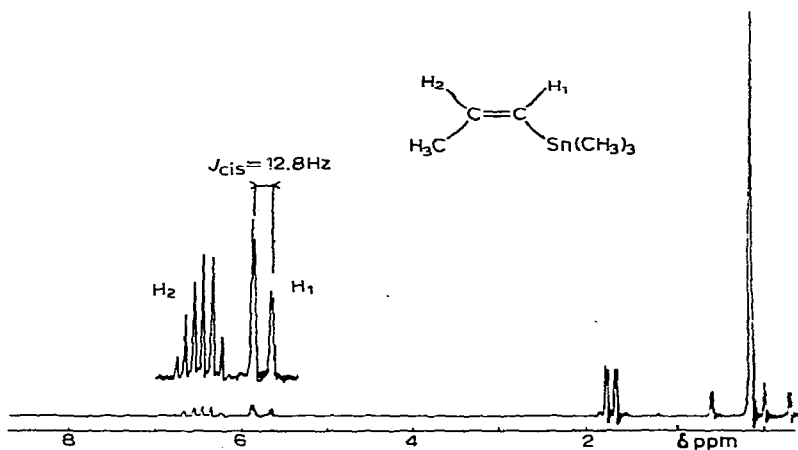


Fig. 2. Spectre de RMN de *cis*-propényltriméthylstannane à 60 MHz. Les δ sont en ppm par rapport au TMS interne.

oléfinique se présente à 5.7 ppm comme un doublet ($J = 12.8$ Hz) présentant une structure fine; ceci est dû à un petit couplage allylique avec le groupement méthyle ($J = 1.5$ Hz). Nous trouvons ce groupement méthyle à 1.72 ppm. Le signal du groupement triméthylstannyle se présente sous l'aspect d'un singulet très net à 0.17 ppm accompagné de ses satellites [$J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3) = 54$ Hz].

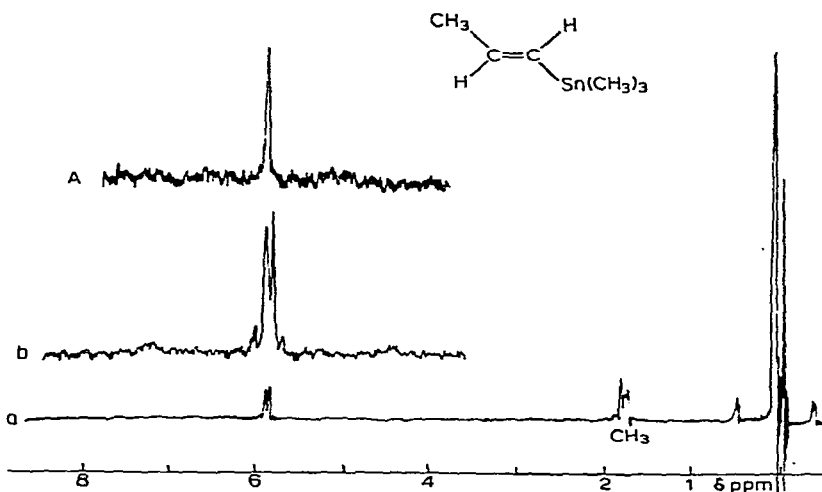


Fig. 3a. Spectre de RMN du *trans*-propényltriméthylstannane à 60 MHz. Les δ sont en ppm par rapport au TMS interne. b: Agrandissement. A: Avec irradiation du groupement méthyle.

Ainsi, nous avons $J_{cis} = 12.8$ Hz. Nous n'avons pu obtenir aussi exactement la constante de couplage *trans* car nous sommes en présence d'un spectre A_2X_3 pur (Fig. 3). Néanmoins, nous savons que le couplage *cis*- $^{119}\text{Sn}-\text{HC}=\text{CH}$ est de l'ordre de 12-13 Hz et nous pouvons donc maintenant attribuer, sans ambiguïté, les divers couplages :

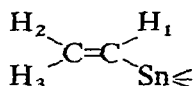
$$J_{12} = 13.76 = J_{cis} \quad J_{13} = 20.65 = J_{trans} \quad J_{23} = 3.07 = J_{gem}$$

Il est à noter qu'effectivement, le remplacement d'un proton par un méthyle dans la partie vinylique n'influe que très peu sur les constantes de couplage.

Ainsi, dans les vinylstannanes, comme pour les autres composés vinyliques, le classement des constantes de couplage proton-proton est :

$$J_{trans} > J_{cis} > J_{gem}$$

Si on utilise le système de numérotation des atomes analogue à celui de la numérotation des J , en regard des valeurs de ces trois constantes de couplage, nous avons la structure suivante pour un vinylstannane :



Connaissant ce classement, il nous reste maintenant à identifier les trois protons vinyliques.

Identification des trois protons vinyliques

Nous pouvons identifier un proton par la somme des constantes de couplage qui le concernent et qui apparaît entre les pics extrêmes de son quadruplet. Ceci est vrai au premier ordre^{6,7}. La très nette différence existant entre les trois constantes facilite l'opération.

Si nous prenons le tétravinylstannane⁵ (Fig. 1), les trois quadruplets nous fournissent les trois sommes (en Hz) :

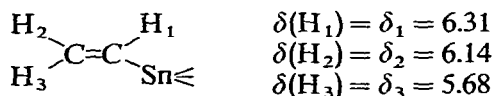
$$S_1 = 32.15 \quad S_2 = 18.90 \quad S_3 = 23.75$$

En confrontant ces trois sommes et les trois constantes de couplage, nous déterminons que :

$$S_1 = J_{12} + J_{13} \quad S_2 = J_{12} + J_{23} \quad S_3 = J_{13} + J_{23}$$

d'où l'identification des trois protons vinyliques.

Pour le tétravinylstannane que nous avons pris comme exemple, nous avons :



Constantes de couplage $^{119}\text{Sn}-\text{H}$

A ce stade, nous pouvons alors passer à l'étude du spectre des satellites dus aux isotopes ^{117}Sn et ^{119}Sn de l'étain de nos vinylstannanes et, déterminer ainsi les

constantes de couplage métal–protons. Le spectre de ces raies satellites (Fig. 4) fut analysé⁵ en traitant les lignes satellites, dues à chacun des deux isotopes, comme deux systèmes de type ABC, l'un se trouvant à champ faible et, l'autre à champ fort. Nous avons ainsi pu établir d'une façon univoque que les constantes de couplage étain–

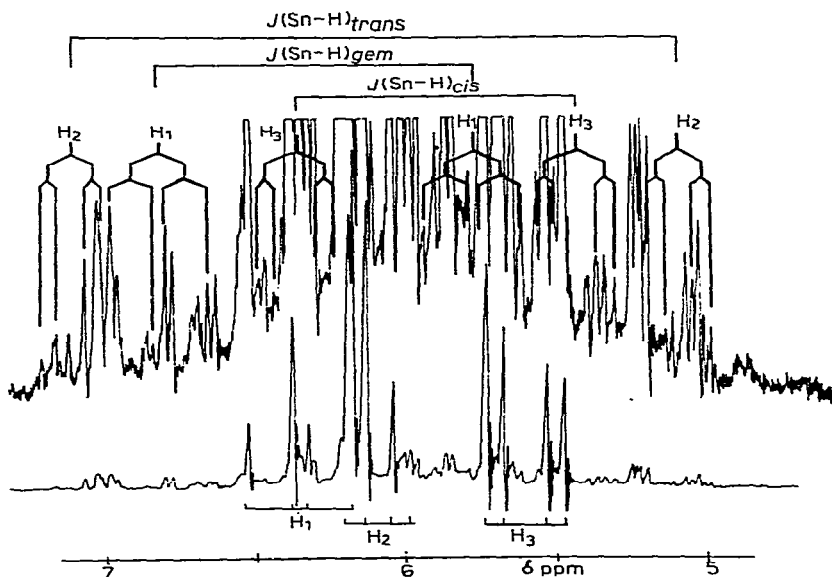


Fig. 4. Spectre de RMN du tétravinylstannane à 100 MHz avec agrandissement des pics satellites dus aux isotopes ^{117}Sn et ^{119}Sn .

protons vinyliques étaient telles que $J(\text{Sn-H})_{trans} > J(\text{Sn-H})_{gem} > J(\text{Sn-H})_{cis}$. Par rapport aux résultats obtenus en série carbonée, il y a une différence fondamentale puisque $J(\text{Sn-H})_{gem} > J(\text{Sn-H})_{cis}$.

CONCLUSION

Nous insistons sur le fait que le classement $J(\text{H-H})_{trans} > J(\text{H-H})_{cis} > J(\text{H-H})_{gem}$ est établi sans ambiguïté. Des publications antérieures admettaient, à priori, que dans les vinylstannanes le classement des constantes $J(\text{H-H})$ observé en série carbonée restait valable. Nous avons pu en déduire, d'une façon univoque, que les constantes de couplage étain–protons vinyliques étaient telles que $J(\text{Sn-H})_{trans} > J(\text{Sn-H})_{gem} > J(\text{Sn-H})_{cis}$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des deux isomères cis et trans du propényltriméthylstannane

Pour cette préparation, nous avons utilisé la méthode de D. Seyferth et L. G. Vaughan⁸. Les deux isomères furent séparés par CPV sur une colonne au cyanoéthylsilicone (fluide XF 1150, 17% sur 60–80 mesh, chromosorb P, température de la colonne 72°, débit : 60 ml/min). Ils se trouvent être dans le rapport de 62 à 38%. Les structures des deux isomères furent établies au moyen d'études spectrales.

(a) *Par la spectroscopie IR.* Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre Perkin-Elmer 337, en solution (3% dans le CCl_4) dans une cuve scellée en KBr (épaisseur 0.1 mm). Il nous fallait retrouver les bandes caractéristiques des deux formes *cis* et *trans* d'un alcène disubstitué de la forme $\text{RCH}=\text{CHR}'^9$. En effet, un isomère présente les bandes caractéristiques de la forme *trans* à 2950–3000, 1580–1600, 1260 et 985 cm^{-1} . L'autre isomère présente l'absorption caractéristique de la forme *cis* à 2950–3000, 1610 et 1460 cm^{-1} , mais pas dans les régions 1260 et 985 cm^{-1} .

(b) *Par la spectrométrie RMN.* Les spectres furent enregistrés sur un spectromètre de marque Jeol, type C60H, en solution dans le tétrachlorure de carbone contenant du TMS. Nous pouvons présumer que, dans la forme *trans*, les deux protons oléfiniques auront tendance à avoir des déplacements chimiques très voisins car ils se trouvent tous les deux dans un environnement chimique qui est approximativement le même. Par contre, pour l'isomère *cis*, cet environnement chimique est nettement différent pour les deux protons et nous pouvons nous attendre à avoir des déplacements chimiques très différents. Par ailleurs, si le couplage allylique entre le méthyle et un des protons oléfiniques apparaît, il se verra plus nettement dans l'isomère *cis*, car alors le proton est en position *anti* par rapport au méthyle, ce qui est effectivement le cas. Dans l'isomère *trans*, nous observons dans la région oléfinique, un pic dédoublé avec un petit multiplet complexe à 5.91 ppm. L'intégration de ce massif indique la présence de deux protons. Nous pouvons invoquer un cas extrême de spectre ABX_3 et même de A_2X_3 . Le groupement méthyle apparaît comme un doublet déformé ($J = 4.5$ Hz) à 1.85 ppm et le groupement triméthylstannyle comme un singulet très net à 0.08 ppm. Nous observons des satellites, présentant un petit signal dédoublé, provenant du couplage des protons méthyle avec les isotopes ^{117}Sn et ^{119}Sn [$J(^{119}\text{Sn}-\text{H}) = 48$ Hz; $J(^{117}\text{Sn}-\text{H}) = 45$ Hz].

Si l'on irradie le groupement méthyle nous constatons que le massif complexe présenté par les deux protons oléfiniques se réduit à un pic unique (Fig. 3A). Cela nous indique que ces deux protons ont le même déplacement chimique et donc que nous sommes en présence d'un spectre de type A_2X_3 .

L'isomère *cis* présente dans la région oléfinique un proton qui apparaît comme un groupe de six pics à 6.47 ppm. Le deuxième proton oléfinique lui, se présente à 5.7 ppm comme un doublet ($J = 12.8$ Hz) présentant une structure fine mal résolue due à un couplage allylique avec le groupement méthyle ($J = 1.5$ Hz). De même ce groupement méthyle, se présente sous la forme d'un doublet de doublets ($\delta = 1.72$ ppm) où nous retrouvons le petit couplage allylique de 1.5 Hz avec le proton vinylique précédent. Le signal du groupement triméthylstannyle se présente sous l'aspect d'un singulet très net à 0.17 ppm avec de part et d'autre les satellites dus au couplage avec les isotopes de l'étain [$J(^{119}\text{Sn}-\text{H}) = 54.7$ Hz; $J(^{117}\text{Sn}-\text{H}) = 52.5$ Hz].

RÉFÉRENCES

- 1 J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER ET H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill Book Company, 1959, Chap. 7 et 8.
- 2 J. M. EMSLEY, J. FEENEY ET L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1 et 2, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- 3 D. W. MOORE ET J. A. HAPPE, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 224.
- 4 D. J. BLEARS, S. S. DANYLUK ET S. CAWLEY, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 284.
- 5 J. SANTAMARIA, Thèse, Marseille, 1968.

- 6 J. M. EMSLEY, J. FEENEY ET L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 376.
- 7 J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER ET H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill Book Company, 1959, p. 131.
- 8 D. SEYFERTH ET L. G. VAUGHAN, *J. Organometal. Chem.* 1 (1963) 148.
- 9 A. H. SZYMANSKI, *Interpreted Infrared Spectra*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1964, p. 35.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 405-411