

*Journal of Organometallic Chemistry*, 128 (1977) 325–330  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INTERACTIONS ELECTRONIQUES EN SERIE ORGANOSTANNIQUE AROMATIQUE. ETUDE PAR RMN DU $^{19}\text{F}$

### II \*. ASPECT QUANTITATIF

J.M. ANGELELLI, M.A. DELMAS, J.C. MAIRE \*

*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme,  
 Université de Droit, d'Economie et des Sciences, 13397 Marseille Cédex 4 (France)*

et J.P. ZAHRA

*Laboratoire de Stéréochimie, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Université  
 de Droit, d'Economie et des Sciences, 13397 Marseille Cédex 4 (France)*

(Reçu le 1 octobre 1976)

#### Summary

Values for  $\sigma_1$ ,  $\sigma_R^0$  and  $\sigma^0$  constants for  $\text{SnA}_3$  substituents have been calculated using  $^{19}\text{F}$  chemical shifts, in  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$  compounds ( $\text{A} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$  and  $\text{Cl}$ ). It is possible to correlate *para*-fluorine chemical shifts to  $\sigma^0$  constants and to estimate the relative contribution of the inductive and resonant mechanisms in the electronic interaction.

#### Résumé

Les valeurs des constantes  $\sigma_1$ ,  $\sigma_R^0$  et  $\sigma^0$  pour des substituants  $\text{SnA}_3$  ont été calculées en utilisant les déplacements chimiques de  $^{19}\text{F}$ , dans les composés  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$ , où  $\text{A} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$  et  $\text{Cl}$ . Il est possible de lier les déplacements chimiques du fluor *para* aux constantes  $\sigma^0$  et d'estimer la contribution relative des mécanismes inductif et résonant dans l'interaction électronique.

#### Introduction

Dans un précédent mémoire [1], ont été rapportés la préparation et l'aspect qualitatif des interactions électroniques pour les composés du type  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{-SnA}_{4-n}$  et  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$ , où  $\text{A} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$ .

\* Pour la partie I, voir la réf. 1.

et Cl. Les interactions électroniques noyau-substituant ont été examinées sous un aspect qualitatif à travers l'évolution des déplacements chimiques  $\delta_F$  du fluor en RMN. La synthèse de nos observations nous a amenés à conclure à une transmission des effets électroniques où participent les effets inductif et résonant.

Nous nous proposons maintenant d'utiliser les déplacements chimiques du fluor dans ces molécules [1] pour calculer les constantes du type Hammett  $\sigma^0$ ,  $\sigma_I$  et  $\sigma_R^0$  [2,3] afférentes aux groupements  $\text{SnA}_3$  et les utiliser pour donner à nos résultats un aspect quantitatif.

## Discussion

### Rappel sur les paramètres $\sigma^0$ , $\sigma_I$ et $\sigma_R^0$ . Leur détermination

Les interactions électroniques en série aromatique peuvent être exprimées par les paramètres  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R^0$  et  $\sigma^0$ , dérivés des travaux de Hammett [4]. Ces constantes ont été utilisées pour essayer de séparer le phénomène global en composantes inductive et résonante.

Le point sur cette question a été fait par Katritzky [5]. Rappelons que:

- $\sigma^0$  mesure l'interaction totale entre le substituant testé et le cycle.
- $\sigma_I$  reflète l'effet inductif de ce substituant
- $\sigma_R^0$  son effet de résonance vis à vis du cycle et enfin que  $\sigma^0 = \sigma_R^0 + \sigma_I$ .

Taft [3] a établi des relations entre les déplacements chimiques  $\delta_F^p$  et  $\delta_F^m$  du fluor dans des molécules telles que 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$  et 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$ , et les valeurs de  $\sigma_R^0$  et  $\sigma_I$  pour G. Si l'on écrit ces relations avec les déplacements chimiques exprimés en Hz à 94.1 MHz, on aboutit aux équations:

$$\sigma_R^0 = \frac{\delta_F^m - \delta_F^p}{94.1 \times 29.5} \quad \text{et} \quad \sigma_I = \frac{0.6 - \delta_F^m}{7.1}$$

d'où l'on peut déduire la valeur de  $\sigma^0$ , en sommant  $\sigma_R^0$  et  $\sigma_I$ . Les relations précédentes n'ont de validité que dans un solvant dit normal, selon Taft.

Le Tableau 1 rend compte de ces valeurs dans  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  et  $\text{CDCl}_3$ , d'après les  $\delta_F$  déjà publiés [1]. Nous y avons inclu des résultats issus des mesures des

TABLEAU 1

VALEURS DES PARAMETRES  $\sigma_R^0$ ,  $\sigma_I$  et  $\sigma^0$  DES GROUPEMENTS G =  $\text{SnA}_3$  DANS LES COMPOSES 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$  ET 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$  ( $\sigma^0 = \sigma_I$  car  $\sigma_R^0 = 0$  pour G = H)

G	$\sigma_R^0$		$\sigma_I$		$\sigma^0 = \sigma_R^0 + \sigma_I$				
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$\text{CDCl}_3$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$\text{CDCl}_3$			
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	0.013	0.012	0.013	-0.003	0.011	0.006	0.010	0.023	0.019
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	0.007	0.007	0.007	0.020	0.020	0.017	0.027	0.027	0.024
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$	0.001			0.024			0.025		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$	0.028	0.030	0.017	0.205	0.154	0.191	0.233	0.184	0.208
$(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$	0.031	0.036	0.032	0.246	0.252	0.283	0.277	0.288	0.315
$(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$	0.042	0.043	0.033	0.262	0.279	0.328	0.304	0.322	0.361
$\text{Cl}_3\text{Sn}$	0.073	0.154	0.142	0.419	0.818	0.795	0.492	0.972	0.937

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $\delta_F^m$  ET  $\delta_F^p$  DANS LES COMPOSES  $FC_6H_4SnA_3$  (solvant  $CCl_4$ )<sup>b</sup>

A	$\delta_F^m$	$\delta_F^p$
CH <sub>3</sub>	+52	+14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+45	+25
Cl	-475	-870
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-71	-118
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-163	-255
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-133	-233

<sup>a</sup> En Hz à 94.1 MHz. Référence C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F. <sup>b</sup> Lock externe sur le deutérium. Concentrations égales à 0.01 mol l<sup>-1</sup>.

$\delta_F$  pour quelques substituants SnA<sub>3</sub>, dans CCl<sub>4</sub>. (Tableau 2) solvant apolaire et normal selon Taft.

La coïncidence du paramètre  $\sigma^0$  dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme nous indique que c'est ce type de solvant qu'il convient d'utiliser, pour éviter une complexation possible avec le soluté, influençant  $\sigma^0$ , comme c'est le cas ici pour SnCl<sub>3</sub> mesuré dans l'acétone (valeurs en italiques).

De ce fait, nous pouvons obtenir une valeur généralisable de  $\sigma^0$  (RMN) dans CCl<sub>4</sub> et CDCl<sub>3</sub>.

Les conditions d'enregistrement imposées par notre spectromètre, la meilleure solubilité de nos produits et les résultats acquis dans la littérature, nous incitent à utiliser de préférence ce dernier solvant.

On peut faire les observations suivantes:

- La valeur de  $\sigma_R^0$  comparée à celle de  $\sigma_1$  révèle l'importance du facteur inductif dans le caractère électronique global du substituant stannique que traduit  $\sigma^0$ .
- D'autre part, le rapport  $\sigma_R^0/\sigma^0$  (Tableau 3, 2ème colonne) nous permet de constater que, pour les substituants alcoylés SnR<sub>3</sub>, la participation résonante augmente de R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (29%) à R = CH<sub>3</sub> (68%). Dans cette série, le fluor apparaît à champ fort par rapport au fluorobenzène [1,9]. Par spectroscopie IR [8], on obtient  $\sigma_R^0$  (IR) = -0.10 pour le substituant Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ces résultats entraînent que les groupements SnR<sub>3</sub> sont donneurs par résonance par rapport au cycle aromatique.
- Enfin la valeur élevée de  $\sigma_R^0/\sigma^0$  pour R = CH<sub>3</sub> confirme le caractère particulier de ce substituant, pour lequel une participation hyperconjugative a déjà été invoquée [1,10,11].

TABLEAU 3

VALEURS DE  $\sigma_R^0/\sigma^0$  (%) POUR QUELQUES SUBSTITUANTS  $FC_6H_4G$ 

G	CDCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn	52	68
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn	25	29
Cl <sub>3</sub> Sn	15	15
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn	16	8
(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Sn	12	10
(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Sn	13	9

Quant aux valeurs de  $\sigma_R^0/\sigma^0$  pour un même substituant, dans les solvants  $\text{CDCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$ , elles traduisent les effets peu différents de ces derniers.

### Cas des dérivés 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$

Kravtsov [12] a établi pour des dérivés du type 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{A}$  dans  $\text{CDCl}_3$ , des relations entre  $\delta_F^p$  et les paramètres  $\Sigma\sigma^0$  et  $\sigma_1$ . Ce dernier évalue l'effet inductif de A d'après Charton [13] ou Taft [2], tandis que  $\Sigma\sigma^0$  est relatif à l'effet de résonance d'un groupement aromatique substitué  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  [3].

Cet auteur a été amené à séparer ces composés en deux ensembles.

- Le premier ( $\text{A} \neq \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ), où il observe une corrélation  $\delta_F^p = f(\sigma_1)$ .
- Le second ( $\text{A} = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ ), d'où il déduit une meilleure relation  $\delta_F^p = f(\Sigma\sigma^0)$ .

Cependant, ces valeurs de  $\Sigma\sigma^0$  n'englobent pas l'atome d'étain, mais montrent qu'à travers lui la "sonde" fluor est sensible à la résultante des effets inductifs et résonants du substituant X, évalués par  $\Sigma\sigma^0$  de  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ . En outre, la relation de  $\delta_F^p$  avec  $\Sigma\sigma^0$  est trouvée plus faible que celle avec  $\sigma_1$ .

En ce qui nous concerne, nous disposons de molécules *para*- et *mé*ta-disubstituées, ce qui nous permet d'aboutir à des paramètres  $\sigma_R^0$ ,  $\sigma_1$  et  $\sigma^0$  tenant compte de l'atome d'étain, et non du seul groupement alcoyle ou aromatique, auquel il est lié. Nous avons donc été amenés à aborder l'étude en considérant un seul ensemble de composés organostanniques, pour essayer d'en déduire une loi générale entre  $\delta_F^p$  et un paramètre tel que  $\sigma_1$ ,  $\sigma_R^0$  ou  $\sigma^0$ .

De l'examen de la série 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$  ( $\text{A} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$  et  $\text{Cl}$ ), il ressort qu'une relation linéaire valable ne peut être obtenue qu'en utilisant  $\sigma^0$  (Tableau 4, Fig. 1 et 2).

Cette relation  $\delta_F^p = f(\sigma^0)$  peut être confirmée par une extension à des substituants autres que  $\text{SnA}_3$ , mais très proches de par leur substitution, tels que (4- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ) $\text{Sn}$ (3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ) $_2$  et (4- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{Sn}$ (3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ), ou présentant deux groupements identiques tels que 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  et 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . En calculant leurs  $\sigma^0$  d'après les formules du Tableau 4, on peut voir que les résultats obtenus sont proches des valeurs expérimentales. Ces résultats, bien que ponctuels, laissent entrevoir une extension possible à différents types de substituants.

TABLEAU 4  
RELATIONS  $\delta_F^p = f(\sigma^0)$  DANS LES COMPOSES 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$

G	$\text{CDCl}_3$		$\text{CCl}_4$	
	$\delta_F^p$ <sup>a</sup>	$\sigma^0$	$\delta_R^p$ <sup>a</sup>	$\sigma^0$
H	0	0.084	0	0.084
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	+11	0.023	+14	0.019
$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+50	0.027	+25	0.024
$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-132	0.184	-118	0.208
$\text{Sn}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	-212	0.288	-233	0.315
$\text{Sn}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	-251	0.322	-255	0.361
$\text{SnCl}_3$	-219	0.972	-870	0.937

Dans  $\text{CDCl}_3$   $\delta_F^p = -1008 \sigma^0 + 66$ ; coefficient de corrélation  $r = 0.998$   
 Dans  $\text{CCl}_4$   $\delta_F^p = -980 \sigma^0 + 67$ ; coefficient de corrélation  $r \approx 0.999$

<sup>a</sup> En Hz à 94.1 MHz. Référence  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ .

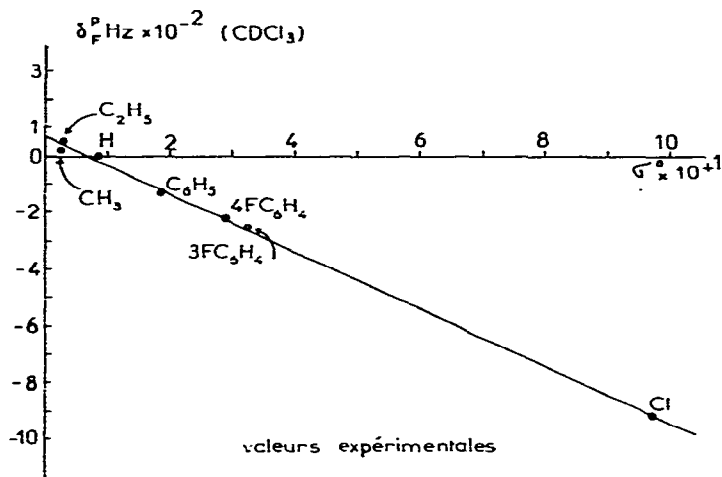


Fig. 1. Evolution des déplacements chimiques du fluor en fonction de  $\sigma^0$  dans les dérivés 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SnA<sub>3</sub> dans le chloroforme.

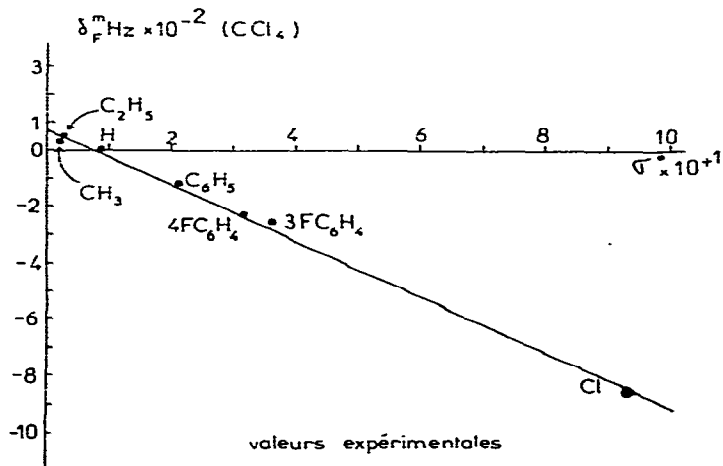


Fig. 2. Evolution des déplacements chimiques de fluor en fonction de  $\sigma^0$  dans les dérivés 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SnA<sub>3</sub> dans le tétrachlorure de carbone.

TABLEAU 5

EXEMPLE DE LA VALIDITE DES RELATIONS  $\delta_F^p = f(\sigma^0)$ . Solvant: CDCl<sub>3</sub>

Substituant <sup>a</sup>	$\delta_F^p$ <sup>b</sup>	$\delta_F^m$ <sup>b</sup>	$\sigma^0$ RMN ( $\sigma_I + \sigma_R$ )	Calc. <sup>d</sup>
(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Sn(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-237	-120	0.306	0.300
(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	-231	-109	0.291	0.294
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-44	-2 <sup>c</sup>	0.102	0.109
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e</sup>	-57 <sup>c</sup>	0	0.106	0.121

<sup>a</sup> Les  $\delta_F$  sont ceux des composés 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>G et 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>G. <sup>b</sup> En Hz à 94.1 MHz [1]. <sup>c</sup> Ce travail. <sup>d</sup>  $\delta_F^p = -1008 \sigma^0 + 66$  (cf. Tableau 4). <sup>e</sup> Correspond au composé (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Analyse: tr.: C, 52.58; H, 5.22. Calc.: C, 52.35; H, 4.90%. Eb. 139°C/0.6 mmHg).

En conclusion, il est possible de chiffrer les effets électroniques relatifs des substituants organostanniques  $\text{SnA}_3$ , suivant des paramètres classiques. Cette étude sera d'ailleurs étendue à la substitution asymétrique  $\text{SnABC}$ .

### Bibliographie

- 1 J.M. Angelelli, M.A. Delmas, J.C. Maire et J.P. Zahra, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) 313.
- 2 R.W. Taft, E. Price, J.R. Fox, K.K. Anderson et G.T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 709.
- 3 R.W. Taft, E. Price, J.R. Fox, K.K. Anderson et G.T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3146.
- 4 L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940. p. 80. 184.
- 5 A.R. Katritzky et R.D. Topsom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9** (1970) 87.
- 6 R.W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.* **79** (1957) 1045.
- 7 R.W. Taft et I.C. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5343.
- 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.C. Maire et J.M. Angelelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1311.
- 10 M.A. Delmas, Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences, Université de Provence, 1972.
- 11 J.M. Angelelli et J.C. Maire, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, (1969) 1858.
- 12 D.N. Kravtsov, B.A. Kvasov, T.S. Khazanova et E.I. Fedin, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 207.
- 13 M. Charton, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 1222.