

ÉTUDE DE SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES STANNANES

JEANINE DUFERMONT ET J. C. MAIRE

Laboratoire de Chimie M.P.C. Faculté des Sciences Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse, Marseille (France)

(Reçu le 10 juin 1966)

INTRODUCTION

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton des composés $R_n\text{SnH}_{4-n}$ et $Ar_n\text{SnH}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) font l'objet du présent travail. Un certain nombre de travaux avaient déjà été effectués dans ce domaine¹⁻⁷. Les différents auteurs ont conclu à une corrélation entre les glissements chimiques τ et la nature des substituants, mais aucune interprétation convaincante en ce qui concerne le sens du déplacement chimique par rapport au proton de SnH_4 n'avait encore été donnée.

La première partie de notre étude a pour but de comparer nos spectres avec ceux qui avaient déjà été étudiés et qui présentent entre eux un accord qui est loin d'être parfait. Ainsi, pour le monohydrure de tributylétain nous avons trouvé un déplacement de 5.2 ppm alors que Potter, Platt et Wilkinson⁷ ont publié 7.93 ppm. Cependant, comme on peut le constater, nous sommes en accord avec Maddox⁵ et Kawasaki³.

D'autre part, les spectres de $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$, $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$, $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{-SnH}_2$, $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnH}_2$ et $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-SnH}_3$ n'avaient jamais été enregistrés.

Dans la deuxième partie, nous proposons une explication du déplacement à première vue anormal, côté champ faible, des atomes d'hydrogène liés à l'étain dans les stannanes alcoyl-substitués par rapport à ceux de SnH_4 . Celui-ci serait dû à l'anisotropie magnétique des liaisons Sn-C et Sn-H. Cette hypothèse conduit à attribuer à l'anisotropie $\Delta\chi$ de la liaison Sn-C une valeur raisonnable.

Enfin nous décrivons les phénomènes observés dans les constantes de couplage spin-spin entre les isotopes magnétiquement actifs de l'étain (^{117}Sn et ^{119}Sn) et les protons qui leur sont directement liés, sans en donner d'explication théorique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les spectres ont été enregistrés avec un spectrographe Varian A 60. Les produits qui sont tous liquides à la température ordinaire ont été étudiés sans solvant. Nous avons utilisé un peu de tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne. Le nombre restreint des protons hydrures par rapport à la totalité des protons ne laisse pas la liberté de diluer, spécialement dans le cas des monohydrures. Les échantillons ont été dégazés puis scellés sous vide ou en atmosphère d'argon.

Le monohydrure de tributylétain a été préparé selon la méthode de Considine

et Ventura⁸ à partir de l'oxyde de tributylétain et de l'hydruire de lithium-aluminium et selon la méthode de Van der Kerk, Noltes et Luijten⁹ à partir du chlorure de tributylétain et de l'hydruire de lithium-aluminium. Le dibutylstannane et le diéthylstannane ont été préparés par réduction des chlorures correspondants par l'hydruire de lithium-aluminium selon Kuivila et Beumel¹⁰. Le n-butylstannane a été obtenu par réduction du trichlorure correspondant par l'hydruire de diisobutylaluminium selon Neumann et Niermann¹¹.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

(a) Les glissements chimiques

La Figure 1 représente les valeurs de τ données par les sous-colonnes 1° du Tableau 1 en fonction du nombre de protons hydrures. Le stannane SnH_4 donne un signal à $\tau = 6.11$ ppm. L'observation de cette figure montre que, quelque soit le

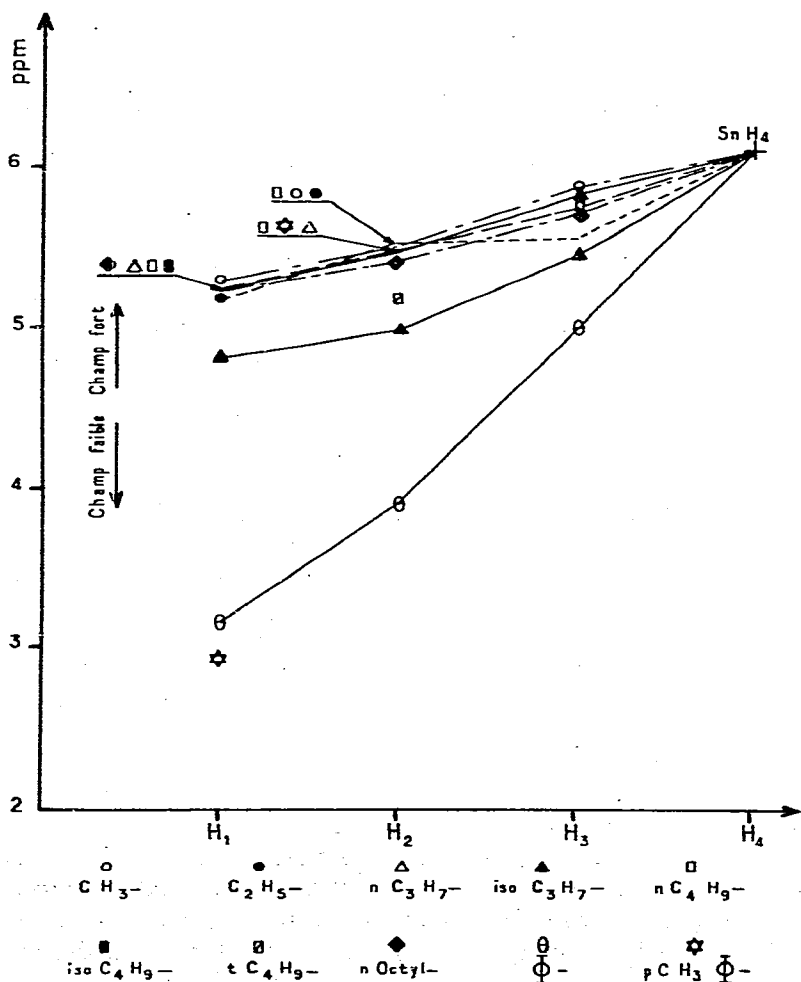


Fig. 1. Glissements chimiques des protons hydrures dans les stannanes substitués.

TABLEAU 1

 GLISSEMENTS CHIMIQUES τ DES HYDROGÈNES DIRECTEMENT LIÉS A L'ÉTAIN DANS LES STANNANES SUBSTITUÉS $R_n\text{SnH}_{4-n}$

Aux nombres supérieurs correspondent des références. Les valeurs non indiquées correspondent aux mesures faites au laboratoire.

R	H_1		H_2		H_3	
	1°	2°	1°	2°	1°	2°
CH ₃	5.27 ¹²	5.39 ⁵ 5.36 ³ 5.38 ⁴	5.55 ⁵	5.68 ⁴ 5.24 ¹²	5.86 ¹²	
C ₂ H ₅	5.17	5.0 ⁵ 5.24 ³	5.52	5.25 ⁵	5.66 ⁵	
n-C ₃ H ₇	5.21 ⁵	5.17 ² 5.23 ³	5.48 ⁵	5.42 ³	5.83 ⁵	
iso-C ₃ H ₇	4.82 ⁵	4.85 ³ 4.87 ²	5.07 ⁵		5.46 ⁵	
n-C ₄ H ₉	5.2	5.22 ⁵ 7.93 ⁷ 5.12 ²	5.47	5.23 ^{5,7} 5.43 ³ 6.46 ⁴	5.76	5.98 ^{5,7} 5.71 ³
iso-C ₄ H ₉	5.2	5.12 ²	5.53			
tert-C ₄ H ₉			4.70			
n-C ₈ H ₁₇	5.2	5.12 ²	5.42		5.73	
C ₆ H ₅	3.17 ¹	3.16 ¹ 3.03 ³ 3.2 ²	3.91 ¹	3.98 ¹ 4.31 ²	5.07 ¹	4.98 ¹
	(pur)	(Et ₂ O)	(pur)	(Et ₂ O)	(pur)	(Et ₂ O)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	2.92 ²					

groupe substituant, le signal des protons liés à Sn se déplace vers les champs faibles quand on passe du trihydrure au monohydrure. Ce déplacement est en rapport avec l'électropositivité des substituants donnée par les constantes de Taft $\Sigma\sigma^{*13}$ dont les valeurs sont données dans les Tableaux 2, 3 et 4.

TABLEAU 2

 CONSTANTES DE COUPLAGE $J(\text{HCSnH})$, $J(^{117}\text{SnH})$, $J(^{119}\text{SnH})$ ET CONSTANTES DE TAFT DES COMPOSÉS $R_3\text{SnH}$

Aux nombres supérieurs correspondent des références.

R	$J(\text{HCSnH})$	$J(^{117}\text{SnH})$	$J(^{119}\text{SnH})$	$\frac{J(^{117}\text{SnH})}{J(^{119}\text{SnH})}$	$\Sigma\sigma^*$	Multiplets
CH ₃	2.37 ¹²	1664 ¹²	1744 ¹²	0.954	0.000	10 ¹²
C ₂ H ₅	2	1504	1574	0.955	-0.300	7
n-C ₃ H ₇	1.77 ²	1539.9 ⁵	1611.3 ⁵	0.955	-0.345	7 ²
iso-C ₃ H ₇		1533.5 ²	1604.8 ²	0.955	-0.570	
iso-C ₃ H ₇		1437.4 ²	1505.0 ²	0.955	-0.570	
n-C ₄ H ₉	1.71	1524	1609	0.947	-0.390	7
n-C ₄ H ₉		1650 ⁷	1722 ⁷	0.958		
iso-C ₄ H ₉	1.6	1535	1608	0.955	-0.375	7
n-C ₈ H ₁₇	1.80 ²	1534	1600	0.954	+1.800	7
n-C ₈ H ₁₇		1534.4 ²	1604.7 ²	0.956		
C ₆ H ₅		1850.8 ¹	1935.8 ¹	0.956		

Si on classe les groupes R suivant les $\Sigma\sigma^*$ décroissants et si on note en même temps les valeurs de τ correspondantes on a :
pour les monohydrures :

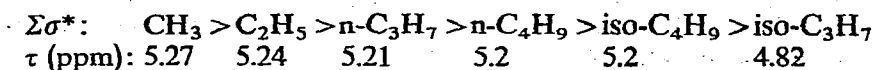


TABLEAU 3

CONSTANTES DE COUPLAGE $J(\text{HCSnH})$, $J(^{117}\text{SnH})$, $J(^{119}\text{SnH})$ ET CONSTANTES DE TAFT DES COMPOSÉS R_2SnH_2
Aux nombres supérieurs correspondent des références.

R	$J(\text{HCSnH})$	$J(^{117}\text{SnH})$	$J(^{119}\text{SnH})$	$\frac{J(^{117}\text{SnH})}{J(^{119}\text{SnH})}$	$\Sigma\sigma^*$	Multiplets
CH_3	2.55 ¹²	1717.4 ⁵	1797.1 ⁶	0.955	0.000	7
C_2H_5	1.6	1616.2 ⁵	1691.1 ⁵	0.955	-0.200	5
$n\text{-C}_3\text{H}_7$		1614.7 ⁵	1689.4 ⁵	0.955	-0.230	
$\text{iso-C}_3\text{H}_7$		1540.3 ⁵	1612.1 ⁵	0.955	-0.380	
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	2.75	1612	1682	0.958	-0.260	5
		2119 ⁷	2219 ⁷	0.954		
$\text{iso-C}_4\text{H}_9$	2.2	1618	1692	0.956	-0.300	5
$\text{tert-C}_4\text{H}_9$		1484	1554	0.955	-0.600	
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	1.85	1618	1694	0.955		5
C_6H_5		1842.0 ¹	1927.8 ¹	0.955	+1.200	

TABLEAU 4

CONSTANTES DE COUPLAGE $J(\text{HCSnH})$, $J(^{117}\text{SnH})$, $J(^{119}\text{SnH})$ ET CONSTANTES DE TAFT DES COMPOSÉS RSnH_3
Aux nombres supérieurs correspondent des références.

R	$J(\text{HCSnH})$	$J(^{117}\text{SnH})$	$J(^{119}\text{SnH})$	$\frac{J(^{117}\text{SnH})}{J(^{119}\text{SnH})}$	$\Sigma\sigma^*$	Multiplets
CH_3	2.7 ¹⁴	1770 ¹²	1852 ¹²	0.955	0.000	4
C_2H_5		1710.8 ⁵	1790.2 ⁵	0.955	-0.100	
$n\text{-C}_3\text{H}_7$		1710.5 ⁵	1790.2 ⁵	0.955	-0.115	
$\text{iso-C}_3\text{H}_7$		1672.5 ⁵	1750.0 ⁵	0.955	-0.190	
$n\text{-C}_4\text{H}_9$		1720 ⁷	1800 ⁷	0.955	-0.130	3
		1716.5 ⁵	1796.1 ⁵			
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	2.1	1720	1798	0.956		3
C_6H_5		1836.7 ¹	1921.5 ¹	0.955	+0.600	

pour les dihydrures :

$$\Sigma\sigma^* : \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > n\text{-C}_4\text{H}_9 > \text{iso-C}_4\text{H}_9 > \text{iso-C}_3\text{H}_7 > \text{tert-C}_4\text{H}_9$$

$$\tau \text{ (ppm)} : 5.55 \quad 5.52 \quad 5.48 \quad 5.47 \quad 5.53 \quad 5.07 \quad 4.70$$

Seule la chaîne ramifiée iso-butyle fait exception à la corrélation établie entre les glissements chimiques et l'électropositivité des substituants. On devrait avoir :

$$\tau(\text{iso-C}_4\text{H}_9) < \tau(n\text{-C}_4\text{H}_9)$$

pour les trihydrures :

$$\Sigma\sigma^* \quad \text{CH}_3 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > n\text{-C}_4\text{H}_9 > \text{iso-C}_3\text{H}_7$$

$$\tau \text{ (ppm)} : 5.86 \quad 5.83 \quad 5.76 \quad 5.46$$

On constate donc une évolution de τ dans une direction bien déterminée en fonction de l'électropositivité des substituants et par conséquent en fonction du nombre des substituants alcoyles.

Si on compare une série d'hydrures $R_n\text{SnH}_{4-n}$ correspondant au même radical R, on a dans tous les cas :

$$\tau(\text{HSnR}_3) < \tau(\text{H}_2\text{SnR}_2) < \tau(\text{H}_3\text{SnR}) < \tau(\text{SnH}_4)$$

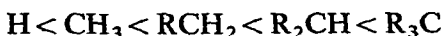
Amberger, Fritz, Kreiter et Kula¹ ont étudié les dérivés phénylés. Les valeurs de τ sont plus faibles que pour les dérivés alcoylés, mais la variation de τ dans la série se fait dans le même sens. On a :

$$\tau(\text{Ph}_3\text{SnH}) < \tau(\text{Ph}_2\text{SnH}_2) < \tau(\text{PhSnH}_3) < \tau[(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SnH}]$$

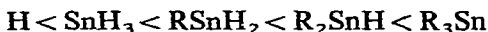
L'influence du substituant sur le noyau n'a fait l'objet d'aucune étude systématique mais un groupement CH_3 placé en position *para*² par son effet électron-donneur augmente le courant de cycle et il en résulte un déplacement vers les champs faibles.

Dans les composés considérés, la valence de l'étain ne change pas; tout au plus la symétrie tétraédrique régulière de l'étain peut évoluer vers une structure plus ou moins déformée en fonction de l'encombrement et de la polarité des substituants, mais on gardera une hybridation sp^3 .

On sait que l'effet inductif donneur d'électrons augmente dans l'ordre :



Ce qui est probablement vrai pour la série stannique :



La substitution progressive d'un proton par un groupement alcoyle ou aryle sur Sn doit donc polariser de plus en plus la liaison Sn-H dans le sens d'un proton à caractère d'hydrure de plus en plus marqué : $\text{R}_3\text{Sn}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$.

Le blindage du proton augmentant, le signal RMN devrait se déplacer vers les champs forts. Or, c'est exactement le contraire qui se produit.

Le problème revient à chercher une explication à un champ additif qui l'emporte sur un blindage croissant lorsqu'on passe du tétrahydrure d'étain à un tri-, di-, et monohydrure d'alcoyl étain.

Nous pensons qu'il s'agit d'un effet d'anisotropie magnétique. La variation du glissement chimique du proton hydrure qui se déplace vers les champs faibles quand on passe de SnH_4 à R_3SnH , ne peut s'expliquer par un effet inductif des groupes R, celui-ci ne peut que rendre H plus négatif et par suite provoquer un déplacement en sens inverse. On est donc amené à penser que dans cette série le déplacement chimique du proton est déterminé principalement par l'anisotropie magnétique des liaisons voisines, celui-ci est calculable par la relation¹⁴ :

$$\sigma = \frac{\Delta\chi(1 - 3\cos^2\theta)}{3R^3}$$

où $\Delta\chi$ est la différence entre les susceptibilités $\Delta\chi_{\parallel}$ et $\Delta\chi_{\perp}$, de la liaison polarisable considérée, R est la distance entre le proton et le dipole induit (supposé ponctuel au milieu de la liaison) et θ l'angle entre le rayon vecteur et l'axe de la liaison.

Si on convient de ne tenir compte que des liaisons portées par l'atome d'étain auquel est lié le proton hydrure étudié, si on note σ_1 σ_2 σ_3 et σ_4 le déplacement chimique des mono-, di-, tri- et tétrahydrure, si R et r ont la même signification que sur la Figure 2 :

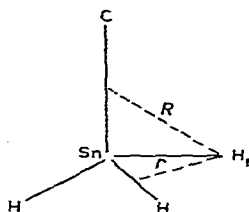


Fig. 2. Effet de l'anisotropie magnétique de la liaison Sn-C sur H_1 .

$$\sigma_1 = \frac{3(1-3\cos^2\theta)}{3R^3} \Delta\chi(\text{Sn-C})$$

$$\sigma_2 = \frac{2(1-3\cos^2\theta)}{3R^3} \Delta\chi(\text{Sn-C}) + \frac{1-3\cos^2\theta'}{3r^3} \Delta\chi(\text{Sn-H})$$

$$\sigma_3 = \frac{1-3\cos^2\theta}{3R^3} \Delta\chi(\text{Sn-C}) + 2 \frac{(1-3\cos^2\theta')}{3r^3} \Delta\chi(\text{Sn-H})$$

$$\sigma_4 = 3 \frac{(1-3\cos^2\theta')}{3r^3} \Delta\chi(\text{Sn-H})$$

Dans la série du carbone on considère généralement que $\Delta\chi(\text{C-H})$ est nul ou du moins très faible simplement parce que $\Delta\chi_{\parallel}$ et $\Delta\chi_{\perp}$ sont eux-mêmes très faibles. Si on admet qu'il en est de même de Sn-H (hypothèse d'ailleurs discutable) on trouve que d'un hydrure à l'autre on doit avoir :

$$\Delta\sigma = \frac{1-3\cos^2\theta}{3R^3} \Delta\chi(\text{Sn-C})$$

La liaison Sn-C a une longueur de 2.16 \AA^{15} . Si on admet que l'hybridation est parfaitement sp^3 l'angle (H, Sn, C) est de $109^\circ 5'$. La longueur de la liaison Sn-H est de 1.785 \AA^{15} . Il est alors possible de calculer le facteur

$$a = \frac{1-3\cos^2\theta}{3R^3}$$

On se contentera de déterminer R et θ graphiquement, et on trouve $R = 2.36 \text{ \AA}$ et $\theta = 45^\circ$; par suite $a = 0.01268 \cdot 10^{24}$; pour avoir $\sigma_2 - \sigma_1 = 0.25 \text{ ppm}$, il faut $\Delta\chi = (0.25 \cdot 10^{-6}) / (0.01268 \cdot 10^{24}) = 20 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1}$. Moritz et Sheppard¹⁶ ont trouvé que $\Delta\chi(\text{C-C}) - \Delta\chi(\text{C-H}) = 7 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1}$. L'ordre de grandeur est tout à fait acceptable.

Ceci ne tient compte que des liaisons liées directement à Sn et doit être parfaitement valable pour les dérivés méthylés où la liaison suivante est une liaison C-H. On trouve effectivement :

$$\sigma_4 - \sigma_3 = 0.23 \text{ ppm} \quad \sigma_3 - \sigma_2 = 0.24 \text{ ppm} \quad \sigma_2 - \sigma_1 = 0.25 \text{ ppm}$$

Si on veut tenir compte de la liaison C-C suivante en passant de $\text{H}_3\text{C-Sn-H}$ à $\text{C}_2\text{-C}_1\text{H}_2\text{-Sn-H}$ on remplace une liaison C-H par une liaison C-C la différence doit être déterminée par la différence entre les valeurs moyennes de $a\Delta\chi(\text{C-C})$ et

de $a\Delta\chi(\text{C-H})$ sur toutes les orientations possibles des liaisons considérées et ceci indépendamment de ce qui est lié au carbone C_2 .

La contribution correspondante à σ peut être sinon calculée du moins estimée en prenant pour a la moyenne entre les valeurs extrêmes et en se rappelant que $\Delta\chi(\text{C-H}) \simeq 0$. Soit a_M et a_m les valeurs de a correspondantes. On trouve :

$$a_M = \frac{1 - 3(0.035)^2}{3(3.15)^3} = 0.0106 \cdot 10^{24} \quad a_m = \frac{1 - 3(0.537)^2}{3(3.87)^3} = 0.000776 \cdot 10^{24}$$

Cette fois les constantes sont positives et il s'agit donc d'un déplacement côté champ fort dont la valeur moyenne peut être estimée à $0.005 \times 7 = 0.035$ ppm, ce qui peut être considéré comme négligeable. Il est donc normal que la variation du déplacement chimique soit à peu près indépendante de la longueur du radical.

Il semble donc que le déplacement de la résonance des protons hydrures du côté des champs faibles puisse être attribué à l'anisotropie magnétique des liaisons Sn-C. Les calculs effectués ci-dessus ne tiennent pas compte de la variation des propriétés de la liaison Sn-H. Cette approximation nous paraît particulièrement valable quand on passe de R_2SnH_2 à R_3SnH , car ces deux catégories d'hydrures ont des propriétés relativement voisines. Notons que les fréquences de vibration Sn-H mesurées pour les dérivés butyliques sont^{7,17} :

SnH_4	1906 cm^{-1}	Bu_2SnH_2	1835 cm^{-1}
BuSnH_3	1865 cm^{-1}	Bu_3SnH	1820 cm^{-1}

Elles montrent une différence beaucoup plus grande du trihydrure au dihydrure que du dihydrure au monohydrure.

(b) Les constantes de couplages

Les Tableaux 2, 3, et 4 donnent les valeurs de $J(^{117}\text{Sn-H})$ et $J(^{119}\text{Sn-H})$. On constate que l'ordre de grandeur de ces constantes de couplage est très élevé : de 1500 à 1850 cps. On peut dire que les dihydrures correspondant aux groupements alcoyles, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{iso-C}_4\text{H}_9$, $\text{tert-C}_4\text{H}_9$ et $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ont la même constante de couplage à 6 cps près (Fig. 3).

D'autre part, on constate également que $J(\text{Sn-H})$ diminue quand l'atome d'étain est de plus en plus substitué et ceci d'autant plus que les substituants alcoyles présentent une plus grande électropositivité.

On sait que la constante de couplage est déterminée principalement par le caractère s de l'orbitale assurant la liaison Sn-H. Sous l'influence des groupes électron-donneurs, surtout si il y en a plusieurs, la liaison se polarise en donnant à l'hydrogène une charge partielle négative croissante. Le caractère s de la liaison se trouve diminué d'autant plus, et par suite, $J(\text{Sn-H})$ dans les composés $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ pour un R donné diminue avec n , pour n donné diminue avec le caractère électron-donneur de R.

Le groupe phényle a un comportement plus complexe, il peut soit fournir ou accepter des électrons par effet mésomère, soit les attirer faiblement par effet inductif. La variation de $J(\text{Sn-H})$ dans la série $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{SnH}_{4-n}$ serait en faveur de cette dernière idée.

On constate effectivement que $J(\text{Sn-H})$ diminue quand n augmente.

(-) *Essai de corrélation entre les constantes de Taft et les constantes de couplage*

Nous avons calculé la somme des constantes de Taft $\Sigma\sigma^{*13}$ pour les substituants alcoyles et phényles de l'atome d'étain dans la mesure où nous les avons trouvées dans la littérature. Ces valeurs ont été reportées sur des graphiques (Fig. 4 et Fig. 5). Pour les groupes alcoyles comme pour les groupes phényles on observe

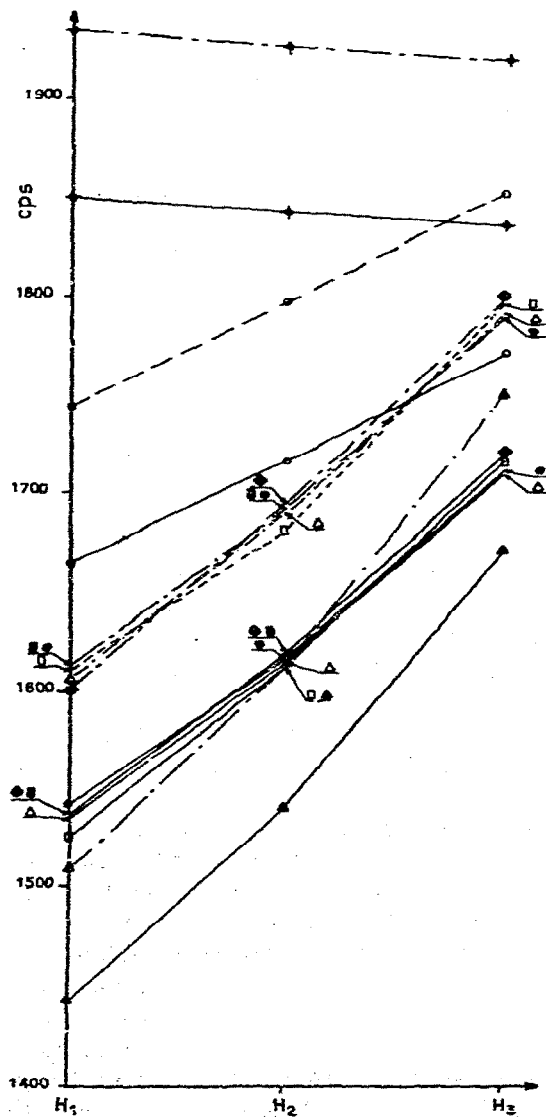


Fig. 3. Evolution des constantes de couplages $J(^{117}\text{Sn-H})$ et $J(^{119}\text{Sn-H})$ en fonction du nombre de protons hydrures dans les stannanes substitués. — $J(^{117}\text{Sn-H})$; - - $J(^{119}\text{Sn-H})$.

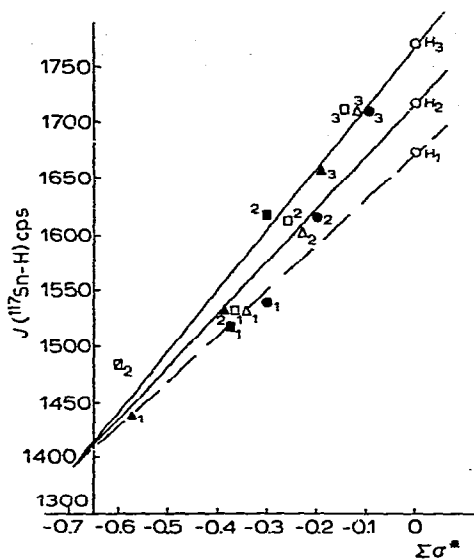


Fig. 4. Evolution des constantes de couplage $J(^{117}\text{Sn-H})$ en fonction des constantes de Taft dans les stannanes alcoyl-substitués.

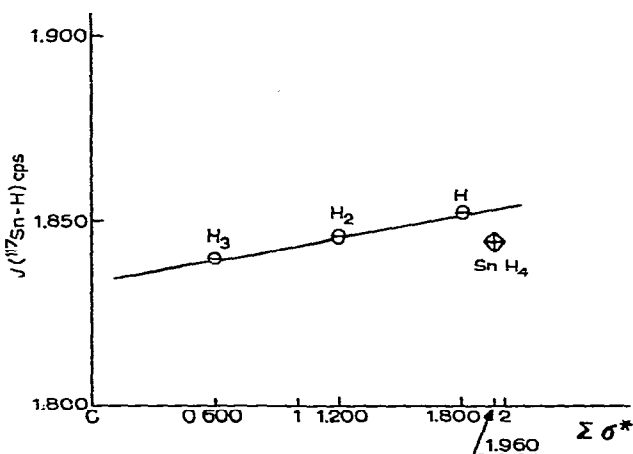


Fig. 5. Evolution des constantes de couplage $J(^{117}\text{Sn-H})$ en fonction des constantes de Taft dans les stannanes phényl-substitués.

une relation linéaire entre $J(\text{Sn-H})$ et $\Sigma\sigma^*$ mais pour les groupes alcoyles $J(\text{Sn-H})$ diminue quand $\Sigma\sigma^*$ diminue c'est à dire quand l'effet électropositif augmente, pour les groupes phényles $J(\text{Sn-H})$ augmente quand $\Sigma\sigma^*$ augmente, c'est à dire quand l'effet électronégatif augmente. On a récapitulé ces résultats dans le Tableau 5.

Nous ne pouvons pour l'instant que nous limiter à constater ces variations sans en proposer d'explication théorique.

CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence un sens de variation pour le dépla-

cement chimique des protons hydrures dans les stannanes mono-, di- et trisubstitués.

Dans tous les cas le proton hydrure apparaît toujours côté champ faible par rapport à SnH_4 et ce déplacement dépend de la nature et du nombre de substituants.

En série aromatique le déplacement se fait normalement vers les champs

TABLEAU 5

TABLEAU RÉCAPITULATIF MONTRANT LE SENS DE VARIATION DE τ , $\Sigma\sigma^*$ ET $J(^{117}\text{Sn-H})$ DANS LES STANNANES PHÉNYL- ET ALCOYL-SUBSTITUÉS

		H ₁	H ₂	H ₃
Alcoyl	$\left\{ \begin{array}{l} \tau \\ \Sigma\sigma^* \\ J(^{117}\text{Sn-H}) \end{array} \right.$	←←←		
		←←←		
		←←←		
Phényl	$\left\{ \begin{array}{l} \tau \\ \Sigma\sigma^* \\ J(^{117}\text{Sn-H}) \end{array} \right.$	←←←		
		→→→		
		→→→		

faibles, mais il est anormalement grand par rapport à celui des séries alcoylées, ce qui s'explique par l'intervention du courant de cycle.

Quand les substituants sont des radicaux alcoyles saturés, le déplacement vers les champs faibles, qui au premier abord apparaît anormal, s'explique par un effet d'anisotropie magnétique.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur W. P. NEUMANN pour les échantillons de stannanes qu'il nous a fait parvenir et M. TEISSIERE qui nous a fourni de l'hydrure de diisobutylaluminium.

RÉSUMÉ

Les spectres de résonance magnétique nucléaire d'une série de stannanes R_3SnH , R_2SnH_2 et RSnH_3 ont été étudiés. Il ressort de nos résultats et des données de la littérature que la résonance des protons hydrures se produit toujours côté champ faible par rapport au stannane lui-même. Une interprétation théorique de ce phénomène tenant compte de l'anisotropie magnétique de la liaison Sn-C est proposée.

SUMMARY

The proton magnetic resonance spectra of alkyl-substituted stannanes $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ have been studied. The hydride proton resonance appears always lower field with respect to stannane itself and the downfield shift increases with n . A theoretical interpretation of this trend in terms of the magnetic anisotropy of Sn-C bond is tentatively given.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. AMBERGER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER ET M. R. KULA, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3270.
- 2 M. R. KULA, E. AMBERGER ET H. RUPPRECHT, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 699.
- 3 Y. KAWASAKI, K. KAWAKAMI ET T. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1102.
- 4 G. P. VAN DER KELEN, L. VERDONCK ET D. F. VAN DE VONDEL, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73 (1964) 783.
- 5 M. L. MADDOX, M. FLITCROFT ET H. D. KAESZ, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 50.
- 6 H. C. CLARK, J. T. KWON, L. W. REEVES ET E. J. WELLS, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 3005.
- 7 P. E. POTTER, L. PLATT ET G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 524.
- 8 W. J. CONSIDINE ET J. J. VENTURA, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1683.
- 9 J. G. M. VAN DER KERK, J. C. NOLTES ET J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.*, 7 (1957) 366.
- 10 H. G. KUIVILA ET O. F. BEUMEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1246.
- 11 W. P. NEUMANN ET H. NIERMANN, *Ann. Chem.*, 653 (1962) 64.
- 12 M. FLITCROFT ET H. D. KAESZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1377.
- 13 A. W. TAFT, in M. S. NEUMANN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956.
- 14 H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 226.
- 15 H. J. M. BOWEN ET M. A. D. PHIL, *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, The Chemical Society, London, 1958, p. S 10.
- 16 A. C. MORITZ ET M. SHEPPARD, *J. Mol. Phys.*, (1962) 361.
- 17 R. MATHIS-NOEL, M. LESBRE ET I. SERÉE DE ROCH, *Compt. Rend.*, 243 (1956) 257.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 415-425