

## INTERACTIONS ELECTRONIQUES EN SERIE ORGANOSTANNIQUE AROMATIQUE. ETUDE PAR RMN DU $^{19}\text{F}$ DANS LA SERIE $(\text{FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$

### I. ASPECT QUALITATIF

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

Compounds such as  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$  and  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$ , where A =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $3\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  and Cl, have been synthesized. The fluorine chemical shifts enabled us to show that the electronic interactions in the studied compounds proceed via a combined mechanism, inductive and resonant, including the participation of the tin atom.

This qualitative interpretation has been obtained by comparison of diagrams showing the variation of the chemical shift of the  $(\text{FC}_6\text{H}_4)_{n-1}\text{SnA}_{4-n}$  substituent with  $n$ .

#### Résumé

Des composés du type  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$  et  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$  pour lesquels 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 Cl ont été préparés. Les déplacements chimiques du fluor nous ont permis de montrer que les interactions électroniques dans les composés examinés procèdent par un mécanisme combiné inductif et résonant avec participation de l'atome d'étain.

Cette interprétation qualitative a été rendue possible par la comparaison des graphes retraçant l'évolution du déplacement chimique du groupement substituant  $(\text{FC}_6\text{H}_4)_{n-1}\text{SnA}_{4-n}$  en fonction de  $n$ .

#### Introduction

Il a été montré que les déplacements chimiques du fluor 19 dans les composés fluoroaromatiques  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$  reflètent les interactions électroniques entre le substituant G et le cycle [1].

Le déplacement chimique du fluor en position *para* par rapport à G mesure les effets inductifs et résonants au niveau de la liaison C(sp<sup>2</sup>)—G, tandis que celui du fluor *mé*ta rend essentiellement compte de l'effet inductif au niveau de la même liaison.

Ainsi les travaux antérieurs sur les stannanes, germanes et silanes aromatiques [2—7] confirment l'existence d'interactions de type  $p_{\pi}-d_{\pi}$  dans ce type de molécules. Une approche de la compréhension de ces phénomènes a été entreprise par spectroscopie IR [8], méthode permettant de prévoir le sens de l'interaction substituant—cycle, sans interférence des effets du fluor. En revanche la RMN de <sup>19</sup>F *para*, en raison du fort caractère donneur par résonance de cet atome, présente les groupements qui font l'objet de notre étude comme des accepteurs par résonance, par rapport à l'atome H du fluorobenzène, pris comme référence.

Enfin des travaux plus récents [9,10] semblent laisser peu de place à l'existence d'une interaction de type mésomérique et penchent plutôt en faveur d'un processus essentiellement inductif. Aussi allons nous diviser ce travail en deux parties:

- Les dérivés *mé*ta-disubstitués où l'on peut espérer observer une participation très prédominante des effets inductifs.
- Les dérivés *para*-disubstitués, pour lesquels il sera avancé un mécanisme combiné d'interactions électroniques, où intervient le caractère résonant, en raison de la conjugaison transannulaire.

## Discussion

### A. Dérivés *mé*ta-disubstitués

Nous considérons tout d'abord (Tableau 1) l'évolution des déplacements chimiques  $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$  dans les composés (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>SnA<sub>4-n</sub> dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO en fonction de  $n$  ( $0 < n \leq 4$ ).

Les graphes de la Fig. 1:  $\delta_{\text{F}}^{\text{m}} = f(n)$ , montrent que l'effet inductif donneur exercé sur le cycle par le substituant stannique (3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n-1</sub>SnA<sub>4-n</sub> croît de  $n = 4$  à  $n = 1$  pour A = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ( $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$  vers les champs forts) et varie en sens inverse pour A = Cl, ce qui semble être en accord avec le caractère purement inductif du phénomène observé [5].

Cependant, alors que les groupements aliphatiques et aromatiques présentent une évolution sensiblement linéaire, traduisant un effet d'incrément dans la substitution, il n'en est pas de même en série chlorée. Il est possible que le caractère attracteur du chlore favorise l'approche du solvant (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO vers l'étain grâce aux doublets de l'oxygène, empêchant ainsi le déblindage de F, à moins qu'intervienne une participation de donneur par résonance de l'atome d'halogène (Fig. 2).

Cette dernière hypothèse nous paraît d'autant moins vraisemblable que les courbes correspondantes dans CDCl<sub>3</sub> sont linéaires (Fig. 4) et que la différence des  $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$  i.e. pour 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SnCl<sub>3</sub> dans chacun des solvants CDCl<sub>3</sub> et (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (266 Hz) est trop importante.

Nous pouvons alors tenter d'explicitier ainsi nos observations en fonction de la substitution.

- Pour A = alcoyle, on relève un écart dans la position du méthyle par rapport

TABLEAU 1

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $\delta_F^m$  DANS LES COMPOSES  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{SnA}_{4-n}$ <sup>a</sup>

A	n = 1		n = 2		n = 3		n = 4	
	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	+59	+49	+7		-54		-119	-130
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+43	+70	-13	0	-66	-72		
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+40		-15		-71			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-81	-47	-93	-75	-110	-103		
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-108	-112	-112	-109	-118	-120		
Cl	-224	-490	-149	-357	-116	-236		

<sup>a</sup> En Hz par rapport à C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F, à 94.1 MHz. Les mesures ont été faites avec C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> comme référence interne, puis calculées par rapport à C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F, enregistré dans les mêmes conditions. Un signe positif indique un  $\delta_F$  à champ fort par rapport à C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F. Par rapport à C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>,  $\delta_F(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = -4694$  Hz dans (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO et -4588 Hz dans CDCl<sub>3</sub>.

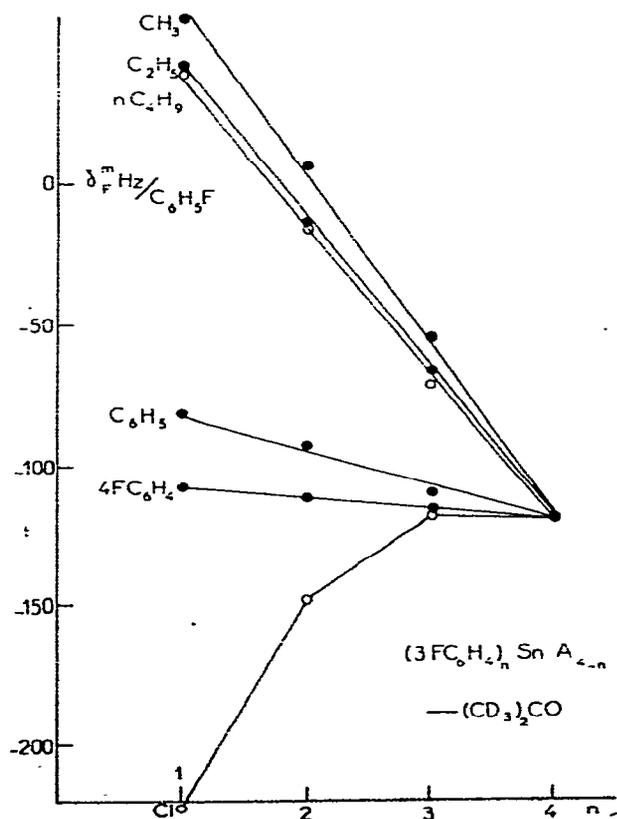


Fig. 1. Déplacements chimiques du fluor méta dans l'acétone.

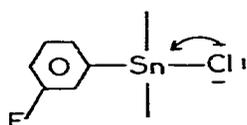


Fig. 2.

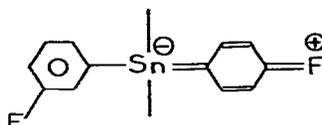


Fig. 3.

à ses deux homologues aliphatiques. Ceci nous paraît confirmer le phénomène déjà observé [5,6], à savoir que pour  $A = \text{CH}_3$ , une contribution non négligeable serait due à l'hyperconjugaison [11] ou à un effet inductomésomérique [7].

— Pour  $A = \text{C}_6\text{H}_5$ , il semble normal d'avoir un  $\delta_F^m$  intermédiaire entre  $A = \text{alcoyle}$  et la valeur mesurée pour  $A = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$ , correspondant à  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ . En effet, l'électronégativité de  $\text{C}_6\text{H}_5$  est supérieure à celle d'un groupement alcoyle, mais inférieure à celle de  $3\text{-FC}_6\text{H}_4$ . Cela est dû au fait que les atomes de fluor en position *mé*ta dans ce dernier substituant exercent un effet inductif électroattracteur vis à vis des noyaux aromatiques. En définitive, le pouvoir inductif donneur du groupement  $\text{SnA}_3$  par rapport au cycle décroît de  $A = \text{alcoyle}$  à  $A = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$ .

— Pour  $A = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ , les points composant la courbe sont aussi situés au dessus de la valeur correspondant à  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ , mais l'aspect croissant de  $n = 4$  à  $n = 1$  est nettement moins marqué que pour  $A = \text{C}_6\text{H}_5$ . Cette série mixte *mé*ta-*para*-fluorée présente aussi un  $\delta_F^m$  à champ plus fort pour  $n = 1$  que pour  $n = 4$ .

Nous pouvons donc constater que, même en résonance du fluor *mé*ta, dans des molécules telles que  $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{G}$ , le passage de  $G_1 = (3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$  à  $G_2 = (4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$  provoque une perturbation assez sensible ( $\Delta\delta_F^m \approx 11 \text{ Hz}$ ), dont l'origine doit être la caractèrè donneur par résonance du fluor *para* vers l'étain (Fig. 3).

L'interaction  $F$  *para*-Sn que décrit la Fig. 3 exprime un enrichissement électronique au niveau de l'atome d'étain, et ce par intervention du fluor *para* (électrons  $p$ ), relayée par le système  $\pi$  aromatique. Nous sommes donc en présence d'une interaction du type  $p_\pi-d_\pi$ , qui met en jeu des électrons autres que ceux des liaisons  $\sigma$ . C'est pour cela que la courbe  $A = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$  a une pente peu marquée, car la participation de résonance du fluor *para* doit s'opposer à celle d'origine inductive de cet atome.

L'influence du solvant n'étant pas à négliger, nous avons reconduit cette étude dans  $\text{CDCl}_3$ , la solubilité de nos produits et le lock hétéronucléaire de notre spectromètre nous imposant le choix d'un solvant polaire et deutérié.

L'utilisation de  $\text{CDCl}_3$ , tout en traduisant les mêmes effets pour  $A = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}$  entraîne cependant un fort déplacement côté champs faibles des  $\delta_F^m$  pour  $A = \text{Cl}$  ( $\Delta\delta_F^m = 266 \text{ Hz}$  pour  $n = 1$ ). Ceci est en accord avec la possibilité d'existence de liaisons type hydrogène dans ce type de composés [10]. En revanche, pour  $A = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  les courbes présentent un déplacement vers les champs forts, surtout pour  $n = 1$  (Fig. 4). Pour ces composés,  $\text{CDCl}_3$  ne peut agir de la même façon que pour  $A = \text{Cl}$ . On outre, il est probable que l'acétone, par son moment dipolaire supérieur influe sur les liaisons  $\text{C}-\text{F}$ , ce qui tend à donner au fluor, même en position *mé*ta, l'occasion d'accroître son effet de résonance donneur sur le cycle, ceci entraînant un déplacement vers les champs

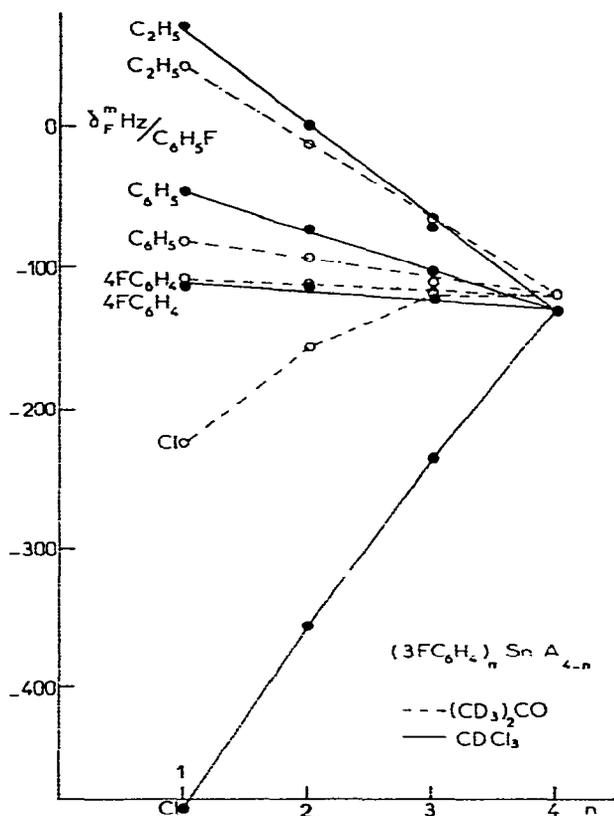


Fig. 4. Influence des solvants (acétone, chloroforme) sur les déplacements chimiques du fluor *mé*ta.

faibles. On retrouvera d'ailleurs le même phénomène en série *para*-disubstituée.

Quant aux composés tétraarylés ( $A = 4-FC_6H_4$ ), leur évolution est pratiquement la même dans les deux solvants, ce qui peut s'expliquer par la symétrie des molécules, à la position des atomes de fluor près.

### B. Dérivés *para*-disubstitués

Nous avons étudié ces composés  $(4-FC_6H_4)_nSnA_{4-n}$  par une approche similaire à celle entreprise pour leurs homologues *mé*ta (Tableau 2, Fig. 5).

Nous pouvons voir que les déplacements chimiques  $\delta_F^p$  du fluor *para* sont tous à champ plus faible que les  $\delta_F^m$ . Ceci est en accord avec la possibilité qu'à l'atome de fluor de délocaliser ses électrons *p* vers le cycle aromatique. Cette conjugaison peut être accentuée si le substituant en *para* peut accepter un enrichissement électronique, c'est le cas d'un atome à orbitales *d* vides, comme l'étain, objet de notre étude.

Comme nous l'avons exposé plus haut dans le texte, cela n'entraîne pas forcément que des groupements tels que  $(4-FC_6H_4)_{n-1}SnA_{4-n}$ , dont le  $\delta_F^p$  est à champ plus faible que celui de  $C_6H_5F$ , pris comme référence, soient tous des accepteurs par résonance [8]. C'est la sonde choisie, ici le fluor, qui masque

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES  $\delta_F^p$  DANS LES COMPOSES  $(4-FC_6H_4)_nSnA_{4-n}$ <sup>a</sup>

A	n = 1		n = 2		n = 3		n = 4	
	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CDCl <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub>	+22	+11	-47		-116		-196	-212
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+22	+50	-49	-44	-123	-128		
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+35		-42		-121			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-159	-132	-163	-157	-174	-166		
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-138	-251	-224	-237	-213	-231		
Cl	-427	-919	-385	-669	-282	-436		

<sup>a</sup> Cf. Tableau 1, note a.

leurs propriétés réelles, tout en estimant leur pouvoir relatif, puisqu'il agit toujours dans le même sens (cf. Introduction).

L'observation de la Fig. 5,  $\delta_F^p = f(n)$  traduit pour les courbes A = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, une évolution vers les champs faibles de n = 4 à n = 1. En revanche, toujours dans l'acétone pour A = 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> et Cl, il y a variation en sens inverse.

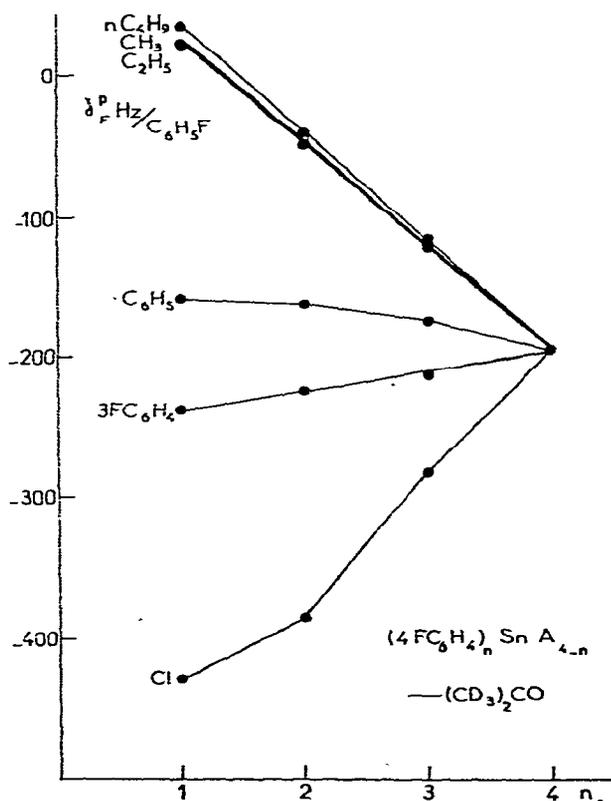


Fig. 5. Déplacements chimiques du fluor par n dans l'acétone.

Ces deux familles de graphes sont situées de part et d'autre du  $\delta_F^p$  correspondant à  $n = 4$ ,  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ .

En ce qui concerne les courbes à champ fort par rapport à  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$ , les  $\delta_F^p$  croissant de  $n = 4$  à  $n = 1$  pour  $A = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , ainsi que leur alignement selon une droite, sont normalement dûs à ce que l'on remplace des groupements  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  par des groupements à effet inductif et résonant plus important (par rapport à  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ). On peut en effet appliquer à  $\delta_F^p$  le raisonnement décrit pour  $\delta_F^m$  dans ce cas, le  $\delta_F^p$  doit représenter dans  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{G}$  l'estimation de l'effet propre de G, avec en plus la possibilité d'interaction transannulaire  $p_\pi-d_\pi$  entre G et F, qui tend à diminuer  $\delta_F^p$ .

C'est le cas pour  $A = \text{C}_6\text{H}_5$ , pour lequel  $\delta_F^p$  évolue vers les champs forts de  $n = 4$  à  $n = 1$ , mais de façon moins marquée qu'en série métadisubstituée. Il semble que ceci puisse être attribué à la compétition entre le pouvoir donneur par résonance, par exemple de  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$  par rapport à  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$ , et celui qu'a ce substituant d'accentuer le caractère donneur du fluor par extension de la conjugaison (Fig. 6).

Ces propriétés se retrouvent dans l'autre famille de substituants où l'effet inductif s'oppose de façon plus marquée à l'effet de résonance ( $A = \text{Cl}$ ,  $3\text{-FC}_6\text{H}_4$ ). Pour  $A = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$  se produit une évolution linéaire vers les champs forts. Ce substituant n'introduit comme différence avec  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  que la position de l'atome de fluor sur le cycle. Le  $\delta_F^p$  mesure ici l'augmentation jusqu'à  $n = 1$  du pouvoir accepteur du substituant, c'est à dire  $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}$ , qui est augmenté par rapport à  $A = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ , par l'influence du fluor en position *méta* jouant pleinement son rôle d'électron attracteur sans accroître sa possibilité de céder des électrons  $p$ . Par rapport à  $A = \text{C}_6\text{H}_5$ , la conjugaison est donc plus accentuée.

Enfin pour  $A = \text{Cl}$ , on assiste à un déplacement vers les champs faibles qui augmente avec le nombre d'atomes de chlore portés par l'étain. Ce phénomène déjà observé dans  $\text{CS}_2$  [3] avait été interprété par l'existence de structures ioniques (Fig. 7). Cette variation de  $\delta_F^p$  peut toutefois résulter de l'opposition de deux tendances extrêmes: le fort effet inductif accepteur de l'atome de chlore et son pouvoir de donneur par résonance (Fig. 8).

A ce stade de la discussion, il nous paraît opportun de revenir sur l'hypothèse formulée dans l'étude des dérivés  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X})_3$ , où il est dit [10] que l'absence d'interaction mésomérique entre le substituant  $4\text{-X}$  et l'atome de fluor *para* dans ce type de molécules est démontrée par l'égalité des  $\delta_F^p$  pour  $X = p\text{-CH}_3$  et  $p\text{-OCH}_3$  malgré leur effet différent, du point de vue de la conjugaison.

En outre, toujours d'après ces auteurs, la linéarité de la courbe  $\delta_F^p = f(\Sigma\sigma^0)$ , où  $\Sigma\sigma^0$  caractérise le groupement aromatique attaché au métal, indiquerait que la transmission des effets à travers l'étain est principalement inductive (cf. partie A).

Les  $\Sigma\sigma^0$  représentent l'effet global d'un groupement aromatique, et ils doivent

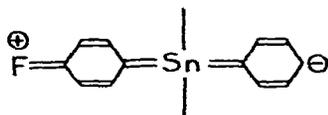


Fig. 6.

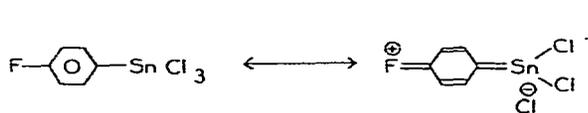


Fig. 7.

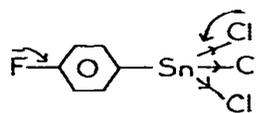


Fig. 8.

donc être liés par une relation de proportionnalité avec les  $\delta_F^p$ , qui sont sensibles à l'effet global du substituant.

Si toutefois l'allure linéaire de cette courbe paraît corroborer cette dernière remarque, notre opinion est différente en ce qui concerne le rôle de  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$  et l'utilisation de  $\Sigma\sigma^0$ . On sait en effet qu'un paramètre du type  $\sigma^0$  peut être divisé en deux composantes, inductives et résonantes,  $\sigma_I$  et  $\sigma_R^0$ . A priori, la participation de l'effet de résonance ne doit pas être écartée.

Il nous a semblé intéressant d'utiliser les déplacements chimiques  $\delta_F^p$  de la réf. 10, couplés aux valeurs des pouvoirs inductifs et résonants des substituants par rapport au cycle aromatique \*, dans les composés  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-}p)_3$ .

L'examen du tableau 3 nous conduit à quelques remarques:

— Les  $\delta_F^p$  identiques pour  $\text{OCH}_3$  et  $\text{CH}_3$  n'impliquent pas que l'effet de résonance est négligeable ou inexistant. Cette coïncidence est due à ce que  $\sigma^0(\text{OCH}_3) = \sigma^0(\text{CH}_3)$ .

— Tout ce que l'on peut dire c'est que l'effet inductif donneur plus fort de  $\text{CH}_3$  est compensé, dans le phénomène résultant, par l'effet donneur par résonance de  $\text{OCH}_3$ .

— Si le mécanisme de transmission était uniquement inductif, on devrait observer un  $\delta_F^p$  pour  $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$  à champ plus faible que le  $\delta_F^p$  pour  $\text{X} = \text{CH}_3$  puisque  $\sigma_I(\text{N}(\text{CH}_3)_2) > \sigma_I(\text{CH}_3)$  en valeur algébrique. Or l'expérience montre le contraire. Ceci s'explique par le pouvoir de résonance donneur plus important pour  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $\sigma_R^0 = -0.53$ ) que pour  $\text{CH}_3$  ( $\sigma_R^0 = -0.1$ ) et son incidence sur  $\sigma^0$ . Le même raisonnement permet de justifier que  $\delta_F^p$  pour  $\text{X} = \text{Cl}$  est à champ plus faible que  $\delta_F^p$  pour  $\text{X} = \text{F}$ .

TABLEAU 3

COMPOSES  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-}p)_3$ 

X	$\delta_F^p$ <sup>a</sup> (ppm) Réf. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$\sigma_R^0$ <sup>b</sup>	$\sigma_I$ <sup>c</sup>	$\sigma^0$ <sup>d</sup>	$\sigma^0$ <sup>e</sup>
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0.16	-0.53	+0.10	-0.43	-0.44
$\text{OCH}_3$	-1.13	-0.43	+0.25	-0.18	-0.12
F	-2.31	-0.34	+0.52	+0.18	+0.17
Cl	-2.63	-0.22	+0.49 <sup>f</sup>	+0.27 <sup>e</sup>	+0.27
$\text{CH}_3$	-1.13	-0.1	-0.08	-0.18	-0.15

<sup>a</sup> Réf. 10 Solvant  $\text{CHCl}_3$ . <sup>b</sup> Réf. 13. <sup>c</sup> Réf. 1. <sup>d</sup>  $\sigma^0 = \sigma_R^0 + \sigma_I$ . <sup>e</sup> Réf. 14. <sup>f</sup> Calculé d'après les valeurs de  $\sigma^0$  et  $\sigma_R^0$ .

\* Nous compléterons d'ailleurs ce travail par une étude quantitative, utilisant les constantes de Hammett obtenues par RMN du fluor 19 [12].

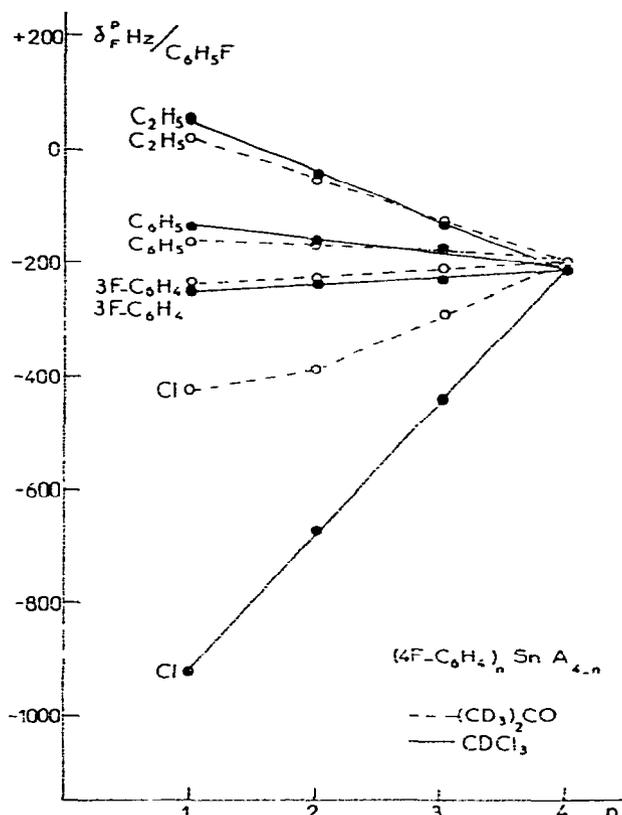


Fig. 9. Influence des solvants (acétone, chloroforme) sur les déplacements chimiques du fluor *para*.

Pour en terminer avec cette partie relative aux dérivés *para*-disubstitués, nous avons aussi procédé à un changement de solvant, en utilisant  $CDCl_3$  (Fig. 9). Les effets sont comparables à ceux obtenus en série *mé*ta, avec toutefois des écarts de  $\delta_F^p$  beaucoup plus grands d'un solvant à l'autre ( $\delta_F^p = 492$  Hz pour  $A = Cl$  et  $n = 1$ ).

En conclusion, il apparaît que la transmission des effets électroniques en série organostannique aromatique procède par un mécanisme à la fois inductif et résonant, auquel participe l'atome d'étain. L'importance de chacune de ces tendances relativement à l'autre est imposée par les caractéristiques des substituants stanniques considérés.

### Partie expérimentale

Les spectres du fluor 19 ont été enregistrés à  $20^\circ C$  sur un spectromètre Varian XL-100 à 94.1 MHz. Toutes les solutions employées ont été préparées dans l'acétone et le chloroforme deutériés à une concentration de  $0.01 \text{ mol l}^{-1}$ .

Les déplacements chimiques du fluor ont été mesurés par rapport à  $C_6F_6$  pris

(suite à la p. 324)

TABLEAU 4. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS ETUDIES

Composés	A		F (°C)		Eb. °C/mmHg		Ce travail		Analyse trouvée (calc.) (%)			Prép. et réf.
	Lit.		Ce trav.		Lit.		Ce travail		C	H	II	
(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SnA	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	141	141									I 3
	CH <sub>3</sub>	78	78									I, II 4
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64	64									I, II 4
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			110			164/1		57,34 (57,26)	4,56 (4,55)		II
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			92					59,92 (59,87)	3,60 (3,53)		I
(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnA <sub>2</sub>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			118					57,90 (57,71)	3,59 (3,20)		II
	Cl											III 3
	CH <sub>3</sub>				173/18		171/15					I 4
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				136/0,7		140/1					I 4
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			129			168/1		45,50 (45,39)	0,20 (5,14)		I
(4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SnA <sub>3</sub>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			51					57,86 (57,71)	3,60 (3,20)		II
	Cl											II 3
	CH <sub>3</sub>				88/11		88/11					I 16
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				132-134/14		132/15					I 4
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>				130/22		176/15					II 3
(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SnA	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	171	171									I 17
	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			124					57,86 (57,71)	3,62 (3,20)		I 18
	Cl				150/37		152/40					II
	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	188	188									I 3
	CH <sub>3</sub>			36					54,50 (54,41)	3,82 (3,57)		I 19
(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnA <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			28					55,72 (55,42)	4,23 (3,92)		II
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>						160/1		57,38 (57,26)	4,62 (4,55)		I
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			178					60,02 (59,87)	3,62 (3,53)		I
	Cl			55					49,36 (49,14)	3,02 (2,73)		III, IV
	CH <sub>3</sub>				180/23		172/15					I 4
(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SnA <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				136-140/0,5		142-143/1		45,48 (45,39)	6,18 (6,14)		I
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>						210/12		62,40 (62,20)	4,20 (3,88)		I
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			196								III 19
	Cl	36	36									I
	CH <sub>3</sub>				55-57/1,8-2,4		83/9					I 20
(3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SnA <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>				132/14		130/16					I 4
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>						178/15		56,32 (56,10)	8,14 (8,05)		I
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			193								I 15
	Cl				80-82/1,5		78/1					III 21

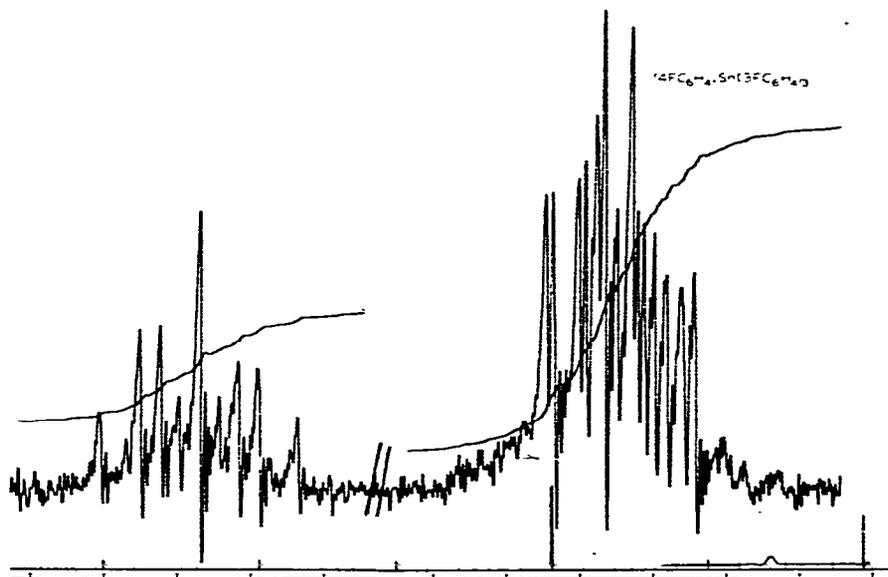


Fig. 10. Spectre  $^{19}\text{F}$  du composé  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Sn}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3$  à 94.1 MHz.

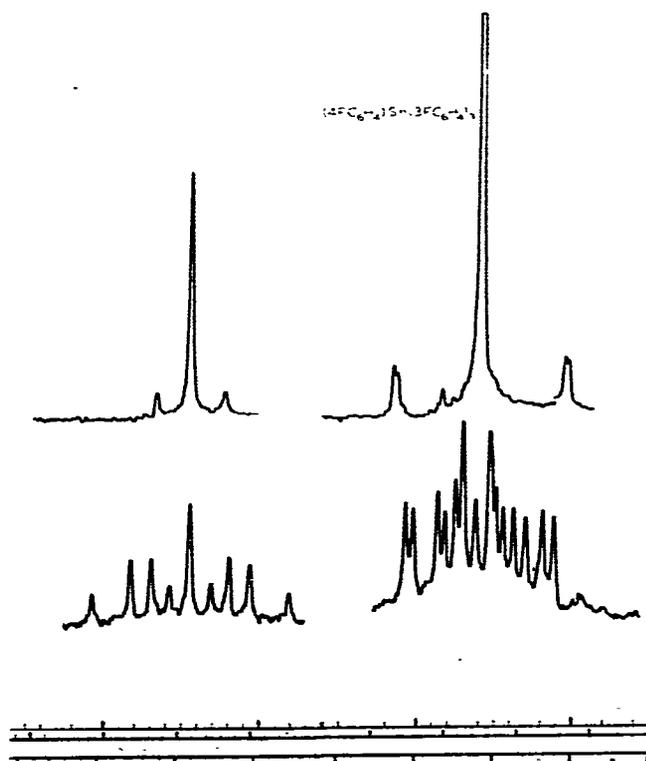


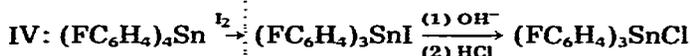
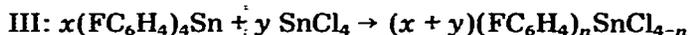
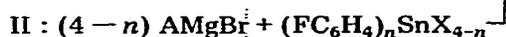
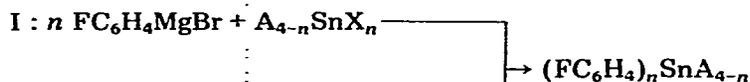
Fig. 11. Simplification du spectre  $^{19}\text{F}$  du composé  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Sn}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3$  après irradiation des protons.

comme référence interne et calculés par rapport à  $C_6H_5F$  enregistré dans les mêmes conditions.

La mesure de la fréquence du fluor en série *méta* a été simplifiée par l'utilisation du découplage des protons. Les Fig. 10 et 11 montrent le spectre d'une molécule mixte  $(4-FC_6H_4)Sn(3-FC_6H_4)_3$ , avec l'intégration des atomes de fluor (Fig. 10) et découplage des protons (Fig. 11).

Les dérivés organostanniques étudiés (Tableau 4) ont été synthétisés par utilisation d'organomagnésiens, ou par redistribution [3].

On peut schématiser ainsi les procédés employés:



Il est à remarquer que les recristallisations des produits solides obtenus, souvent difficiles, se font essentiellement soit dans l'hexane pour les dérivés halogénés, soit dans l'éthanol absolu pour les autres.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leurs remerciements à Mme. A.M. Delmas pour l'enregistrement des spectres de RMN  $^1H$  nous ayant permis d'identifier les composés présentés dans ce travail.

## Bibliographie

- 1 R.W. Taft, E. Price, J.R. Fox, K.K. Anderson et G.T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 709 et 3146.
- 2 J.C. Maire et F. Hemmert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 2785.
- 3 J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, **9** (1967) 271.
- 4 J.C. Maire et J.M. Angelelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1311.
- 5 J.M. Angelelli et J.C. Maire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1858.
- 6 A.J. Smith, W. Adcock et W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 6140.
- 7 J.M. Angelelli, J.C. Maire et Y. Vignollet, *Ann. Fac. Sci., Marseille XLIIIA*, (1970) 47.
- 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 D.N. Kravtsov, B.A. Kvasov, T.S. Khazanova et E.I. Fedin, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 207.
- 10 D.N. Kravtsov, B.A. Kvasov, T.S. Khazanova et E.I. Fedin, *J. Organometal. Chem.*, **61** (1973) 219.
- 11 M.A. Delmas, Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences, Université de Provence, Marseille, 1972.
- 12 J.M. Angelelli, M.A. Delmas, J.C. Maire et J.P. Zahra, travail en cours.
- 13 A.R. Katritzky et R.D. Topsom, *Angew. Chem., Int.*, **9** (1970) 87.
- 14 C.D. Ritchie et W.F. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2** (1964) 334.
- 15 A.N. Nesmeyanov, D.N. Kravtsov, R.A. Karatsov, E.I. Fedin et T.S. Khazanova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **119** (1971) 1078.
- 16 H.H. Huang et Z.M. Hui, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1968) 504.
- 17 K.L. Jaura, L.K. Churamani, K.K. Sharma, H.S. Hundal et R.D. Handa, *Ind. J. Chem.*, **5** (1967) 211.
- 18 V.A. Zasosov et K.A. Kocheskov, *Sb. Stat. Obshch. Khim., Akad. Nauk SSSR*, **1** (1953) 278.
- 19 J.M. Angelelli, Doctorat de spécialité, Université d'Aix-Marseille, 1968.
- 20 C. Eaborn, J.A. Trevor et D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, **9** (1967) 259.
- 21 J.M. Angelelli, Diplôme d'Etudes Approfondies, Université d'Aix-Marseille, 1967.