

Journal of Organometallic Chemistry, 122 (1976) 21–30
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INTERACTION ENTRE LE NOYAU AROMATIQUE ET L'ATOME DE SILICIUM

VIII *. SPECTRES DE RMN DE ^{19}F DES PENTAFLUOROPHENYL-SILANE, -GERMANE ET -STANNANE

J.C. MAIRE et Y. LIMOUZIN

*Laboratoire des Organométalliques **.* Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme,
 13397 Marseille Cédex 4 (France)

(Reçu le 4 mai 1976)

Summary

^{19}F NMR spectra of pentafluorophenyltrimethyl derivatives ($\text{C}_6\text{F}_5\text{MMe}_3$) of Group IV elements have been examined. The NMR parameters have been correlated with the σ constants of the MMe_3 groups. Correlations which are valid for non-organometallic $\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}$ compounds do not apply, thus revealing the particular nature of the $\text{C}_6\text{F}_5\text{—M}$ bond.

Résumé

Les spectres de RMN de ^{19}F des composés $\text{C}_6\text{F}_5\text{MMe}_3$ ont été enregistrés et analysés. Les paramètres obtenus ont été confrontés aux constantes de réactivité des groupes MMe_3 . Les corrélations applicables aux composés $\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}$ en série purement carbonée conduisent à des écarts qui traduisent le caractère particulier de la liaison $\text{C}_6\text{F}_5\text{—M}$.

Le blindage de ^{19}F , dans les fluorobenzènes, peut être relié à la charge électronique portée par l'atome de fluor et par le carbone auquel il est lié. Le déplacement chimique de ^{19}F est très sensible aux perturbations du système benzénique et il peut être considéré [1] comme le meilleur test pour l'étude des interactions noyau-substituant.

Suivant Saika et Slichter [2], le déplacement chimique de ^{19}F est lié au caractère plus ou moins ionique de la liaison C—F. Karplus et Das [3] l'ont exprimé

* Pour la partie VII voir réf. 15.

** Fédération des laboratoires organométalliques du Sud de la France RCP no. 384.

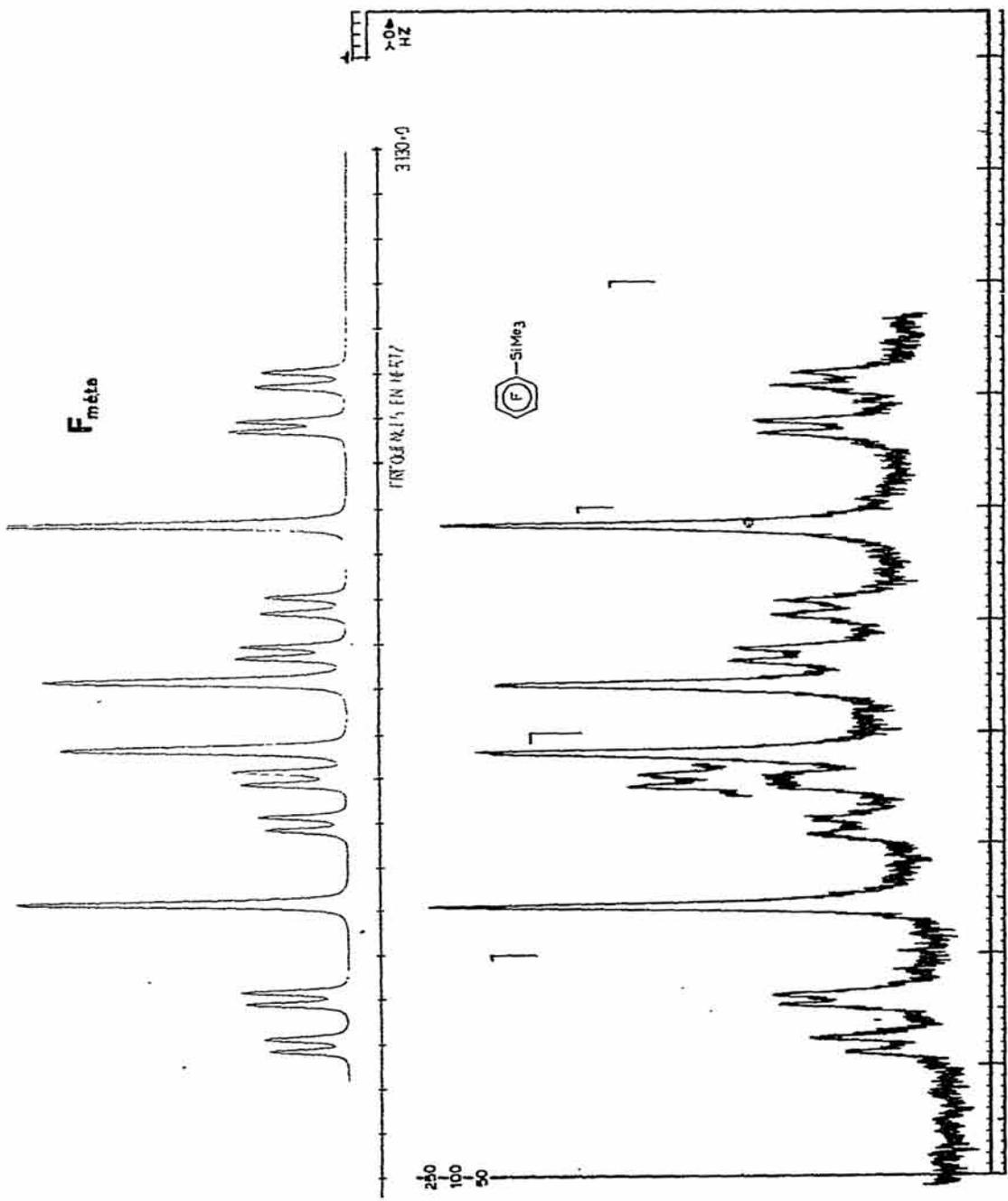


FIG. 1.

en fonction du degré de double liaison ρ et du degré d'ionicté de la liaison C—F. Ils ont montré, que si on prend le fluorobenzène comme référence, le blindage de ^{19}F augmente quand le caractère de liaison double de C—F diminue, et quand son degré d'ionicté augmente.

Caldow [4] 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 π : $\rho(\text{CF})$ de la liaison C—F. Le signal est déplacé vers les champs faibles quand $\rho(\text{CF})$ augmente. Boden et al., [5] ont montré qu'on peut ainsi prévoir le déplacement chimique d'un atome de fluor en *mé*ta et *para* d'un substituant X.

Taft a relié les déplacements chimiques des fluorobenzènes *para*-substitués aux paramètres de réactivité du substituant [6,7]. Si δ_p est le déplacement chimique du fluorobenzène *para* substitué par rapport au fluorobenzène [1]:

$$\delta_p = -29.5 \sigma_R^0 - 7.1 \sigma_I + 0.60$$

σ_R^0 et σ_I étant respectivement les paramètres mesurant l'effet mésomère [8] et l'effet inductif [9] de X.

Pour les fluorobenzènes substitués en *mé*ta:

$$\delta_m = -7.1 \sigma_I + 0.60$$

Il était évidemment logique de passer aux dérivés pentafluorés $\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}$ qui possèdent des atomes de fluor dans toutes les positions.

Les spectres de RMN de nombreux composés de type $\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}$ [10,11] où Y = Cl, Br, I, Me, MeO ou un atome de métal, ont été enregistrés et le déplacement chimique du fluor a été relié aux paramètres σ_I et σ_R . Les dérivés monofluorés des éléments du Groupe IV ayant déjà été étudiés dans ce laboratoire [12], il nous a paru intéressant d'étudier les molécules du type $\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}$ où Y = SiMe_3 , GeMe_3 , SnMe_3 .

Résultats

Les spectres (Fig. 1) sont du type $\text{AMM}'\text{XX}'$, mais les bandes dûes aux atomes de fluor en *ortho*, *mé*ta et *para* du substituant Y sont nettement séparées et symétriques, de sorte qu'une analyse est possible.

Le signal du fluor en position *para* est reconnaissable à son intensité (1F) inférieure à celles des autres bandes (2F). De plus, il se présente comme un triplet de triplets par suite du couplage avec deux paires d'atomes de fluor respectivement en *ortho* et en *mé*ta. Le grand couplage (J_o) est dû aux atomes F(3) et F(5) en *mé*ta du substituant, et le petit (J_m) à F(2) et F(6) en *ortho* du substituant [13,14].

Chacune des autres bandes présente un des couplages précédents J_o ou J_m et peut être attribuée sans ambiguïté aux atomes du fluor en *ortho* et en *mé*ta du substituant. Les déplacements chimiques utiles à la discussion sont donnés dans les Tableaux 1 et 2. L'ensemble des paramètres est donné dans la partie expérimentale. Par ailleurs le signal des atomes de fluor en *ortho* du substituant présente une structure fine en raison d'un couplage à longue distance avec les méthyles du groupe $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ [15].

TABLEAU 1

Y	$\delta_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ (ppm)			δ_{CFCl_3} (ppm)		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
I SiMe ₃	48.8	82.8	73.4	115.34	160.65	151.27
II GeMe ₃	48.9	82.8	74.6	115.44	160.65	152.67
III SnMe ₃	43.1	81.9	73.9	119.64	159.77	151.77

TABLEAU 2

Y	$\delta_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{int}}$ (ppm)			$\delta_{\text{CFCl}_3}^{\text{ext}}$ (ppm)		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
I SiMe ₃	-35.1	-1.15	-10.4	127.9	161.85	152.6
II GeMe ₃	-35.0	-1.39	-9.50	128	161.61	153.5
III SnMe ₃	-41.0	-2.24	-9.94	122	160.76	153.06

Nous avons, pour des raisons qui seront examinées plus loin, effectué deux séries de mesures:

— la première (Tableau 1) à l'aide de solutions à 5% en volume dans le tétrachlorure de carbone nous a permis des comparaisons avec les travaux de Fields et al. [16]: nous utilisons CF₃COOH comme référence externe et les résultats sont transcrits dans l'échelle basée sur CFCl₃ en tenant compte de ce que CFCl₃ résonne à 76.54 ppm plus bas que CF₃COOH, c'est à dire que: $\Phi_{\text{CFCl}_3}^{\text{ext}} = \Phi_{\text{CF}_3\text{COOH}}^{\text{ext}} + 76.54$ en comptant positivement les déplacements Φ vers les champs forts.

— la deuxième série de mesures (Tableau 2) porte sur des solutions à 20% dans le benzène, avec C₆F₆ comme référence interne; et les résultats sont exprimés par rapport à CFCl₃: $\Phi_{\text{CFCl}_3}^{\text{ext}} = \Phi_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{int}} - 163$ avec les mêmes conventions de signe.

Discussion

Les déplacements chimiques [1] montrent que dans nos composés, la densité de charge électronique π est plus grande en position *para* qu'en position *méta*. Ceci est en accord avec les propriétés connues des dérivés aromatiques pentafluorés qui indiquent que la position *para* par rapport au substituant est la plus favorisée quant aux attaques électrophiles.

Comme attendu, la plus grande variations dans le déplacement chimique a lieu pour la position *ortho*, avec un intervalle de 6 ppm reflétant la superposition des effets inductif et mésomère du substituant, auxquels s'ajoutent les effets paramagnétique [17] et de champ électrique [5] (effets *ortho*).

Les déplacements chimiques des atomes de fluor en *méta* ne s'étendent que sur 1 ppm, ce qui montre que la position *méta* est peu sensible aux effets de résonance du substituant et, que l'effet de champ électrique est beaucoup moins important en position *méta* qu'en position *ortho*.

Bien que les effets de champ ou les effets d'anisotropie magnétique soient très petits sur la position *para* [5] en raison de son éloignement, l'intervalle

des déplacements chimiques est de 1.26 ppm, ce qui reflète une conjugaison importante, et peut être attribué à la modification des effets mésomère et inductif par interaction stérique des groupes MMe_3 avec les atomes de fluor en *ortho*.

Du côté des constantes de couplage, la situation est moins claire, parce que si les multiples mécanismes du couplage $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ ont été assez complètement répertoriés [18], leurs importances relatives sont encore l'objet de discussions [19]. En effet, les couplages $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ sont bien plus grands que les couplages H—H, même si on tient compte du rapport $\mu_{\text{F}}/\mu_{\text{H}}$ et les signes ne suivent pas toujours ceux des couplages H—H homologues; de plus, $^4J(\text{F}-\text{F})$ est souvent plus grand que $^3J(\text{F}-\text{F})$.

Il a été affirmé [20] que ceci était dû à ce que le fluor possède des orbitales p et que des interactions électron liant—orbitale ou orbitale—orbitale pouvaient intervenir, mais des calculs théoriques montrent que ces deux facteurs ne peuvent représenter plus de 2 Hz dans les systèmes aromatiques [20]. Gutowsky et al. [19] ont montré que contrairement à ce qui se passe pour les couplages H—H, le terme de Fermi n'est pas prédominant et que de plus, les termes à deux électrons sont tous importants.

Il faut noter que le terme d'interaction p_{π} est indépendant de la position *o*—*m* ou *p*, que le terme p_{σ} est surtout important en *ortho* (négatif) et en *para* (positif), que des constantes de couplage, petites en valeur absolue dans les positions *mé*ta et *ortho*, le sont par compensation de termes de valeurs voisines qui peuvent être grands (20 Hz), ce qui rend l'interprétation hasardeuse.

Brown et Davies ont de plus montré, en utilisant la méthode CNDO, que les variations importantes du couplage *mé*ta sont dues au terme orbital [21].

Relations entre J_{24} et ϕ_p , ϕ_m

Diverses relations entre les constantes de couplages J_{24} et les déplacements chimiques des atomes de fluor en *mé*ta et en *para* ont été proposées. Elles tendent à montrer l'importance relative des effets inductif (σ_{I}) et résonant (σ_{R}^0) sur J_{24} . Nous retiendrons [11]:

$$J_{24} = -0.453 \phi_p + 71.98 \quad (1)$$

$$J_{24} = -1.47 \phi_m + 239.3 \quad (2)$$

$$J_{24} = -0.524 \phi_p + 0.262 \phi_m + 40.69 \quad (3)$$

Dans ces relations ϕ_p , comme nous le verrons ultérieurement, est plus sensible à σ_{R}^0 que ϕ_m , et c'est l'inverse pour σ_{I} . L'importance relative des coefficients pour ϕ_p et ϕ_m reflète donc l'importance des effets résonant et inductif. Si on applique ces équations dans la série étudiée, on trouve les résultats qui sont rassemblés dans le Tableau 3. J_{24} est considéré comme positif quand il est de signe opposé à J_{23} .

On remarque que les valeurs de J_{24} calculées pour $\text{M} = \text{Sn}$ sont systématiquement trop grandes, ce qui peut revenir à dire que les valeurs de ϕ_p et ϕ_m sont trop faibles, par rapport à ce qu'on attend des effets électroniques. Il y a probablement un effet de type anisotropique. Quand $\text{M} = \text{Si}$ ou Ge , l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées est satisfaisant pour la relation 1, mais pas pour 2. La relation 3 conduit à des résultats concordants si $\text{M} = \text{Si}$ ou Ge , et fait jouer le rôle principal à ϕ_p , donc à σ_{R}^0 . Hogben et al. [11] ont montré que

TABLEAU 3

	C ₆ F ₅ -MMe ₃		
	M = Si	M = Ge	M = Sn
<i>J</i> ₂₄ d'après éq. 1	2.86	2.45	2.65
éq. 2	1.4	1.8	3.0
éq. 3	3.13	2.6	2.6
<i>J</i> ₂₄ mesuré	3.15	2.51	1.97

si dans C₆F₅Y, Y est électron-attracteur par résonance, *J*₂₄ est grand et positif, mais φ_p est petit et que si Y est électron-donneur, *J*₂₄ est négatif et grand en valeur absolue, tandis que φ_p est grand, (le signe de *J*₂₄ étant donné en supposant *J*⁰(F—F) positif). Si Y = CH₃, *J*₂₄ = 0 et φ_p = 160 ppm. Les valeurs observées ici sont:

	Si	Ge	Sn
φ _p	152.6	153.5	153.06
<i>J</i> ₂₄	3.15	2.51	1.97

Les substituants MMe₃ se classent donc nettement parmi les attracteurs d'électrons π et le plus actif est évidemment SiMe₃. Les variations de φ_p et de *J*₂₄ ne sont pas concomittantes, à l'opposé de ce qui a été observé dans certaines séries [22].

Relations entre les déplacements chimiques et les constantes σ_I(Y) et σ_R⁰(Y)

A la suite des travaux de Taft reliant σ_I(Y) et σ_R⁰(Y) aux déplacements chimiques φ_p et φ_m du fluor dans les composés *p*- et *m*-FC₆H₄Y [1,6,7], quelques auteurs ont tenté d'étendre ces résultats aux dérivés pentafluorés. L'avantage évident est que φ_p et φ_m sont déterminés sur le même produit. C'est ainsi que Lawrenson [10] a proposé les relations:

$$\phi_p(\text{CFCl}_3) = -39.7 \sigma_R^0 - 12.9 \sigma_I + 154.4 \quad (4)$$

$$\phi_m(\text{CFCl}_3) = -7.2 \sigma_R^0 - 5.3 \sigma_I + 162.9 \quad (5)$$

qui ont été reprises par Fields et al. [16] qui les ont ajustées pour utiliser CF₃-COOH comme référence. Hogben et al. [11] ne proposent pas moins de 12 équations reliant φ_p, φ_m et *J*₂₄ à σ_I, σ_R⁰, σ_m et σ_p. Ces différentes relations sont impossibles à confronter, parce que les conditions expérimentales sont différentes: 15% en volume dans CFCl₃ [10], 5% dans CCl₄ [16] et 30% dans le benzène [11]. Dans les deux premiers cas, l'effet de solvant est négligeable. Nous avons donc dû effectuer deux séries de mesures, l'une en solution à 5% dans CCl₄, l'autre en solution benzénique (Tableaux 1 et 2).

Relations entre φ_p, φ_m, σ_I et σ_R⁰ (solvant CCl₄)

Les paramètres qui nous intéressent sont les suivants:

	Si	Ge	Sn
ϕ_p	151.27	152.67	151.77
ϕ_m	160.65	160.65	159.77

Les relations 4 et 5 permettent de calculer les valeurs de σ_I et σ_R^0 suivantes:

	SiMe ₃	GeMe ₃	SnMe ₃
σ_I	-0.25	-0.5	-0.55
σ_R^0	+0.19	+0.24	+0.30
σ_p	-0.06	-0.25	-0.25

Quelle confiance doit-on accorder à ces résultats? Dans le cas du silicium, on peut noter que la plupart des résultats antérieurs s'accordent pour donner $\sigma_p \simeq -0.07$. Ce qui ferait du groupe SiMe₃ un substituant faiblement donneur par compensation de l'effet (+I) et de l'effet (-M) par conjugaison $p_\pi-d_\pi$. Ceci est en accord avec les résultats de la spectrométrie photoélectronique [23]. Nous noterons que σ_R^0 est bien plus grand dans les dérivés pentafluorés que dans les dérivés monofluorés, où Katritzky et al. [24] ont mesuré $\sigma_R^0 = +0.05$.

Relations entre ϕ_p , ϕ_m , σ_I , σ_R^0 , σ_p , σ_m et J_{24}

La littérature récente ne propose pas moins de 13 équations reliant tout ou partie de ces paramètres. Celles qui sont reproduites ci-dessous sont tirées de la réf. [11].

$$\phi_p = -52.28 \sigma_R^0 + 148.74 \quad (6)$$

$$\phi_p = -22.246 \sigma_p + 159.47 \quad (7)$$

$$\phi_m = -8.31 \sigma_I + 164.64 \quad (8)$$

$$J_{24} = 22.26 \sigma_R^0 + 3.81 \quad (9)$$

Les paramètres utiles (Tableau 1) sont les suivants:

	SiMe ₃	GeMe ₃	SnMe ₃
ϕ_p	152.6	153.5	153.06
ϕ_m	161.85	161.61	160.74
J_{24}	3.15	2.51	1.97

La plupart de ces équations conduisent à des valeurs de σ aberrantes et tout particulièrement celles qui ne font intervenir qu'une constante σ . Ainsi, l'éq. 6 conduit dans l'ordre aux valeurs de σ_R^0 suivantes: -0.073; -0.093 et -0.084, qui feraient des groupes M-Me₃ des donneurs par résonance. De même, l'éq. 8 en fait des substituants électron-attracteurs par effet inductif. Les éq. 7 et 9 ne valent pas mieux. Des équations à trois paramètres ont également été proposées

[11]:

$$\Phi_p = -49.06 \sigma_R^0 - 16.00 \sigma_I + 153.72$$

$$\Phi_m = -9.36 \sigma_R^0 - 6.91 \sigma_I + 162.71$$

On peut en tirer les valeurs de σ_R^0 suivantes:

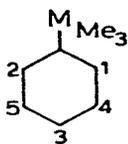
$$\text{SiMe}_3 + 0.03; \quad \text{GeMe}_3 + 0.08; \quad \text{SnMe}_3 + 0.13$$

ce qui ne correspond pas à ce qu'on peut attendre des énergies des orbitales d , ni des dimensions des atomes mais fait de ces trois groupes des électron-attracteurs faibles par résonance ce qui est acceptable.

Si on calcule σ_I , on obtient pour SiMe_3 : $\sigma_I = -0.08$, ce qui donne $\sigma_p = -0.05$, valeur qui est en bon accord avec les données de la littérature [25]: $\sigma_p = -0.07$. Par contre, pour GeMe_3 et SnMe_3 , on trouve 1 et +0.1, ce qui n'a aucun sens. Il semble que, lorsque l'on passe de substituants ayant des électrons appartenant à la couche 2 à des substituants dont la couche de valence est une couche 3, on puisse rendre compte des faits observés en mettant en cause la sous couche $3d$, mais que si on considère des éléments de plus en plus lourds, tout ce qui peut être proposé comme relations pour expliquer les effets électroniques, soit à revoir.

La relation $Ex = 0.0371 \phi$, -2.68 a été proposée [11] où ϕ , est donné par rapport à CFCl_3 externe. Si on calcule les Ex correspondants, on trouve: Si, 2.05; Ge, 2.05; Sn, 1.84, valeurs qui sont en bon accord avec les valeurs de Ex de l'échelle de Allred et Rochow [26]: Si 1.90; Ge, 2.01; Sn, 1.96 ce qui n'est pas surprenant car en position *ortho* l'effet inductif est prédominant.

TABLEAU 4
SPECTRES ENREGISTRÉS DANS LE BENZÈNE



$W_i = \phi_i$ exprimé en Hz à 94.1 MHz

$M = \text{Si}$

$W_1 = W_2 = 12040$	$A_{12} = 4.2$	$A_{15} = A_{24} = -10.7$
$W_3 = 14360$	$A_{13} = A_{23} = -3.3$	$A_{34} = A_{35} = 19.2$
$W_4 = W_5 = 15230$	$A_{14} = A_{25} = 23.9$	$A_{45} = 1.2$

$M = \text{Ge}$

$W_1 = W_2 = 12040$	$A_{12} = 4.2$	$A_{15} = A_{24} = -10.7$
$W_3 = 14440$	$A_{13} = A_{23} = -2.5$	$A_{34} = A_{35} = 20.2$
$W_4 = W_5 = 15210$	$A_{14} = A_{25} = 23.9$	$A_{45} = 1.2$

$M = \text{Sn}$

$W_1 = W_2 = 11480$	$A_{12} = 4.38$	$A_{15} = A_{24} = -11.58$
$W_3 = 14400$	$A_{13} = A_{23} = -1.97$	$A_{34} = A_{35} = 19.7$
$W_4 = W_5 = 15130$	$A_{14} = A_{25} = 27.25$	$A_{45} = 1.37$

TABLEAU 5

SPECTRES ENREGISTRÉS DANS CCl₄

Les conditions d'enregistrement sont moins bonnes que pour les spectres en solution benzénique et les erreurs sur les A_{ij} sont estimées à ± 0.2 Hz

$W_i = \phi_i$ exprimé en Hz à 94.1 MHz.

$M = Si$

$W_1 = W_2 = 10850$

$W_3 = 14230$

$W_4 = W_5 = 15120$

Les constantes de couplage A_{ij} sont identiques à celles observées pour les spectres de la solution benzénique (Tableau 4)

$M = Ge$

$W_1 = W_2 = 10860$

$W_3 = 14360$

$W_4 = W_5 = 15120$

$A_{12} = 4.2$

$A_{13} = A_{23} = -3.3$

$A_{14} = A_{25} = 23.90$

$A_{15} = A_{24} = -10.7$

$A_{34} = A_{35} = 19.2$

$A_{45} = 1.2$

$M = Sn$

$W_1 = W_2 = 11260$

$W_3 = 14280$

$W_4 = W_5 = 15025$

$A_{12} = 4.2$

$A_{13} = A_{23} = -1.58$

$A_{14} = A_{25} = 23.90$

$A_{15} = A_{24} = -10.7$

$A_{34} = A_{35} = 19.02$

$A_{45} = 1.20$

Conclusion

Il n'est pas possible de généraliser aux éléments comportant une couche d accessible les résultats obtenus avec les éléments plus légers. Si des relations entre paramètres de RMN du fluor et du proton ont pu être établies pour ces derniers, elles s'avèrent impraticables lorsqu'on les confronte avec les résultats obtenus pour les dérivés des éléments plus lourds Si, Ge, Sn. Cependant un bon nombre de faits: relation entre J_{24} et Φ_p ou Φ_m , entre σ_R , σ_I et ϕ_p , concordent pour indiquer que les éléments du Groupe IV peuvent mettre en jeu une orbitale d pour exercer un effet électro-attracteur π qui, suivant l'élément, prend une importance variable par rapport à l'effet $+I$. Ce dernier est prédominant sur la position *ortho* et suit la même variation que les électronégativités.

Partie expérimentale

Les spectres RMN de ^{19}F ont été enregistrés sur un spectromètre HA 100 (certains spectres ont été obtenus à l'Université d'East Anglia et nous devons en remercier le professeur A.R. Katritzky).

Les produits ont été préparés par synthèse magnésienne suivant des méthodes de la littérature (Si [27]; Ge [28]; Sn [29]) et purifiés par CPV sur une colonne SE 30.

Les spectres ont pu être analysés très exactement grâce à un programme du type Laocoon adapté à la calculatrice IBM 1130.

Les tableaux 4 et 5 donnent les résultats complets avec les notations habituelles aux programmes de calcul de spectres de RMN. Les constantes de couplages sont exactes à 0.1 Hz près.

References

- 1 R.W. Taft, E. Price, I.R. Fox, I.E. Lewis, K.K. Andersen et T. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3146.
- 2 A. Saika et C.P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 26.
- 3 M. Karplus et T.P. Das, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 1683.
- 4 G.L. Caldow, *Mol. Phys.*, **11** (1966) 71.
- 5 N. Boden, J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, *Mol. Phys.*, **8** (1964) 133.
- 6 R.W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78** (1957) 1045.
- 7 R.W. Taft, *J. Phys. Chem.*, **64** (1960) 1805.
- 8 R.W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5352.
- 9 R.W. Taft, In: *Steric effect in organic chemistry*, Newmann (Ed.), J. Wiley and Sons, Inc., 1956, p. 594.
- 10 I.J. Lawrenson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1117.
- 11 M.G. Hogben et W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 283 et les références qui y sont contenues.
- 12 J.M. Angelelli et J.C. Maire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1311 et 1861.
- 13 H.S. Gutowski, C.H. Holm, A. Saika et G.A. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** (1957) 4596.
- 14 D.F. Evans, *Mol. Phys.*, **6** (1963) 179.
- 15 J.P. Bremond, M. Donnier et Y. Limouzin, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1975) 279.
- 16 R. Fields et J. Lee, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 308.
- 17 E. Pitcher, A.D. Buckingham et F.G.A. Stone, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 124.
- 18 J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Spectroscopy*, Pergamon Press London, 1965, p. 188.
- 19 H.S. Gutowsky et G.A. Williams, *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) 717.
- 20 J.A. Pople, *Mol. Phys.*, **1** (1958) 216.
- 21 I. Brown et D.M. Davies, *Chem. Commun.*, (1972) 939.
- 22 M.G. Hogben, R.S. Gray et W.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3457.
- 23 Y. Limouzin, Thèse Marseille, 1972.
- 24 J.M. Angelelli, R.T. Brownlee, A.R. Katritzky et R.D. Topsom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4500.
- 25 C.G. Swain et E.C. Lupton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1969) 4328.
- 26 A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** (1958) 269.
- 27 J.M. Birchall, W.N. Daniewski, R.N. Haszedine et L.S. Holden, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6702.
- 28 M. Fild, D. Glemser et G. Cristoph, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 953.
- 29 J.L.W. Polham, Z.F. Brinckman, G. Tesi et R.E. Dondio, *Z. Naturforsch. B*, **20** (1965) 1.