

*Journal of Organometallic Chemistry*, 154 (1978) 79-88  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

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

III. (a) SUBSTITUANTS ASYMETRIQUES  $\text{SnABC}$ .

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

Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Laboratoire des  
 Organométalliques -

Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille  
 13397 - MARSEILLE Cedex 4.

(Fédération des Laboratoires d'Organométalliques du Sud de la France  
 GRECO 30200).

(Reçu le 17 mars 1978)

SUMMARY.

Linear relations observed between  $^{19}\text{F}$  chemical shifts  $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$  and  $\delta_{\text{F}}^{\text{D}}$   
 in the series 3 or 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$  confirm the validity of the relations es-  
 tablished between  $\delta_{\text{F}}^{\text{D}}$  and the  $\sigma^{\circ}$  constants of  $\text{SnA}_3$  groups.

This study has been extended to asymmetric groups  $\text{SnA}_2\text{B}$  and  $\text{SnABC}$ .

RESUME.

L'existence de relations linéaires entre les déplacements chimiques  
 de  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$  et  $\delta_{\text{F}}^{\text{D}}$ , dans les séries 3 ou 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$  confirme la validité des  
 relations précédemment établies entre  $\delta_{\text{F}}^{\text{D}}$  et la constante  $\sigma^{\circ}$  des groupements  
 $\text{SnA}_3$ .

Cette étude a été étendue à des groupements asymétriques  $\text{SnA}_2\text{B}$  et  
 $\text{SnABC}$ .

A - DERIVES  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$  : EXISTENCE D'UNE RELATION LINEAIRE ENTRE  $\delta_{\text{F}}^{\text{D}}$  et  $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$ .

Il n'y a en général pas de relation directe dans les dérivés  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{G}$   
 entre les déplacements chimiques du fluor para ( $\delta_{\text{F}}^{\text{D}}$ ) et ceux du fluor méta  
 ( $\delta_{\text{F}}^{\text{m}}$ ), même pour des groupements G ayant un premier atome commun (3). Tout ce  
 que l'on peut dire, c'est qu'il y a une tendance au déplacement simultané

(a) Parties I et II, voir les réf. 1 et 2.

vers les champs forts pour  $\delta_F^p$  et  $\delta_F^m$ . Les seuls substituants pour lesquels une corrélation linéaire existe entre  $\delta_F^p$  et  $\delta_F^m$  sont ceux qui peuvent entrer en résonance avec le cycle aromatique : c'est le cas pour les substituants  $-CO-X$  ou  $-SO_2X$  (4,5).

Nous avons relié  $\delta_F^p$  à  $\delta_F^m$  dans les composés  $FC_6H_4SnA_3$  où  $A = C_2H_5, C_6H_5, 3-FC_6H_4, 4-FC_6H_4$ , et  $Cl$  (fig.1,2 ; tableau I), pour les solvants  $CCl_3$  et  $CCl_4$ . Les résultats (tableau I) montrent que l'on se trouve dans le cas particulier où  $\delta_F^p$  est une fonction linéaire de  $\delta_F^m$  :

- (A)  $\delta_F^p = 1,75 \cdot \delta_F^m - 44$  ( $CCl_3$ ) coefficient de corrélation 0,997\*
- (B)  $\delta_F^p = 1,75 \cdot \delta_F^m - 7$  ( $CCl_4$ ) coefficient de corrélation 0,994.

D'après les remarques précédentes, ceci tend à confirmer qu'il existe

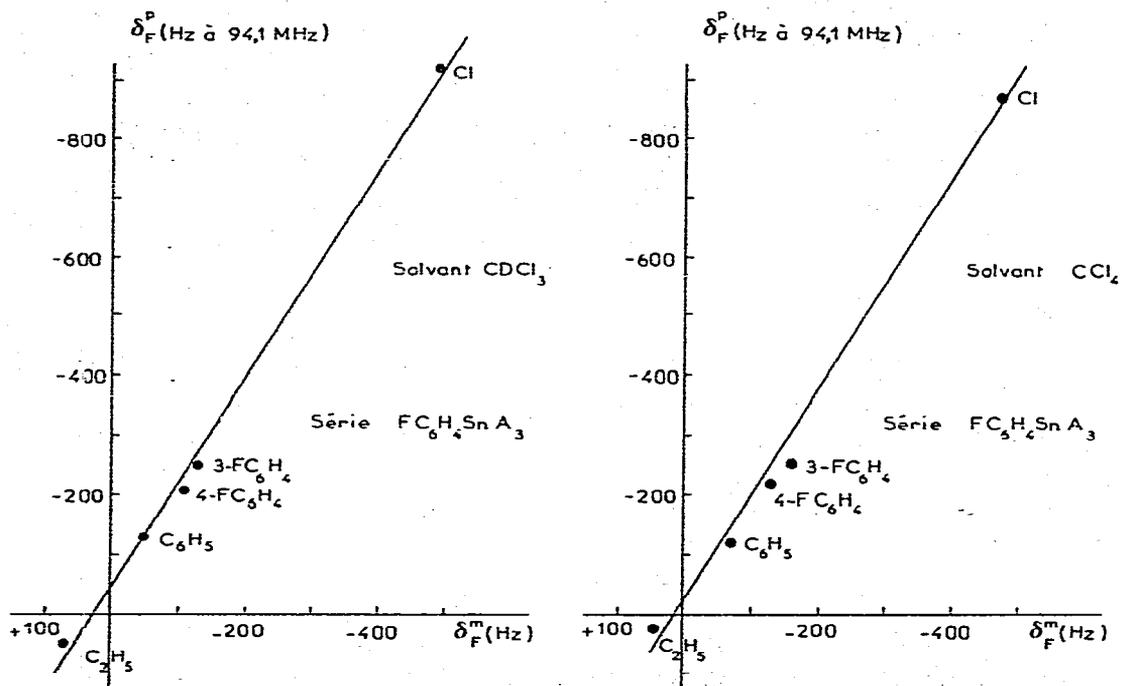


Fig.1: Relation  $\delta_F^p = f(\delta_F^m)$ . Solvant  $CCl_4$ .

Fig.2: Relation  $\delta_F^p = f(\delta_F^m)$ . Solvant  $CCl_3$ .

\* Dans ces relations, ainsi que celles qui seront proposées ci-dessous, les déplacements chimiques sont exprimés en Hz à 94,1 MHz.

- TABLEAU I -  
RELATIONS  $\delta_F^D/\delta_F^m$  DANS LES COMPOSES  $FC_6H_4SnA_3$

A	$\delta_F^D$ (a)		$\delta_F^m$ (a)	
	$CDCl_3$	$CCl_4$	$CDCl_3$	$CCl_4$
$C_2H_5$	+50	+25	+70	+45
$C_6H_5$	-132	-118	-47	-71
4- $FC_6H_4$	-212	-233	-112	-133
3- $FC_6H_4$	-251	-255	-130	-163
Cl	-919	-870	-490	-475

(a) En Hz à 94,1 MHz. Référence  $C_6H_5F$  (cf. réf. 1 et 2).

une interaction résonante entre l'étain et le cycle aromatique, mais du type  $\pi\pi-d\pi$ .

La relation existant entre  $\delta_F^D$  (Hz) et  $\sigma^\circ$  précédemment établie (2) dans les composés  $FC_6H_4SnA_3$  est la conséquence directe de celle existant entre  $\delta_F^D$  et  $\delta_F^m$ . On peut en effet écrire d'après TAFT (4) :

$$\sigma_R^\circ = \frac{\delta_F^m - \delta_F^D}{94,1 \times 29,5} \quad \text{et} \quad \sigma_I^\circ = \frac{0,6 - \delta_F^m/94,1}{7,1}$$

$$\text{soit : } \sigma_R^\circ = k_1 \cdot (\delta_F^m - \delta_F^D) \quad \underline{a}$$

$$\sigma_I^\circ = k_2 - k_3 \delta_F^m \quad \underline{b}$$

Des relations A et B, on peut déduire :

$$\delta_F^m = k_4 \delta_F^D + k_5 \quad \underline{c}$$

En sommant a et b et en remplaçant  $\delta_F^m$  par sa valeur tirée de c dans l'expression de (a+b), qui n'est autre que  $\sigma^\circ$ , on peut exprimer  $\sigma^\circ$  en fonction de  $\delta_F^D$  sous la forme

$$\sigma^\circ = k \delta_F^D + k'$$

## B - EXTENSION A LA SUBSTITUTION ASYMETRIQUE SnABC.

1°/ Dérivés  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SnA}$  et  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SnA}_2$ 

On considérera comme le substituant les groupes  $\text{SnA}_2\text{B}$  et  $\text{SnAB}_2$  avec  $\text{B} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ .

Nous avons relié (tableau II) les déplacements chimiques du fluor dans ces composés à ceux des dérivés  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$ . Les résultats montrent des relations linéaires entre respectivement  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_2\text{B})$ ,  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnAB}_2)$  et  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_3)$  :

$$(C) \quad \delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2) = 0,32 \cdot \delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_3) - 140 \quad \text{coefficient de corrélation } 0,996$$

$$(D) \quad \delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_2(4\text{-FC}_6\text{H}_4)) = 0,64 \cdot \delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_3) - 75 \quad \text{coefficient de corrélation } 0,999$$

Les valeurs des pentes des droites obtenues (0,64 et 0,32) montrent (fig.3) que le passage de  $\text{SnB}_3$  ( $\text{B} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) à  $\text{SnA}_3$  à travers  $\text{SnAB}_2$  et  $\text{SnA}_2\text{B}$  s'effectue de façon linéaire à raison de 1/3 de la distance  $\text{SnA}_3\text{-SnB}_3$ .

Autrement dit, le déplacement chimique varie linéairement avec n dans la série  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_n\text{B}_{3-n}$ , où  $\text{B} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ . On peut donc prétendre déterminer le  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}$  des substituants intermédiaires  $\text{SnA}_2\text{B}$  et  $\text{SnAB}_2$  connaissant ceux de  $\text{SnA}_3$  et de  $\text{SnB}_3$ .

2°/ Dérivés  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_n\text{B}_{3-n}$  avec  $\text{B} \neq 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ .

Nous avons voulu nous affranchir du groupement  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  pris comme B dans la mesure où l'on peut penser qu'il intervient à la fois comme juge et partie, et nous avons choisi la série  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_n\text{B}_{3-n}$  où  $\text{A} = \text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{B} = \text{Cl}$ ,

- TABLEAU II -

VALIDITE DE L'EXISTENCE DE RELATIONS ENTRE  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_3)$ ,  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnAB}_2)$  ET  $\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_2\text{B})$ . SOLVANT  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{B} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (a).

A	$\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_3)$	$\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnAB}_2)$	$\delta_{\text{F}}^{\text{P}}(\text{SnA}_2\text{B})$
$\text{C}_2\text{H}_5$	+50	-128	-44
$\text{C}_6\text{H}_5$	-132	-166	-157
$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	-212	-212	-212
$3\text{-FC}_6\text{H}_4$	-251	-231	-237
Cl	-919	-436	-669
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-247 <sup>(b)</sup>	-222	-

(a) En Hz à 94,1 MHz. référence  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ .

(b) Référence 6 - Résultat en ppm, recalculé en Hz à 94,1 MHz.

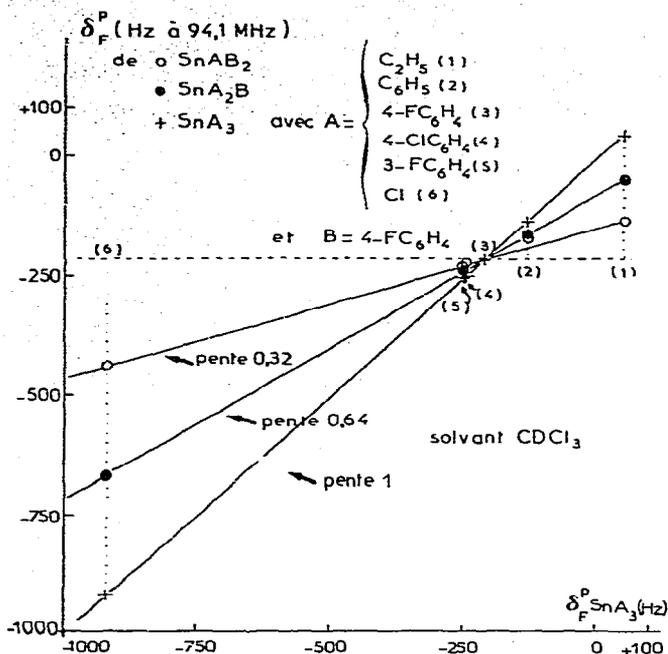


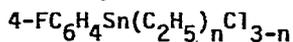
Fig.3: Evolution des  $\delta_F^P$  de SnAB<sub>2</sub> et SnA<sub>2</sub>B en fonction de  $\delta_F^P$ (SnA<sub>3</sub>).

qui présente en outre la plus grande gamme de déplacements chimiques (tableau III). On a trouvé la relation :

$$(E) \quad \delta_F^P = 322n - 918; \text{coefficient de corrélation } 0,999.$$

- TABLEAU III -

DEPLACEMENTS CHIMIQUE DU FLUOR DANS LA SERIE



n	$\delta_F^P$ (a)
0	-919
1	-592
2	-281
3	+50

(a) en Hz, à 94,1 MHz. Réf. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F.

3°/ Détermination du déplacement chimique du fluor en para d'un substituant asymétrique SnABC. Vérification.

Nous avons établi sur deux exemples l'évolution linéaire de  $\delta_F^P$  en fonction de n, dans les dérivés du type 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SnA<sub>n</sub>B<sub>3-n</sub>.

Si cette tendance s'avère générale, on doit pouvoir calculer le déplacement chimique d'un substituant SnABC, à partir des valeurs correspondant à  $\text{SnA}_3$ ,  $\text{SnB}_3$ ,  $\text{SnC}_3$ . Admettons par exemple que  $\delta_F^D(\text{A}_3) > \delta_F^D(\text{B}_3) > \delta_F^D(\text{C}_3)$ , en valeur algébrique s'entend.

Reportons sur un graphe  $\delta_F^D = f(n)$ , avec  $0 \leq n \leq 3$ , les points  $\text{A}_3$  ( $n=0$ ) et  $\text{B}_3$  ( $n=3$ ). La droite  $\text{A}_3\text{B}_3$  représente la série  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_{3-n}\text{B}_n$ , avec les  $\delta_F^D$  pour  $\text{A}_2\text{B}$  et  $\text{AB}_2$  en  $n=1$  et  $n=2$ .

En situant le point  $\text{C}_3$  sur  $n=0$ , on obtient de même la droite  $\text{B}_3\text{C}_3$ , pour la série  $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnB}_n\text{C}_{3-n}$ , avec les  $\delta_F^D$  pour  $\text{B}_2\text{C}$  et  $\text{BC}_2$  en  $n=2$  et  $n=1$ . Le point représentant le  $\delta_F^D$  de SnABC doit être situé à la fois entre  $\text{BC}_2$  et  $\text{BA}_2$ , entre  $\text{AB}_2$  et  $\text{AC}_2$  (sur  $\text{A}_3\text{C}_3$ ) et entre  $\text{CB}_2$  et  $\text{CA}_2$  (sur  $\text{A}_3\text{C}_3$ ). Ce point est le centre de gravité du triangle  $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_3$  (figure 4). Soit encore :

$$\delta_F^D(\text{SnABC}) = \frac{1}{3} \sum_{X=A}^C \delta_F^D(\text{SnX}_3).$$

Pour réaliser une vérification expérimentale significative, il importe de sélectionner des substituants  $\text{A}_3$  et  $\text{C}_3$  à l'extrémité de l'échelle des déplacements chimiques. Nous avons choisi  $\text{A} = \text{C}_2\text{H}_5$  ( $\delta_F^D = +50$  Hz) et  $\text{C} = \text{Cl}$  ( $\delta_F^D = -919$  Hz), B ayant une valeur intermédiaire ( $\text{B} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\delta_F^D = -132$  Hz). Selon

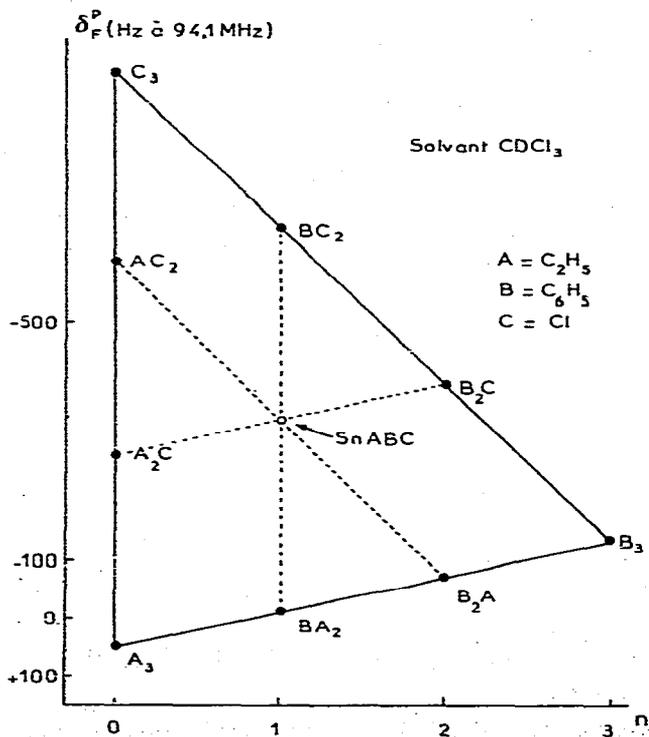


Fig.4: Détermination de  $\delta_F^D(\text{SnABC})$ .

Les valeurs de ces déplacements chimiques, on doit s'attendre, pour le produit mixte, à un  $\delta_F^D$  de l'ordre de -333 Hz. On obtient expérimentalement -334 Hz.

Il nous a semblé intéressant, pour exploiter les possibilités de la méthode, de choisir pour C un autre halogène, I, dont nous ne connaissons pas le  $\delta_F^D$  pour  $\text{SnI}_3$ , mais auquel un accès indirect est cependant permis, si l'on a les dérivés  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{SnC}_2\text{H}_5\text{I}_2$  ou  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ , par exemple.

En utilisant le  $\delta_F^D$  du substituant  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$  (-220 Hz), et celui de  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (+50 Hz), on peut déterminer la valeur de  $\delta_F^D(\text{SnI}_3)$ . En effet :

$$\begin{aligned}\delta_F^D(\text{SnI}_3) &= 3 \left( \delta_F^D(\text{SnA}_2\text{C}) - \delta_F^D(\text{SnA}_3) \right) + \delta_F^D(\text{SnA}_3) \\ &= 3 (-220 - 50) + 50 = -760 \text{ Hz.}\end{aligned}$$

La combinaison  $\frac{1}{3} \sum \delta_F^D(\text{SnX}_3)$  conduit à une valeur calculée  $\delta_F^D(\text{SnABC}) = \frac{1}{3} (+50 - 132 - 760) = -280 \text{ Hz}$ .

L'expérience donne  $\delta_F^D = -276 \text{ Hz}$  pour  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}$ .

La comparaison des résultats nous paraît satisfaisante, compte tenu de ce que les courbes  $\delta_F^D = f(n)$  n'ont qu'une linéarité approchée.

#### 4°/ Dérivés $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{SnA}$ et $(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{SnA}_2$ .

On considèrera comme le substituant les groupes  $\text{SnA}_2\text{C}$  et  $\text{SnAC}_2$ ,

$\text{C} = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$ .

Comme pour les dérivés paradisubstitués, nous avons relié leurs  $\delta_F^m$  à ceux des composés  $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_3$  (tableau IV). Les formules (F) et (G) montrent que là encore le déplacement chimique varie linéairement avec n dans les séries  $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_n\text{C}_{3-n}$ , où  $\text{C} = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$  :

$$(F) \quad \delta_F^m(\text{SnA}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_2) = 0,29 \delta_F^m(\text{SnA}_3) - 90 \quad \text{coefficient de corrélation } 0,999$$

$$(G) \quad \delta_F^m(\text{SnA}_2(3\text{-FC}_6\text{H}_4)) = 0,63 \delta_F^m(\text{SnA}_3) - 43 \quad \text{coefficient de corrélation } 0,999$$

#### 5°/ Généralisation de la relation $\delta_F^D(\text{SnA}_3) = f(\sigma^\circ(\text{SnA}_3))$ .

Les résultats précédents montrent que la variation du déplacement chimique,  $\delta_F^m$  ou  $\delta_F^D$ , s'effectue de façon linéaire en fonction de  $\eta$  dans des séries telles que  $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnA}_n\text{B}_{3-n}$ .

Considérons qu'il puisse exister plusieurs séries de courbes  $\delta_F^D = f(\delta_F^m)$ , pour des substituants du type SnABC, quels que soient A, B et C. Ces séries comportent des points tels que  $A_3$ ,  $A_2^B$ ,  $B_3$ ,  $A_2^C$ ,  $AC_2$ ,  $C_3$ . Or les points  $A_3$ ,  $B_3$ ,  $C_3$  sont alignés.

Les intermédiaires du type  $A_2^B$  appartiennent nécessairement à la même courbe, puisque  $\delta_F = f(n)$  est une droite.

En d'autres termes, la loi  $\delta_F^D = f(\delta_F^m)$  est linéaire et valable pour tout substituant SnABC. Il en découle immédiatement qu'il existe une loi générale

- TABLEAU IV -  
 RELATIONS ENTRE  $\delta_F^m(\text{SnA}_3)$ ,  $\delta_F^m(\text{SnAC}_2)$  et  $\delta_F^m(\text{SnA}_2\text{C})$   
 $\text{C} = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$  (a)

A	$\delta_F^m(\text{SnA}_3)$	$\delta_F^m(\text{SnAC}_2)$	$\delta_F^m(\text{SnA}_2\text{C})$
$\text{C}_2\text{H}_5$	+70	-72	0
$\text{C}_6\text{H}_5$	-47	-103	-75
4- $\text{FC}_6\text{H}_4$	-112	-120	-109
3- $\text{FC}_6\text{H}_4$	-130	-130	-130
Cl	-490	-236	-357

(a) En Hz à 94,1 MHz. Référence  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ , solvant  $\text{CDCl}_3$ . (cf. réf. 1 et 2).

$\delta_F^p = f(\sigma^\circ)$ , qui n'est autre que celle précédemment établie pour les substituants  $\text{SnA}_3$ , et déjà utilisée pour quelques dérivés asymétriques (1,2).

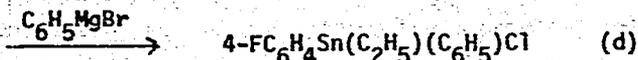
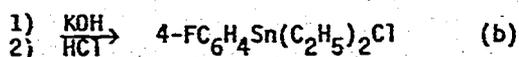
#### CONCLUSION.

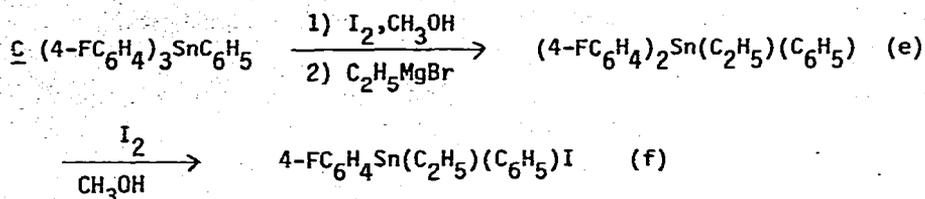
Il est possible d'évaluer les déplacements chimiques du fluor para dans les molécules 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnABC}$ , connaissant seulement les  $\delta_F^p$  de  $\text{SnA}_3$ ,  $\text{SnB}_3$  et  $\text{SnC}_3$ , ou les déplacements chimiques des composés intermédiaires du type  $\text{SnA}_2\text{B}$ , et d'accéder, à travers eux, aux constantes  $\sigma^\circ$ .

#### PARTIE EXPERIMENTALE.

Pour l'enregistrement des spectres, on se reportera aux références 1 et 7, ainsi que pour la préparation des produits non décrits dans ce qui suit.

La synthèse des produits nouveaux correspond aux trois schémas réactionnels :



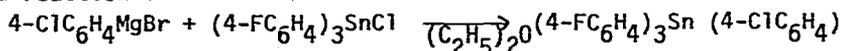


Les schémas A et C utilisent des séquences déjà décrites (1,7). La synthèse B est une adaptation de la méthode KUIVILA (8) aux dérivés fluoroaromatiques. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau V.

- TABLEAU V -

Produit	F°(C)	Eb(mmHg)	C%		H%	
			calc.	réel	calc.	réel
a		100 (0,5)	30,10	30,24	3,50	3,53
b		107 (1)	39,06	39,20	4,55	4,80
c		87-90(0,05)	30,60	31,20	2,86	2,91
d		150 (0,1)	47,25	47,36	3,93	4,13
e	52		57,87	58,02	4,34	4,53
f		182 (0,2)	37,60	37,83	3,13	3,22
g	133		55,80	55,86	3,10	3,13

Le produit g (tableau II, 2ème colonne, A = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) a été préparé selon la réaction :



#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J.M.ANGELELLI, M.A.DELMAS, J.C.MAIRE, J.P.ZAHRA, J.Organometal.Chem. 128 (1977) 313.
- (2) J.M.ANGELELLI, M.A.DELMAS, J.C.MAIRE, J.P.ZAHRA, J.Organometal.Chem. 128 (1977) 325.
- (3) A.J.SMITH, W.ADCOCK et W.KITCHING, J.Amer.Chem.Soc., 92 (1970) 6140.
- (4) R.W.TAFT, E.PRICE, J.R.FOX, K.K.ANDERSEN et G.T.DAVIS, J.Amer.Chem.Soc. 85 (1963) 3146.
- (5) D.H.McDANIEL, J.Org.Chem. 29 (1964) 1222.

- (6) D.N. KRAVTSOV, B.A. KVASOV, T.S. KHAZANOVA et E.I. FEDIN, *J. Organometal. Chem.* 61 (1973) 219.
- (7) J.H. ANGELELLI, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Marseille 1977.
- (8) H.G. KUIVILA, R. SOMMER et D.C. GREEN, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 119.