

ETUDE PAR RMN DES ORGANOMAGNESIENS HETEROCYCLIQUES DE LA SERIE DU FURANNE, DU THIOFENE, DU SELENOFENE ET DE LA PYRIDINE

G.J. MARTIN, B. MECHIN

Laboratoire de Chimie Organique Physique, ERA 315, Université de Nantes (France)

Y. LEROUX

Laboratoire de Synthèse Organique, ERA 31, Université de Paris VI (France)

Cl. PAULMIER

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Rouen (France)

et J.C. MEUNIER

Laboratoire de Chimie Appliquée, L.A. 35, Université de Dijon (France)

(Reçu le 26 juillet 1973)

Summary

Various Grignard reagents, derived from bromopyridine, furan, thiophene and selenophene have been synthesized via an exchange reaction between heterocyclic bromides and isopropylmagnesium chloride. The NMR parameters were determined and related to the electronic structure; an "ortho effect" is evidenced in the pyridine derivatives but is not apparent in the pentagonal heterocycles. The exchange mechanisms were studied and the activation functions were evaluated for the rate-determining step of the formation and for the Schlenk equilibrium.

Résumé

Différents dérivés organomagnésiens des séries de la pyridine, du furanne, du thiofène et du sélénofène, pour certains originaux, ont été synthétisés. Les paramètres RMN ont été déterminés et discutés en relation avec la structure électronique. Un "effet *ortho*" apparaît en série pyridinique comme en série benzénique mais est absent dans les hétérocycles pentagonaux. Les mécanismes d'échange au niveau de la liaison carbone métal ont été examinés; les paramètres d'activation de l'échange bromure hétérocyclique, magnésien d'isopropyle, et de l'équilibre de Schlenk ont pu être évalués et comparés dans certains cas.

La structure des organomagnésiens vinyliques de Normant [1a,1b] a déjà été étudiée par RMN [2a] et nous avons aussi envisagé le problème de leur génèse

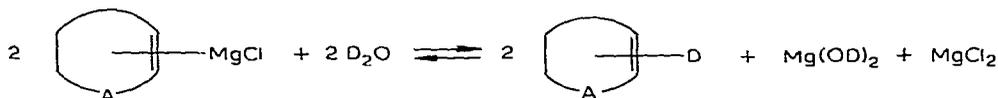
et de la stéréospécificité de leur préparation [2b, 2c]. Nous avons ensuite généralisé ces études au cas des organomagnésiens vinyliques fonctionnels tels que $A-C=C-Mg-$ avec $A = OR$ ou $N(R)_2$ [2d] et à celui des organomagnésiens aromatiques substitués [2e].

En série hétérocyclique, peu de travaux ont été consacrés à l'étude spectrographique des organométalliques et, en RMN, les résultats sont pratiquement limités au cas du thiényl lithium [3a], des tétrathiényl plomb, étain et silicium [3b] et des magnésiens de l'indole [4a, 4b].

Nous nous sommes donc intéressés aux composés magnésiens issus de bromures ou de dibromures des séries du furanne, du thiofène, du sélénofène et de la pyridine. Les magnésiens hétérocycliques ont été préparés par échange entre $(CH_3)_2CHMgCl^*$ et le bromure hétérocyclique en milieu THF.



Ces magnésiens, dont certains sont originaux, se font bien et peuvent être utilisés en synthèse organique. Nous les avons en général hydrolysés à l'eau lourde pour vérifier les attributions des signaux RMN et pour déterminer un rendement de préparation.



L'analyse des spectres RMN permet d'obtenir les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage que nous discuterons en fonction de la structure dans la série des bromures, magnésiens et carbures hétérocycliques.

Nous tenterons ensuite d'apporter quelques éléments sur le mécanisme de formation et sur la composition des solutions magnésiennes par RMN dynamique.

Relations entre la structure et les paramètres RMN

Résultats

Magnésiens de la série de la pyridine

Les organomagnésiens sont aisément préparés (Rdt. 90%) par échange fonctionnel et leur pureté est très satisfaisante. Nous n'avons cependant pas obtenu dans de bonnes conditions le magnésien de la bromo-4 pyridine. Quelques composés de ce type avaient déjà été synthétisés [5] mais aucune étude structurale n'a été réalisée. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage des magnésiens des bromo pyridines et picolines sont rassemblés dans le Tableau 1.

Dans certains cas l'élargissement des signaux des protons 2 et 6, associé à la relaxation quadrupolaire de l'azote, gêne la détermination des constantes de couplages. On peut alors mettre à profit les effets de solvants (HMPT) pour modifier la relaxation de l'azote et faire apparaître les couplages.

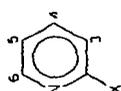
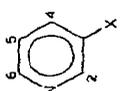
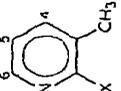
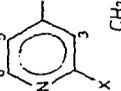
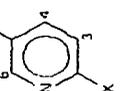
Magnésiens de la série du furanne, du thiofène et du sélénofène

(a) *Hétérocycles monosubstitués.* La préparation des dérivés monosubstitués

* Nous symbolisons la formule d'un organomagnésien par la représentation stoechiométrique $RMgCl$ qui ne préjuge pas de la structure réelle du composé.

TABLEAU 1

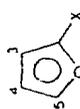
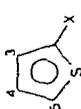
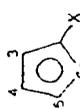
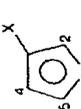
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES δ (EN PPM PAR RAPPORT AU TMS) ET CONSTANTES DE COUPLAGES (EN HZ) DES DÉRIVÉS DE LA PYRIDINE (EN SOLUTION À 1 mole/l⁻¹ DANS LE THF).

Molécules étudiées	X	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	$\delta(\text{CH}_3)$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$
	Br MgCl D	7.47 7.77 7.26	7.57 7.35 7.66	7.25 7.00 7.26	8.32 8.56 8.59		8.1 7.1 7.65	1.2 1.4 1.85	0.8 1.2 1	7.3 7.5 7.65	2.1 1.5 1.85	4.8 5.2 4.85
	Br ^a MgCl ^a D	b b b	8.00 8.01 7.66	7.38 6.87 7.26	8.52 8.11 8.59		c c			8.2 6.2 7.65	1.5 1.85	4.65 5.0 4.85
	Br MgCl D		7.54 7.27 7.46	7.16 6.97 7.14	8.11 8.43 8.35	2.33 2.52 2.27	0.7 0.7 0.5	0.15 0.3 0.15	0.5 0.7 0.5	7.5 7.8 7.9	2.1 1.8 1.5	4.8 5.2 4.7
	Br MgCl D	7.25 7.63 7.10		7.10 7.08 7.10	8.16 8.43 8.41	2.31 2.21 2.27	0.75 0.35 0.7	1.5 1.7 1.7	0.75 1.0 0.75	0.75 0.35 0.7	0.1 0.1 0.15	5.05 5.5 5.05
	Br MgCl D	7.45 7.70 7.15	7.48 7.24 7.48		8.22 8.47 8.42	2.23 2.20 2.27	8.2 7.5 7.8	0.1 0.3 0.3	0.7 0.6 0.8	0.6 0.7 0.7	2.45 1.7 2.25	0.7 0.7 0.7

^aSolution en mélange 1/1 de THF + HMPT. $b\delta_2 = 8.57_5/8.72_5/8.59$ pour X = Br/MgCl/D. $cJ_{2,4} = 2.40/1.8, J_{2,5} = 0.8/1.0, J_{2,6} = -0.15/-0.51$ pour X = Br/D.

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES δ (EN PPM PAR RAPPORT AU TMS) ET CONSTANTES DE COUPLAGE J (EN HZ) DE DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU FURANNE, DU THIOFÈNE ET DU SÉLÉNOPHÈNE (EN SOLUTION À 1 mole.l⁻¹) DANS LE THF).

Moécules étudiés	X	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J _{2,4}	J _{2,5}	J _{3,4}	J _{3,5}	J _{4,5}
	Br MgCl D ^d	(7.47)	6.36 6.24 6.35	6.42 6.07 6.35	7.48 7.09 7.47	(0.8)	(1.5)	3.3 3.0 3.3	1.15 0.4 0.8	1.9 1.6 1.8
	Br MgCl D ^e	(7.35)	7.04 7.12 7.08	6.84 7.22 7.08	7.29 7.37 7.35	(1.05)	(2.8)	3.70 2.95 3.4	1.50 0.50 1.05	5.5 4.45 5.0
	Br MgCl	7.28 7.05		6.97 7.17	7.30 7.07	1.3 0.85	3.1 2.2			5.2 4.55
	Br MgCl D ^d	(8.00)	7.21 7.51 7.25	6.98 7.29 7.25	7.92 8.07 8.00	(1.5)	(2.3)	3.80 3.15 3.7	1.40 0.55 1.5	6.0 4.85 5.5
	Br MgCl	7.87 7.80		7.17 7.37	7.91 7.77	1.3 0.80	2.6 1.80			6.7 5.05

Les valeurs entre parenthèses correspondent au déplacement chimique du proton 2 dans la molécule non deutériée correspondante.

en 2 se fait sans difficulté et les rendements sont bons. Nous avons par contre échoué dans la préparation du magnésien du bromo-3 furanne alors que l'obtention des analogues thioféniques et sélénoféniques est relativement aisée.

Les paramètres RMN de ces composés sont décrits dans le Tableau 2.

(b) *Hétérocycles bisubstitués en 2,3 ou 2,4.* Le remplacement du brome par une fonction MgCl se fait très difficilement en 3 ou 4 dans les hétérocycles dibromés en 2,3 ou en 2,4. Nous n'avons pas pu obtenir les dimagnésiens en quantité suffisante pour étudier leur spectre RMN.

La facilité de substitution de Br par MgCl décroît du sélénofène au thiofène et au furanne. Les paramètres RMN sont indiqués dans le Tableau 3 et leur identification ne présente pas de difficulté. En effet, les protons situés en α de l'hétéroatome sont toujours déplacés vers les champs faibles par rapport aux protons β et, dans le cas des sélénofènes, les couplages $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ sont spécifiques du nombre des liaisons intermédiaires.

(c) *Hétérocycles substitués en 2,5 ou 3,4.* Les paramètres RMN de ces composés sont rassemblés dans le Tableau 4. Dans ce cas, il y a ambiguïté pour l'identification des signaux des protons 3,4 ou 2,5. Les couplages $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ ne sont plus utilisables car ils sont du même ordre de grandeur pour les deux sites.

Enfin, nous avons indiqué dans le Tableau 5 les constantes de couplages $^2J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ et $^3J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ mesurées dans les différents composés.

L'influence du solvant n'a pas été systématiquement étudiée, mais les effets peuvent être très importants. On note en effet un déplacement paramagnétique de 0.1 à 0.3 ppm sur les protons cycliques en passant du THF au HMPT. Nous avons donc comparé les paramètres RMN de produits dissous dans le même solvant et à la même concentration.

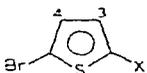
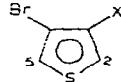
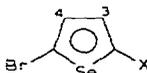
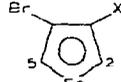
TABLEAU 3

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES δ (EN PPM PAR RAPPORT AU TMS) ET CONSTANTES DE COUPLAGE J (EN HZ) DE DÉRIVÉS DU FURANNE, DU THIOFÈNE OU DU SÉLÉNOFÈNE DISUBSTITUÉS EN 2,3 OU EN 2,4. (EN SOLUTION À 1 mole \cdot l $^{-1}$ DANS LE THF).

	X	δ_3	δ_4	δ_5	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$
	Br		6.53	7.55		2.2
	MgCl		6.10	7.50		1.7
	D		6.48	7.47		2.0
	Br		6.93	7.41		5.8
	MgCl		6.91	7.31		4.4
	D		6.97	7.30		5.2
	Br	7.03		7.33	1.65	
	MgCl	6.92		7.25	0.7	
	D	6.97		7.28	1.3	
	Br		7.11	8.02		6.2
	MgCl		7.13	7.89		4.9
	D		7.17	7.91		5.7
	Br	7.24		7.92	1.7	
	MgCl	7.34		7.87	0.65	
	D	7.17		7.87	1.3	

TABLEAU 4

DÉPLACEMENT CHIMIQUES δ (EN PPM PAR RAPPORT AU TMS) ET CONSTANTES DE COUPLAGE J (EN HZ) DE DÉRIVÉS DU THIOFÈNE OU DU SÉLÉNOFÈNE DISUBSTITUÉS EN 2,5 OU EN 3,4 (EN SOLUTION À mole \cdot l $^{-1}$ DANS LE THF)

	X	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	$J_{2,5}$	$J_{3,4}$
	Br MgCl D		6.88 6.92 ^a 6.84	6.88 6.89 ^a 7.04			3.1 3.7
	Br MgCl D	7.48 6.94 ^a 7.30			7.48 6.97 ^a 7.28	2.7 3.1	
	Br MgCl D		7.03 7.06 ^a 6.98	7.03 7.16 ^a 7.21			3.35 3.8
	Br MgCl D	8.08 7.65 ^a 7.91			8.08 7.68 ^a 7.87	2.3 2.6	

^a Attribution ambiguë.

Discussion des résultats

Magnésiens de la série de la pyridine

Il faut noter l'effet paramagnétique subi par les protons situés en *ortho* du groupement MgCl alors que les autres protons sont, en général, déplacés vers les champs forts. Un comportement analogue a été observé en série benzénique [1e,7,8] et associé au caractère isoélectronique de C₆H₅MgBr et de la pyridine [8]. Cette explication peut être reprise ici et la comparaison des déplacements chimiques des protons de la pyridazine et de la pyrimidine à ceux des magnésiens de la bromo-2 et de la bromo-3 pyridine est instructive (Tableau 6). L'ordre des déplacements chimiques est tout à fait comparable dans les deux séries, mais l'atome de carbone lié au magnésium n'étant pas parfaitement isoélectronique de l'atome d'azote, les effets sont moins importants dans le premier cas.

Pour rendre compte des déplacements chimiques dans le modèle des courants induits [9] il faut estimer les différentes contributions σ_{anis} , σ_{elec} , $\sigma_{\text{déloc}}$ etc. Ce procédé semble difficilement applicable ici car on ignore les valeurs de $\Delta\chi(\text{C-Mg})$, $\mu(\text{C-Mg})$ ainsi que l'influence d'une distribution non homogène de charge dans le cycle hexagonal sur $\sigma_{\text{déloc}}$. Cependant nous pouvons examiner dans quelle mesure les variations observées reflètent le comportement du terme diamagnétique supposé en première approximation proportionnel aux charges électroniques. Nous avons donc calculé par la méthode CNDO/2, les charges totales dans l'anion phényle et dans les anions 2 et 3 pyridyle. A titre de comparaison, nous indiquons aussi les charges calculées dans la pyridine [12], la pyridazine et la pyrimidine [10a] par le même type de méthode (Tableau 6).

En général, les variations des charges calculées sur les atomes de carbone suivent qualitativement l'ordre des déplacements chimiques; cependant, l'effet paramagnétique *ortho* n'est pas correctement prévu sur cette seule base. Une part importante de cet effet *ortho* est probablement due à l'anisotropie, de la

TABLEAU 5
 CONSTANTES DE COUPLAGE J (EN HZ) ENTRE ^1H ET ^{77}Se DANS LES DERIVES DU SELENOFENE
 (EN SOLUTION A 1 mole \cdot l $^{-1}$ DANS LE THF).

	X	$J(2\text{-Se})$	$J(3\text{-Se})$	$J(4\text{-Se})$	$J(5\text{-Se})$
	H Br MgCl	47.8	9.5 4.8	9.5 8.2	47.8 46.2 37.6
	Br MgCl			7.2	43.2 36.0
	Br MgCl		4.0		43.5 34.0
	Br		4.4	4.4	
	Br MgCl	44.8 38.0		8.1	45.9 38.0
	Br MgCl	43.6 36.0 ^a			43.6 35.2 ^a

^a Attribution ambiguë.

paire libre de l'azote [10b] et du doublet partiellement libre du carbone substitué par MgCl. Il est difficile d'estimer σ_{anis} car l'approximation ponctuelle n'est pas valable à courte distance mais le comportement observé est à rapprocher de l'influence de la paire libre de l'azote sur les isomères *Z-E* relatifs à une double liaison $>\text{C}=\text{N}-$ [11].

En ce qui concerne les constantes de couplage, on observe une importante diminution du couplage 3J impliquant les protons en α et β du carbone substitué par le magnésium; on mesure ainsi les incréments $\Delta J_{3,4}$ (MgCl en 2) -0.55 Hz et $\Delta J_{4,5}$ (MgCl en 3) -0.45 Hz. Ce comportement corrobore le sens de variation de 3J en fonction de l'électronégativité de X dans les systèmes $-\text{HC}=\text{CH}-\text{X}$. Cependant contrairement aux observations habituelles [12] le magnésium ne semble pas introduire dans tous les cas une alternance des variations de 3J ; $J_{4,5}$ a en effet tendance à diminuer en série substituée en 2. D'autre part, $J_{5,6}$ est accru par la substitution de MgCl en 2. L'influence de l'électronégativité des substituants n'est probablement pas seule en jeu et les contributions des électrons π et σ sont difficilement dissociables.

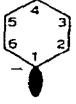
Magnésiens de la série du furanne, thiofène et sélénofène

La substitution de Br par MgCl ou par D ne modifie pas sensiblement les

TABLEAU 6

EXCES DE CHARGES TOTALES π , σ SUR LES ATOMES DE CARBONE ET DEPLACEMENTS CHIMIQUES RAPPORTES AU BENZENE ($\Delta\delta = \delta_{\text{composé}}^{\text{TMS}} - \delta_{\text{benzène}}^{\text{TMS}}$) DANS DES STRUCTURES QUASI ISOELECTRONIQUES

(ΔQ_C positif correspond à un défaut de charge et $\Delta\delta$ positif à un effet paramagnétique)

		2	3	4	5	6
	ΔQ_C	+ 0.008	-0.022	-0.055	-0.022	+ 0.008
	$\Delta\delta_H$	+ 0.34	-0.28	-0.32	-0.28	+ 0.34
	ΔQ_C [12]	+ 0.100	-0.028	+ 0.048	-0.028	+ 0.100
	$\Delta\delta_H$	+ 1.29	-0.04	+ 0.36	-0.04	+ 1.29
	ΔQ_C	-0.362	-0.033	+ 0.006	-0.087	+ 0.065
	$\Delta\delta_H$		+ 0.47	+ 0.05	-0.30	+ 1.26
	ΔQ_C [10]		+ 0.066	+ 0.002	+ 0.002	+ 0.066
	$\Delta\delta_H$		+ 1.91	+ 0.20	+ 0.20	+ 1.91
	ΔQ_C	+ 0.094	-0.469	+ 0.035	-0.052	+ 0.035
	$\Delta\delta_H$	+ 1.32		+ 0.70	-0.47	+ 0.81
	ΔQ_C [10]	+ 0.20		+ 0.130	-0.062	+ 0.130
	$\Delta\delta_H$	+ 1.87		+ 1.49	+ 0.22	+ 1.49

Les charges sont calculées dans les ions et les $\Delta\delta_H$ correspondent aux magnésiens. Les déplacements chimiques des magnésiens sont mesurés pour des solutions dans le THF (c, 1 mole \cdot l $^{-1}$).

déplacements chimiques des protons voisins; l'effet ne dépasse pas 0.3 ppm et n'est pas spécifique des positions relatives du substituant et du proton concerné. On ne retrouve pas l'effet paramagnétique *ortho* rencontré dans les cycles hexagonaux, et le concept d'isoelectronie n'apporte pas d'explication sur les variations de δ avec la structure.

Si dans la série du sélénofène [13], on définit par Z_j^i un incrément additif caractéristique du substituant X du cycle (i position de X et j position du proton) on peut écrire:

$$\delta(H_j) = \delta(H_j^0) + \sum Z_j^i \text{ ppm}$$

avec $\delta(H_{2,5}^0) = 7.92$ et $\delta(H_{3,4}^0) = 7.27$ ppm (CCl $_4$)

En tenant compte d'une correction moyenne de -0.02 ppm pour passer du THF à CCl $_4$, on obtient, pour X = MgCl:

$$Z_3^2, + 0.18; Z_4^2, - 0.08; Z_5^2, + 0.08; Z_2^3, - 0.18; Z_4^3, + 0.10; Z_5^3, - 0.18.$$

La précision de ces incréments n'est cependant pas suffisante pour que soient

attribués sans ambiguïté les signaux des protons 3 ou 4 et 2 ou 5 dans les séléno-fènes bisubstitués en 2,5 et en 3,4 respectivement.

La comparaison des écarts $|\delta_4 - \delta_5|$ dans les carbures, les dibromures-2,3 et les bromures magnésiens-2,3 hétérocycliques traduit le comportement des séléno-fènes intermédiaire entre celui des dérivés furanniques et thioféniques.

hétérocycle	O	Se	S
$ \delta_4 - \delta_5 $ { H—H	1.05	0.57	0.25
Br—Br	1.02	0.91	0.49
Br—MgCl	1.40	0.76	0.40

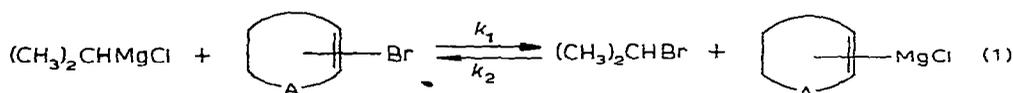
Comme en série pyridinique, $J_{3,4}$ des hétérocycles pentagonaux substitués en 2 décroît avec la diminution de l'électronégativité de X. Dans ces séries il n'y a pas alternance des effets de Br ou Mg sur 3J , et $\Delta J_{4,5}$ atteint -0.55 Hz et -0.65 Hz pour les magnésiens des bromo-2 thiofène et sélénofène.

Etude cinétique des réactions d'échange carbone—métal en série hétérocyclique

Parmi les réactions d'échange carbone—métal qui peuvent se produire dans un composé organométallique, nous avons étudié celle qui gouverne la formation du magnésien hétérocyclique et celle qui permet de déterminer la composition des solutions magnésiennes. Ces deux types d'échange ont lieu en effet dans des domaines de vitesses accessibles par RMN. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'évolution en fonction du temps, des concentrations de $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$ et de bromure hétérocyclique et étudier, par analyse des formes de raies, l'échange entre les formes symétrique et mixte des magnésiens hétérocycliques (équilibre de Schlenk).

Formation du magnésien hétérocyclique

La réaction 1 obéit à une cinétique équilibrée d'ordre 2.



Il faut noter que les concentrations utilisées étant relativement élevées ($1 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$) les constantes d'équilibre K n'ont qu'une valeur relative. Il semble cependant que l'on puisse conclure en série pyridinique à une réaction endothermique ($\Delta H = 15 \pm 4 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$) et à une variation d'entropie positive.

Dans la bromo-2 méthyl-4 pyridine les constantes de vitesse ont été déterminées à plusieurs températures de la façon habituelle [14] (cf. partie expérimentale) et les fonctions d'activation ont été calculées:

T(K)	$k_1 \times 10^4$	K	E_a	A
287	1.6	1.3	} 17 ± 5	10^9
293	3.8	3.9		
314	44	30		

k_1 et A sont exprimés en $l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, E_a en $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ et K est sans dimension.

L'aptitude des autres bromures hétérocycliques à subir une réaction d'échange avec le magnésien du chlorure d'isopropyle en milieu THF a été estimée par comparaison; ils se classent de la façon suivante:

Bromure	k_1 (315 K)	Bromure	k_1 (315 K)
Bromo-3 pyridine Bromo-2 méthyl-3 pyridine	} 10^{-3}	Bromo-2 pyridine Bromo-2 méthyl-5 pyridine	} 10^{-2}
Bromo-2 méthyl-4 pyridine		} $4.4 \cdot 10^{-3}$	

Dans la série des hétérocycles pentagonaux, on constate que la cinétique est plus lente avec le bromo furanne qu'avec les deux autres types de bromures.

Echange entre les formes mixte et symétrique des magnésiens (Equilibre de Schlenk)

Abstraction faite des associations avec le solvant, les magnésiens hétérocycliques peuvent exister sous deux formes, susceptibles de s'échanger selon le schéma suivant:



En solution dans le THF, il est probable que les magnésiens saturés sont monomères [15] et nous supposons que les organomagnésiens hétérocycliques ont un comportement identique.

La distinction des deux formes d'un magnésien par RMN exige que les écrans électroniques des protons d'un site donné soient différents dans les deux structures et que l'échange soit suffisamment lent. Ces conditions sont partiellement satisfaites dans certains cas et les deux structures de l'équilibre de Schlenk ont été mises en évidence. Il ne semble pas toutefois que les paramètres cinétiques aient pu être déterminés de manière satisfaisante. En série aromatique [16a] la forme ArMgX est généralement favorisée dans l'éther et les protons *ortho* de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$ résonnent à des champs plus élevés que ceux de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$. En fait la position de l'équilibre et les valeurs relatives des déplacements chimiques dépendent étroitement de la structure du magnésien et de la nature du solvant. Avec $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgX}$ [16b], la forme mixte est aussi privilégiée mais en solution dans l'éther le fluor *para* résonne à des champs plus faibles que celui de la forme symétrique.

En série saturée, le rapport $\% \text{RMgX} / \% \text{R}_2\text{Mg}$ varie essentiellement avec la structure de R et la nature du solvant [16c, 16d]; dans l'éther, CH_3MgX est favorisé et la coalescence se situe à très basse température ($\approx -100^\circ\text{C}$),

CH_3MgX résonnant à champ faible. Par contre, en solution dans le THF, il y a une distribution statistique des deux formes. Ces réactions sont supposées bimoléculaires.

Enfin, si on utilise un solvant polaire (HMPT) la vitesse est ralentie et la coalescence des signaux du système $\text{CH}_3\text{MgCl}/(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ a lieu à 75°C ; l'équilibre est alors déplacé vers la forme mixte [16e].

L'étude des magnésiens hétérocycliques à basse température est difficile, car en solution concentrée dans le THF ($1\text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$) il y a cristallisation à partir de -30°C . Nous avons néanmoins pu mettre en évidence les structures mixtes *M* et symétriques *S* des magnésiens de certains dérivés de la pyridine, du thiofène et du sélénofène et une étude complète de formes de raies sur le magnésien du dibromo-2,3 thiofène a été réalisée.

Dans trois exemples: bromo-2 méthyl-5 pyridine (T_c 240 K), dibromo-2,3 thiofène (T_c 270 K) et dibromo-2,3 sélénofène ($T_c \simeq 275$ K), le magnésien est substitué en 2 et la forme la plus abondante résonne vers les champs faibles. Pour le magnésien en 2 du dibromo-2,3 thiofène on constate que l'équilibre, pratiquement indépendant de la température dans la gamme étudiée, se déplace dans le sens d'une disparition de la forme symétrique (identifiée hypothétiquement par comparaison avec les comportements publiés) lorsque la dilution augmente: pour c ($\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$) est 1.7, 1.4 et 1.2 $K = P_M/P_S$ est égale 1.5, 3 et 4, respectivement. L'explication de ce comportement inattendu est hasardeuse car il faut noter l'imprécision des mesures de K dans ces conditions.

L'énergie d'activation a été calculée par analyse des formes de raies pour une solution concentrée ($1.7\text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$) (cf. partie expérimentale). Les énergies $E_{a(M)}$ et $E_{a(S)}$ sont voisines et relativement faibles: $E_a \simeq 8\text{ kcal}\cdot\text{mole}^{-1} \pm 3$.

La précision accessible dans la détermination de τ est mauvaise car la coalescence se produit dans un domaine assez grand de température et la mesure de la pente est effectuée dans une gamme ΔT faible et sur un petit nombre de points. On peut cependant estimer $T_c = 270$ et $\Delta G(T_c) = 14\text{ kcal}\cdot\text{mole}^{-1} \pm 2$. Nous n'indiquons pas les valeurs du facteur de fréquence car elles ne sont pas significatives par suite de l'imprécision des mesures.

Partie expérimentale

Préparation des composés étudiés

Bromures hétérocycliques. Les bromopyridines utilisées sont des produits Fluka purs et distillés. Les bromopicolines ont été préparées par diazotation [6] en milieu HBr des aminopicolines commerciales (Fluka). Les bromofuranne, thiofène et sélénofène ont été obtenus au moyen des procédés décrits dans les références [17a,17b,17c].

Organomagnésiens. Les composés magnésiens sont préparés dans un appareil étanche et sec en atmosphère d'argon pur, puis transvasés à l'abri de l'air dans un tube échantillon pour RMN.

La réaction d'échange entre $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$ (préparé à partir de magnésium de qualité nucléaire Dow Chemical) et le bromure hétérocyclique en solution dans le THF à $1\text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$ est effectuée sur 0.01 mole en 2 heures à -25°C .

Carbures hétérocycliques deutériés. Après prélèvement de l'échantillon destiné à l'étude spectrographique, le magnésien résiduel est hydrolysé à 0°C par la

quantité stoechiométrique de D_2O dans l'appareil étanche. La solution, dans le THF, du carbure hétérocyclique deutérié est ensuite étudiée par RMN.

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz au moyen d'un spectrographe Varian A60 A.

Détermination des déplacements chimiques et constantes de couplage

Les spectres, enregistrés à 42°C, sont repérés par rapport au TMS pour les bromures et par rapport à la raie du THF située à 104.5 Hz du TMS pour les magnésiens en solution à 1 mole·l⁻¹. Les gammes de balayages ont été soigneusement calibrées au moyen de bandes latérales, étalonnées par fréquencesmètre.

Les spectres de type ABX_n ou ABC_n (n = 1, 2, 3) ont été analysés au moyen du programme LAOCN 3.

Mesures cinétiques

(a) *Variation des concentrations avec le temps.* La constante de vitesse est calculée au moyen d'un ordinateur IBM 1130 à partir des équations

$$k_1 t = \frac{\alpha}{\Delta^{1/2}} \log \frac{x - x_1}{x - x_2} + \text{cst} \quad \Delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma$$

avec $\alpha = K-1/K$, $\beta = -(a + b)$, $\gamma = ab$, $x_1 = -\beta + \Delta^{1/2}/2\alpha$, $x_2 = -\beta - \Delta^{1/2}/2\alpha$, a et b sont les concentrations initiales en $(CH_3)_2CHMgCl$ et en bromure hétérocyclique respectivement.

La valeur de k_1 est obtenue à partir de 15 mesures de concentration en déterminant une pente de droite par la méthode des moindres carrés. Le magnésien du chlorure d'isopropyle est dosé par acidimétrie puis introduit, par un système étanche, dans le tube RMN. On dose alors le magnésien par rapport au THF et (a) est obtenue en mole·l⁻¹. La sonde du spectrographe RMN est maintenue à température constante au moyen du dispositif V-4341 et le bromure hétérocyclique est introduit directement dans le tube par un système à atmosphère contrôlée. La concentration est déterminée en début et fin de cinétique par intégration relative au THF des signaux du bromure et du magnésien hétérocyclique.

(b) *Analyse des formes de raies.* Nous avons utilisé le programme RMN TO mis au point au laboratoire et permettant de calculer la durée de vie de deux systèmes faiblement couplés (J 4.5 Hz) et inégalement peuplés (0.6/0.4). L'écart $\Delta\nu_\infty$ atteint 6 Hz à 60 MHz. Les temps de relaxation apparents, ont été estimés à 1.5 Hz pour les deux sites. La pente de la droite $\log 1/\tau = f(1/T)$ a été évaluée par la méthode des moindres carrés.

Remerciements

Nous remercions vivement Mmes Odier et Blain (Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire, Paris) de leur collaboration dans le calcul des charges.

Bibliographie

- 1 (a) H. Normant, C.R. Acad. Sci. (Paris), 239 (1954) 1510; (b) Bull. Soc. Chim. Fr., (1957) 728.
- 2 (a) G.J. Martin et M.L. Martin, J. Organometal. Chem., 2 (1964) 380; (b) G.J. Martin et M.L. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 1636; (c) B. Mechin et N. Nault, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 229;

- (d) G.J. Martin, B. Mechin et M.L. Martin, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 267 (1968) 986; (e) G.J. Martin, B. Mechin et M.L. Martin, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 177.
- 3 (a) S. Gronowitz et A. Bugge, *Acta Chem. Scand.*, (1968) 59; (b) M.J. Bulman, *Tetrahedron*, 25 (1969) 1433.
- 4 (a) J.F. Sebastian, M.G. Reinecke et H.W. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 455; (b) M.G. Reinecke, J.F. Sebastian, H.W. Johnson et C. Pyun, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3091.
- 5 H.H. Paradies et M. Gorbng, *Angew. Chem.*, 8 (1969) 279.
- 6 F.H. Case, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2574.
- 7 J.A. Ladd, *Spectrochimica Acta*, 22 (1966) 1157.
- 8 G. Fraenkel, D.G. Adams et R.R. Dean, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 944.
- 9 J.A. Pople, H.J. Bernstein et W.G. Schneider, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, p. 165.
- 10 (a) J.E. Bloor et D.L. Breen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6835; (b) T. Tokuhiko, N.K. Wilson et G. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3622.
- 11 G.J. Martin et M.L. Martin, dans J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe (réd.), *The Stereochemistry of double bonds, Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. VIII part 3, Pergamon Press, London, 1972.
- 12 J.P. Dorie, M.L. Martin, S. Barnier, M. Blain et S. Odier, *Org. Magn. Res.*, (1971) 661, 1971 et réf. citées.
- 13 J. Morel, C. Paulmier, M. Garreau et G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 4497.
- 14 S.W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw Hill, New York, 1960.
- 15 (a) E.C. Ashby, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2133; (b) J. Ducom et B. Denise, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 305.
- 16 (a) D.F. Evans et V. Fazakerley, *Chem. Commun.*, (1968) 974; (b) D.F. Evans et M.S. Khan, *Chem. Commun.*, (1966) 67; *J. Chem. Soc. A.* (1967) 1643 et 1648; (c) E.C. Ashby, G. Parris et F. Walker, *Chem. Commun.*, (1969) 1464; (d) G.E. Parris et E.C. Ashby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1206; (e) J. Ducom, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3518.
- 17 (a) Z.N. Nazarova, Yu.A. Babaev et T.N. Natal'ina, *Zhur. Obsch. Khim.*, 33 (1963) 1431; Z.N. Nazarova, Yu.A. Babaev et L.G. Umanskaya, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, 1 (1969) 17; (b) C. Paulmier, Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen, 1970; (c) C. Paulmier, J. Morel, P. Pastour et D. Semard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2511.