

RECHERCHES SPECTROGRAPHIQUES SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS VINYLIQUES

II*. SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET D'ABSORPTION INFRAROUGE EN SÉRIE ALIPHATIQUE

GÉRARD J. MARTIN ET MARYVONNE L. MARTIN

Laboratoires de Synthèse Organique et de Spectroscopie Hertzienne, Faculté des Sciences, Sorbonne, Paris (France)

(Reçu le 22 avril 1964)

L'étude spectrographique des réactifs de Grignard s'est considérablement développée durant ces dernières années². Les auteurs se proposent, le plus souvent, de donner une représentation moléculaire des complexes magnésiens solvatés.

Afin de contribuer à l'examen de ce problème, nous nous efforcerons de préciser ici les variations de divers paramètres en relation avec les propriétés électroniques du substituant de la double liaison vinylique: constantes d'écran σ et de couplage J (données par la RMN), fréquence ν et intensité A d'absorption infrarouge de la vibration de valence $\nu_{C=C}$. En comparant ces valeurs σ , J , ν , A relatives aux magnésiens vinyliques à celles de composés vinyliques présentant des substituants d'électro-négativités différentes, nous préciserons les effets structuraux exercés par Mg.

I. PRÉPARATION DES MAGNÉSIENS VINYLIQUES

Nous avons utilisé la méthode décrite par Normant³; il est essentiel d'éviter l'hydrolyse et l'oxydation du magnésien. Bien que nous ayons opéré en atmosphère contrôlée, une bande de déformation OH, faible (1640-1660 cm^{-1}) apparaît au voisinage de $\nu_{C=C}$ (1550-1580 cm^{-1}); les spectres RMN sont toutefois bien reproductibles.

Les impuretés paramagnétiques du magnésium commercial élargissant les raies de résonance, nous avons employé du magnésium trisublimé sous vide^{**}, et découpé en fines lamelles par fraisage. L'état de surface du métal est tel que l'attaque par l'halogénure au sein du tétrahydrofurane n'exige pas d'initiateurs (avec le chlorure de vinyle cependant, il est nécessaire d'ajouter deux gouttes de dibromoéthane). La température doit être maintenue entre 50 et 55[°]. La pureté des réactifs utilisés a été précisée par ailleurs⁴. Enfin, toutes les mesures ont été effectuées avec des solutions magnésiennes dont la concentration, déterminée selon Gilman⁵, était voisine de 1 mole/litre.

* Partie I, réf. 1.

** Nous remercions M. le Prof. D. H. MORGAN (Dow Chemical Company) qui nous a fourni gracieusement un lingot de ce métal.

2. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz (Varian A 60), et, de plus, à 90 MHz (Trüb Tauber KIS II)*, pour les magnésiens des bromure et chlorure de vinyle. Le tétraméthylsilane a été utilisé en référence interne.

Les résultats des mesures effectuées à 60 MHz sont rassemblés dans le Tableau I. Pour faciliter la comparaison, nous avons indiqué les valeurs relatives aux bromures vinyliques en solution dans le tétrahydrofuranne.

Les spectres s'interprètent au premier ordre, si l'on excepte les systèmes ABC des magnésiens des chlorure et bromure de vinyle. Nous avons analysé le spectre du magnésien du bromure de vinyle par la méthode exacte de Castellano et Waugh^{7,8}. Les constantes de couplage (Hz) et les déplacements chimiques (ppm) correspondant aux deux racines convenables de l'équation quadratique sont:

	θ	δ_a	δ_b	δ_c	J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}	$\Sigma J_{calc.}$	$\Sigma J_{exp.}$
I	-1.8967	0.557	0.040	-0.597	7.62	23.30	17.71	48.63	48.6
II	0.4424	0.108	0.303	-0.411	-20.60	33.75	33.35	48.60	48.6

Les déplacements chimiques sont repérés par rapport au centre de gravité du système $\Sigma \delta_i = 0$. On voit qu'il n'y a pas d'ambiguïté; seules conviennent les valeurs relatives à la racine -1.8967. La Figure 1 reproduit le spectre théorique construit à partir des paramètres I, en résolvant les sous-matrices déduites de l'équation séculaire complète.

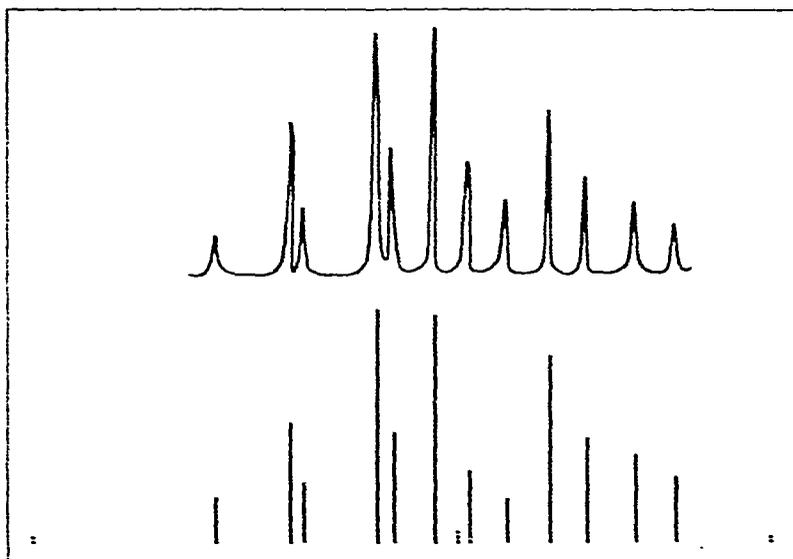


Fig. 1. Spectres expérimental et théorique du magnésien du bromure de vinyle à 60 MHz. Les pointillés indiquent les raies de combinaison, faibles.

Une confirmation supplémentaire est apportée par le calcul, basé sur les paramètres I, du spectre à 90 MHz; l'accord entre les fréquences expérimentales et théoriques des transitions est excellent, et on peut estimer les précisions sur δ et J à

* Nous remercions le Dr. WEITKAMP (Shell Co. Birlinghoven), pour la réalisation de ces spectres.

TABLEAU I
HALOGENURES ET MAGNÉSIENS VINyliQUES DANS LE TÉTRAHYDROFURANE

Composés étudiés	δ (CMN)				J (CMN)					J (IR)		$A \times 10^{-3}$
	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d	J_{ab}	J_{ac}	J_{ad}	J_{bc}	$\nu_{C=C}$	ν	ϵ	
(a) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$ (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$	5,813 5,511	5,971 6,148	6,519 6,665		-1,40 7,60	+15,10 23,30		+6,50 17,70	1595 1514 \pm 2	140 13 \pm 2	41 0,9	
(a) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$ (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$	5,51 5,321 4,921	ref. 6 6,15 5,566 5,622	6,67 2,266 •		-1,30 7,6 1,4 6,4	+14,90 23,3 0,80 1,6		+7,00 17,7 1,40 1,4	1604 1512 \pm 3 1636 1551 \pm 2		3,8 0,8	
(a) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$ (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H}$	5,333 4,902	5,566 5,608	2,433 •		1,50 6,3	0,40 1,3		1,15 1,0	1629 1556 \pm 3	90 9 \pm 2	3,7 0,7	
(a) $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{H}$ (b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{H}$	1,67 •	5,703 5,966	2,241 •		6,40 5,90	1,50 1,40		1,40 •	1665 1580 \pm 2	28,5 25 \pm 3	1,15 1,3	
(a) $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{H}$ (b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{H}$	1,76 •	1,76 •	5,795 5,530		•	1,40		1,40	1635 1658 \pm 1	21,5 23 \pm 3	0,9 1,3	
(a) $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{H}$ (b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{H}$	1,82 •	1,72 •	2,21 •		0,35 •	1,50 •		1,00 •	1664 1590 \pm 3	18 très faible	0,65	

* Raies de résonance masquées par le tétrahydrofurane.

± 0.005 ppm et ± 0.05 Hz respectivement. Les fréquences des transitions (en Hz) sont alors:

Spectre expérimental 90 MHz

o 17.7 21.6 29.70 57.7 66.2 75.2 83.8 112.8 121.4 135.3 144.0

Spectre théorique 90 MHz

o 17.85 21.25 40.10 57.70 66.20 75.55 84.05 113.10 121.50 135.3 144.80

Le spectre du *magnésien du chlorure de vinyle* présente une similitude remarquable avec celui du magnésien du bromure de vinyle, comme le montrent les valeurs suivantes des transitions (en Hz, à 60 MHz) pour

α) le spectre expérimental du magnésien de $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

β) le spectre théorique I du magnésien de $\text{CH}_2=\text{CHBr}$

α) o 18.0 21.9 38.9 43.0 52.7 61.0 70.3 79.2 88.5 101.1 109.4

β) o 18.05 21.2 39.2 43.15 52.6 61.2 70.6 80.2 89.65 101.4 110.8

Les paramètres I sont en assez bon accord avec ceux de Hobgood et Goldstein⁹.

L'attribution des déplacements chimiques aux protons (a) et (b) des *magnésiens des bromo-2 alcènes-1* (Tableau I), présente la même ambiguïté que dans le cas des bromures correspondants⁴. Nous les avons attribués de la même façon. Ce choix respecte, en outre, l'analogie avec les magnésiens des chlorure et bromure de vinyle, pour lesquels $J_{gem} < J_{cis} < J_{trans}$.

Discussion des résultats

a) *Vinylsiques vrais*. Banwell et Sheppard¹⁰, Waugh et Castellano¹¹ ont relié les constantes de couplages vinyliques à l'électronégativité du substituant. Si l'on porte sur le diagramme ΣJ (somme des constantes de couplage) = f (E_n) (électronégativité), les valeurs relatives aux magnésiens des chlorure et bromure de vinyle ($\Sigma J = 48.6$ et $E_n = 1.2$), on observe un bon accord avec les données de la littérature concernant d'autres organométalliques¹²⁻¹⁶. La participation de Mg à la répartition électronique dans le groupe vinyle est intermédiaire entre celles de Li et de Al, ce qui correspond

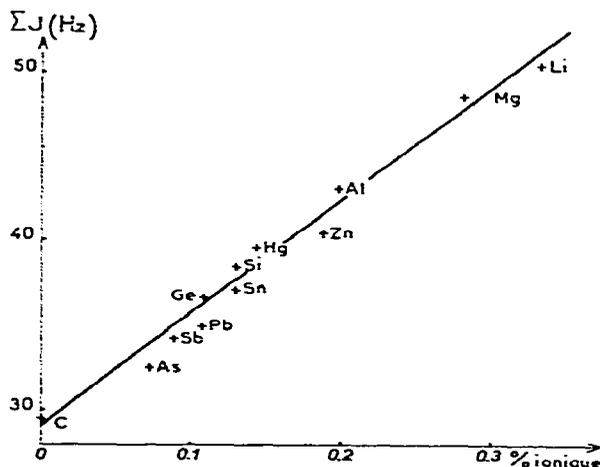


Fig. 2. Relation entre la somme des constantes de couplage vinyliques et le pourcentage ionique des liaisons carbone-métal. (Références bibliographiques pour ΣJ : Li¹⁴, Al¹⁵, Zn¹², Hg¹⁵, Si¹⁶, Sn^{15, 12}, Ge¹³, Pb¹³, Sb¹², As¹²).

aux pourcentages de covalence déterminés dans des liaisons carbone-métal. La Figure 2 illustre ce comportement dans le cas des métaux. Les caractères ioniques ont été calculés selon la méthode de Pauling, mais sur la base des électronégativités de Gordy¹⁷. La correction d'électronégativité de radicaux de Wilmhurst¹⁸, faible en général, n'a pas été effectuée systématiquement. Par ailleurs, l'influence de la solvata-tion est difficile à évaluer.

Nous avons souligné la quasi *identité des paramètres relatifs aux magnésiens de-chlorure et bromure de vinyle*. Ce résultat semble en faveur d'une structure symétrique du magnésien. On a constaté toutefois^{1,19} que le remplacement de Mg ($E_n = 1.2$) par Li ($E_n = 1.0$) modifie peu le spectre du groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$; les électronégativités des radicaux $-\text{MgCl}$, $-\text{MgBr}$ et $-\text{Mg}-\text{CH}=\text{CH}_2$ [calculées à partir de $E_n(\text{Cl}) = 3.1$, $E_n(\text{Br}) = 2.9$ et $E_n(\text{CH}=\text{CH}_2) = 3.05$] étant voisines, on ne doit donc pas attendre une grande différence entre les spectres des structures mixtes et symétrique. Dans ce sens, Summitt¹⁶, indique que, dans une série de silanes $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$, les effets inducteurs des radicaux R sur les spectres $-\text{CH}=\text{CH}_2$ se transmettent mal à travers Si. D'autre part, l'analogie existant entre les spectres de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Li}$ et $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Mg}-$ est moins marquée pour $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{Li}$ (réf. 20) et $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{Mg}-$ (réf. 21).

b) Les spectres des *magnésiens des bromo-2 alcènes-1* montrent que le métal n'a que peu d'influence sur les couplages à longue distance (en valeur absolue) (Tableau 1). $J_{\text{ac,trans}}$ augmente légèrement dans le magnésien, ce qui, contrairement au cas des bromures, conduit à $J_{\text{trans}} > J_{\text{cis}}$. Comme dans les dérivés vinyliques vrais, J_{scm} présente une valeur élevée.

c) Dans le cas du *magnésien du bromo-2 butène-3*, le magnésium modifie peu le couplage $J_{\text{CH}_3-\text{C}-\text{H}}$. Contrairement à $J_{\text{H}-\text{C}-\text{H}}$, cette valeur est plus faible que dans le bromure.

Dans l'ensemble de ces magnésiens, les déplacements chimiques ne sont pas reliés simplement aux effets électroniques des substituants: l'influence directe de l'anisotropie peut être importante dans le cas des protons vinyliques; en outre, la nature du solvant et la concentration du magnésien auraient, sans doute, des répercussions sensibles sur δ comme nous l'avons vu pour les bromures⁴.

3. ABSORPTION INFRAROUGE

Nous avons utilisé un spectrographe Perkin-Elmer 125 dans les conditions suivantes: domaine 1500-1600 cm^{-1} , précision $\pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$, largeur spectrale de la fente 0.5 cm^{-1} ; les intensités ε et A de $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ sont respectivement définies par

$$\varepsilon = (cb)^{-1} \times \ln(I_0/I) \nu_{\text{max}} \text{ et } A = \frac{\pi \varepsilon \Delta \nu_{\frac{1}{2}}}{2}$$

c : concentration en mole/l; b : épaisseur de la cuve en cm; $\ln(I_0/I) \nu_{\text{max}}$: densité optique à la fréquence d'absorption maximum; $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}$: largeur de la bande d'absorption à demi-hauteur. La précision sur les intensités est de 20%; pour les bandes $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ faibles, elle est encore inférieure.

Nous avons rassemblé les données infrarouges dans le tableau 1. Nous indiquons aussi, à titre de comparaison, les valeurs correspondant aux bromures en solution dans le tétrahydrofurane. Les bandes d'absorption sont larges ($\Delta \nu_{\frac{1}{2}} = 14-19 \text{ cm}^{-1}$),

dissymétriques, et présentent, en général, des épaulements. Ces observations sont en accord avec les résultats de Prévost²², relatifs aux modifications subies par $\nu_{C=C}$ du magnésien du bromure d'allyle préparé dans l'éther, lorsque l'on ajoute du tétrahydrofuranne.

Fréquences

La fréquence $\nu_{C=C}$ est fortement abaissée dans le magnésien, par rapport à ν_0 de l'oléfine correspondante. Si l'on appelle $\Delta\nu$ cet abaissement, le rapport $\Delta\nu/\nu_0$ est compris entre 0.055 et 0.060 pour tous les magnésiens étudiés. Cette diminution a été observée dans d'autres composés vinyliques ou allyliques métalliques. Nous constatons d'autre part que le rapport $\Delta\nu/\nu_0$, dans l'ensemble des composés organométalliques étudiés²³⁻²⁶ augmente lorsque l'électronégativité du métal, définie dans l'état de valence normal¹⁷, diminue. Cependant, cet effet est perturbé par le solvant qui abaisse les fréquences $\nu_{C=C}$ lorsque sa basicité croît²²; comme en RMN, il est délicat de faire la part entre le rôle de la solvatation et celui de l'électronégativité du métal.

Intensités

Le Tableau 1 montre que la bande $\nu_{C=C}$ dans les magnésiens a une intensité A faible. Ce résultat est en accord avec ceux de Mironov²⁷, qui, dans la série des dérivés vinyliques vrais (alcènes, silanes, germanes, stannanes), met qualitativement en évidence une diminution de $A_{\nu(C=C)}$ avec l'électronégativité du substituant.

Cependant, cet ordre est inversé en série allylique²⁷; les variations d'intensité ne sont donc pas reliées de façon simple aux propriétés électroniques du métal. Le Tableau 1 fait ressortir l'importance des méthyles substitués sur la double liaison: si l'intensité diminue d'un facteur 5 en série vinylique ou isopropénylique quand on passe du bromure au magnésien, elle tend à croître lorsque la double liaison est substituée en β .

CONCLUSION

Le remplacement du brome par l'atome électropositif de magnésium modifie considérablement les paramètres δ et J (RMN) et $\nu_{(C=C)}$ et $A_{\nu(C=C)}$ (absorption infrarouge).

En RMN, les variations des déplacements chimiques ne sont pas liées de façon simple aux propriétés électroniques des substituants. Par contre, les couplages J des magnésiens vinyliques vrais, sont fonction de l'électronégativité et leur somme ΣJ s'intercale régulièrement entre Li et Al. L'introduction de Mg élève aussi le couplage J_{gem} des composés $CH_2=C(R)-Mg-$; ces valeurs restent toutefois inférieures à celles de $CH_2=CH-Mg-$.

En absorption infrarouge, bien que les abaissements de fréquence $\nu_{C=C}$ soient influencés par la solvatation, les valeurs $\Delta\nu/\nu_0$ dans divers composés métalliques augmentent avec l'électropositivité du métal. Ces variations de fréquences infrarouges suivent donc qualitativement l'ordre des ΣJ (RMN) dans les organométalliques (Fig. 3). D'autre part, le Tableau 1 montre que la nature de l'hétéroatome ne gouverne pas seule les variations de l'intensité $A_{\nu(C=C)}$. La structure du motif vinylique et, en particulier, la possibilité d'effets mésomères, jouent un rôle déterminant.

Du point de vue structural, il faut remarquer l'identité des paramètres δ et J , pour

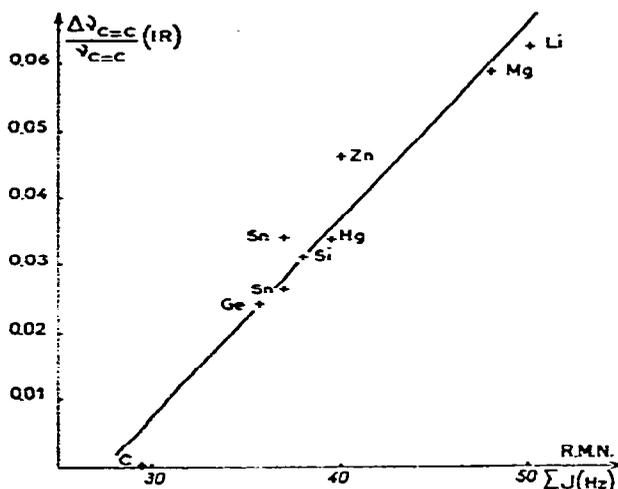


Fig. 3. Relation entre les abaissments de fréquence $\Delta\nu/\nu_0$ de $\nu_{C=C}$ (rapportés au propène) et la somme des constantes de couplage ΣJ . (Références bibliographiques pour $\nu_{C=C}$: Li²⁴, Zn²⁵, Hg²⁵, Sn^{25,23}, Si²³, Ge²⁶).

les magnésiens des chlorure et bromure de vinyle, et la similitude de ces spectres avec celui du vinylithium.

RÉSUMÉ

Nous nous proposons de préciser ici le comportement spectrographique des magnésiens vinyliques aliphatiques, susceptible d'éclairer le problème de leur structure. L'étude des constantes d'écran et de couplage RMN, et des fréquences et intensités d'absorption IR met en évidence les perturbations électroniques provoquées par Mg; elle aide à trancher entre les influences de l'électronégativité du métal, de la substitution du motif vinylique et des facteurs intermoléculaires.

SUMMARY

An investigation has been made of the spectrographic behaviour of aliphatic vinyl-magnesium compounds to give information on their structure. The observation of NMR screening and spin-spin coupling constants, and infrared stretching frequency and intensity points out the electronic contribution of magnesium. It will be seen that metal electronegativity and methyl substitution of the double bond have a sensitive influence on the spectra.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. J. MARTIN ET M. L. MARTIN, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 5099.
- 2 *Colloque International sur les Organométalliques*, Paris 1962; *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 1345.
- 3 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1957) 728.
- 4 G. J. MARTIN ET M. L. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, (1964), sous presse.
- 5 H. GILMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1576.
- 6 E. B. WHIPPLE, W. E. STEWART, G. S. REDDY ET J. H. GOLDSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 2136.
- 7 S. CASTELLANO ET J. S. WAUGH, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 295.

- 8 S. CASTELLANO ET J. S. WAUGH, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1951.
- 9 R. T. HOBGOOD ET J. H. GOLDSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1280.
- 10 C. N. BANWELL ET N. SHEPPARD, *Mol. Phys.*, 3 (1950) 351.
- 11 J. S. WAUGH ET S. CASTELLANO, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 1900.
- 12 W. BRÜGEL, T. H. ANKEL ET F. KRÜCKEBERG, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 1121.
- 13 S. CAWLEY ET S. S. DANYLUK, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1850.
- 14 C. S. JOHNSON, M. A. WEINER, J. S. WAUGH ET D. SEYFERTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1306.
- 15 D. W. MOORE ET J. A. HAPPE, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 224.
- 16 R. SUMMITT, J. J. EISCH, J. T. TRAINOR ET M. T. ROGERS, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2362.
- 17 W. GORDY ET W. J. THOMAS, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 439.
- 18 J. K. WILMHURST, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 1129.
- 19 G. FRAENKEL, D. G. ADAMS ET J. WILLIAMS, *Tetrahedron Letters*, 12 (1963) 767.
- 20 D. SEYFERTH ET L. C. VAUGHAN, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 201.
- 21 G. J. MARTIN ET M. L. MARTIN, travaux inédits.
- 22 M. ANDRAC, F. ET M. GAUDEMAR, B. GROSS, L. ET P. MIGINIAC ET CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 1385.
- 23 F. E. BRINCKMAN ET F. G. A. STONE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 24.
- 24 E. C. JUENGE ET D. SEYFERTH, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1040.
- 25 H. D. KAESZ, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 360.
- 26 R. MATHIS-NOËL, P. MAZEROLLES ET F. MATHIS, *Bull. Soc. Chim. France*, (1961) 1955.
- 27 V. F. MIRONOV, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.*, (English Transl.) (1962) 720.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 380-387