

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES DES ÉLÉMENTS DES COLONNES IVb, Vb ET VIb. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE HÉTÉROATOME-PROTON À LONGUE DISTANCE

MARIE-PAULE SIMONNIN

Laboratoire de Spectrographie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11 Rue P. Curie, Paris (France)
(Reçu le 17 juillet 1965)

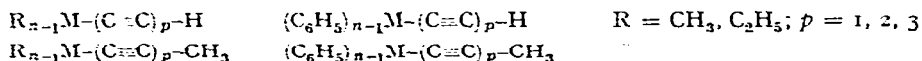
Les spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés organométalliques ont suscité un vif intérêt depuis quelques années.

Divers auteurs ont étudié les déplacements chimiques des protons dans les hydrures métalliques et dans différents dérivés organométalliques portant des groupes méthyle et éthyle. Dans ce dernier type de composés, il semble exister une relation linéaire entre le déplacement chimique interne et l'électronégativité de l'hétéroatome¹⁻⁵.

De plus, divers hétéroatomes possédant un spin $\frac{1}{2}$, ces composés permettent d'observer les couplages spin-spin entre hétéroatomes et protons. Ce type de couplage a été étudié dans de nombreux dérivés organométalliques saturés⁶⁻¹² et dans quelques dérivés vinyliques, en particulier ceux du phosphore¹³, du thallium¹⁴, du mercure¹⁵⁻¹⁶ du silicium, de l'étain et du plomb¹⁷.

Quelques résultats concernant les composés acétyléniques possédant un hétéroatome situé en α de la triple liaison ont été publiés, en particulier le déplacement chimique du proton acétylénique dans les dérivés éthylnylés du mercure¹⁶, du silicium¹⁸ de l'azote¹⁹, du phosphore²⁰⁻²¹, de l'oxygène²⁰, du soufre²² et du fluor*²³⁻²⁴.

Nous avons étudié les spectres RMN de dérivés acétyléniques contenant un hétéroatome situé en α de la triple liaison, c'est à dire de composés des types:



M désigne un élément de valence n , appartenant aux colonnes IVb, Vb et VIb de la classification périodique.

* Le fluoroacétylène a été étudié à 40 MHz par Middleton et Sharkey²³. Ces auteurs indiquent que la résonance du proton acétylénique apparaît à 157 Hz à champ plus élevé que l'eau. Ceci correspond à un déplacement de -1.27 ppm par rapport au TMS, cette valeur n'étant probablement qu'un ordre de grandeur, car elle ne tient pas compte de la correction de susceptibilité magnétique. Ces auteurs indiquent $J_{F-H} = 21$ Hz.

Une étude récente²⁴ du fluoroacétylène, en solution à 50% dans le trichlorofluorométhane, conduit à des résultats assez différents:

spectre 1H (réf. TMS interne) $\delta = -1.57$ ppm
spectre ^{19}F (réf. CCl_3F) $\delta = +208.6$ ppm ($J_{F-H} = 15.0$ Hz)

Les préparations de ces produits ont été décrites récemment*.²⁵⁻³³

Les spectres de résonance protonique ont été enregistrés à 60 MHz, avec un appareil Varian A. 60. Etant donné l'existence d'associations intermoléculaires dans les composés acétyléniques, nous avons utilisé un solvant inerte, le tétrachlorure de carbone, et déterminé les déplacements chimiques à dilution infinie dans ce solvant, par rapport au tétraméthylsilane, utilisé comme référence interne. Dans le cas de composés insolubles dans le tétrachlorure de carbone, nous avons employé le deutérochloroforme.

Les constantes de couplage hétéroatome-proton J_{M-H} ont été mesurées sur les liquides purs, dans le cas d'échantillons liquides; dans tout les cas elles ont été mesurées sur des solutions de différentes concentrations dans le tétrachlorure de carbone (ou le deutérochloroforme). Nous n'avons pas observé de variation appréciable de ces couplages avec la dilution.

Le Tableau 1 reproduit les résultats expérimentaux correspondants aux dérivés acétyléniques vrais. Ceux relatifs aux dérivés acétyléniques méthylés sont rassemblés dans le Tableau 2.

Déplacement chimique du proton acétylénique dans les dérivés éthylnylés

Les déplacements chimiques du proton acétylénique observés dans les dérivés éthylnylés ne dépendent pas seulement de la nature de l'hétéroatome, mais également de la nature du radical lié à cet hétéroatome. En particulier, la substitution d'un radical aliphatique par un radical aromatique déplace la résonance du proton acétylénique vers les champs faibles. La variation observée dépend de l'hétéroatome considéré, et est comprise entre 0.4 et 0.6 ppm pour les cas mentionnés ici.

Dans le cas d'un radical aliphatique, par contre, l'allongement de la chaîne hydrocarbonée ne semble avoir qu'une faible influence sur ce déplacement, comme le montrent les exemples suivants:

$H_2Si-C\equiv CH^{18}$	$\delta = 2.19$
$(CH_3)_3Si-C\equiv CH^{19}$	$\delta = 2.11$
$(C_2H_5)_2P-C\equiv CH$	$\delta = 2.63$ (solvant CCl_4)
$(n-C_4H_9)_2P-C\equiv CH^{20}$	$\delta = 2.64$ (solvant CCl_4)
$(C_2H_5)_2P-C\equiv CH^{21}$	$\delta = 2.70$ (solvant $Cl_2C=CCl_2$)
$(n-C_4H_9)_2P-C\equiv CH^{21}$	$\delta = 2.65$ (solvant $Cl_2C=CCl_2$)

Le radical aromatique $(C_6H_5)_{n-1}M-$ se comporte donc comme s'il était plus électronégatif que le radical aliphatique $R_{n-1}M-$.

Pendant, ces deux séries de composés ne présentent pas d'interversion: les déplacements chimiques décroissent dans l'ordre: S, P, N, Si, C, O (Fig. 1), ordre différent de celui que l'on peut attendre de l'électronégativité des groupes substituants.

Ces résultats montrent clairement que les effets inducteurs ne sont pas seuls en cause.

En effet, un raisonnement basé sur les seuls effets inducteurs montre que, si l'hétéroatome est électronégatif, l'effet $-I$ a tendance à diminuer la densité électronique autour du proton acétylénique, ce qui devrait déplacer la résonance de ce proton

* Ces produits ont été étudiés en collaboration avec le laboratoire de recherches de chimie organique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (PAUL CADIOT, Professeur).

La diphenyléthynyl-amine nous a été obligeamment fournie par Mademoiselle FICINI (Paris), et le triéthyl-éthynyl-germanium par Mr. MAZEROLLES (Toulouse).

TABIEAU I

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX CORRESPONDANTS AUX DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES VRAIS

M	$R_{W-1}M-C\equiv CH$	δ (± 0.02 ppm)	J_{M-H} (± 0.3 Hz)	$(C_2H_6)_{W-1}M-C\equiv CH$	δ (± 0.02 ppm)	J_{M-H} (± 0.2 Hz)	$(C_2H_6)_{W-1}M-C\equiv C-C\equiv CH$	δ (± 0.02 ppm)	J_{M-H} (± 0.1 Hz)
R									
O	C_2H_5	1.33 (réf. 20)		1.92					
		1.31 (réf. 22)		1.95 (réf. 22)					
S	C_2H_5	2.64 (réf. 20)		3.13					
		2.76 (réf. 22)		3.35 (réf. 22)					
N	C_2H_5	2.15 (réf. 19)		2.71					
				2.7 (réf. 19)					
P	C_2H_5	2.63	< 0.5	3.10		< 0.5		2.30	1.03
	C_4H_9	2.61 (réf. 20)							
P→O									
As				3.33		9.7		2.12	
				2.82					
As ^t -CH ₃				4.50 ^{a,b}					
C	CH ₃	1.87 (réf. 32)		2.54					
	CH ₃	2.11 (réf. 18)		2.66		4.3		2.02	
Ge	C_2H_5	2.10		2.51				1.90	5.7
				2.32					
Sn									
				2.16		32.3		1.79 _b	4.6
Pb									

^a Insoluble dans CCl₄ en solution dans CDCl₃. ^b [(C₆H₅)₂As^t(CH₃)-C≡CH][p-CH₃-C₆H₄-SO₃⁻]: As^t-CH₃ δ = 2.99 ppm; ⁻O₃S-C₆H₄-CH₃-p δ = 2.30 ppm. ^c J_{117Sn-H}. ^d J_{108Sn-H}.

vers les champs faibles. Inversement, si l'hétéroatome est électropositif, l'effet $+I$ devrait déplacer cette résonance vers les champs forts.

Dans les dérivés acétyléniques du fluor, de l'oxygène et de l'azote, la résonance du proton acétylénique apparaît vers les champs forts, car l'effet mésomère $+M$ de ces éléments est très intense. Ce phénomène, observé par Drenth et Loewenstein dans le cas de l'éthoxyacétylène²⁹, est confirmé par les mesures de moment dipolaire des éthers et thioéthers acétyléniques³³.

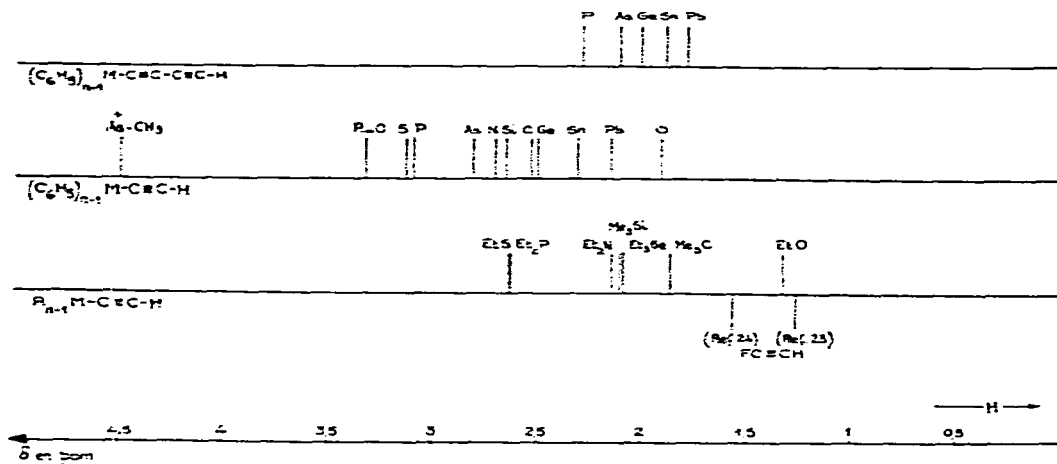


Fig. 1. Déplacement chimique du proton acétylénique dans les dérivés $R_{n-1}M-C\equiv C-H$ et $(C_6H_5)_{n-1}M-(C\equiv C)_2-H$.

Pour les éléments de la première période, possédant un ou plusieurs doublets libres, l'effet mésomère $+M$ est donc le phénomène dominant.

Ces résultats sont en accord avec les propriétés chimiques de ces composés, et en particulier avec le sens des additions observées par Arens³⁴ et Viehe³⁵.

Parmi les autres éléments, il semble que les variations de déplacement chimique observées dépendent surtout des effets inducteurs. Un exemple particulièrement net est fourni par le sel d'arsonium quaternaire dans lequel la présence d'une charge positive entière sur l'arsenic fait apparaître la résonance du proton acétylénique à δ 4,50 ppm, donc dans un domaine proche de la région vinylique. Cette valeur met en évidence l'effet $-I$ intense de l'ion arsonium.

Les déplacements chimiques déterminés dans les dérivés éthylnylés des éléments de la colonne IVb montrent que, en série aromatique, la constante d'écran globale augmente dans l'ordre Si, C, Ge, Sn, Pb, et présente donc une interversion du silicium et du carbone. En série aliphatique, le triméthyl-éthynyl-silicium et le triéthyl-éthynyl-germanium apparaissent à champ plus faible que le *tert*-butyl-acétylène.

Les interversions observées posent une nouvelle fois le problème de l'existence d'une liaison p_z-d_x dans les dérivés des hétéroatomes de la colonne IVb, liaison qui se ferait ici entre l'orbitale d vacante de ces éléments et les électrons π de la triple liaison.

L'existence d'une telle liaison a été invoquée par différents auteurs pour rendre compte des anomalies observées dans les dérivés organiques du silicium³⁶⁻⁴¹.

Le déplacement chimique du proton acétylénique doit être très sensible à une

éventuelle liaison p_x-d_z entre l'élément considéré et une triple liaison carbone-carbone: celle-ci se traduirait en effet par une diminution de la densité en électrons π autour de la triple liaison, ce qui devrait avoir pour corrolaire une diminution de l'anisotropie magnétique de cette dernière. Ces deux effets joueraient donc dans le même sens sur la résonance du proton acétylénique et entraîneraient un déplacement vers les champs faibles, tandis que l'effet inducteur $+I$ dû au métal aurait tendance à déplacer cette résonance vers les champs forts.

Comme l'ont fait remarquer récemment Ebsworth et Frankiss⁴², il est difficile d'avoir une certitude de l'existence de ce phénomène, tant que ne sont pas connues les raisons pour lesquelles les protons de SiH_4 résonnent à champ plus faible que ceux de CH_4 .

Selon ces auteurs⁴³, les déplacements chimiques des protons ont des valeurs voisines dans SiH_4 et GeH_4 , ces valeurs étant supérieures d'environ 3 ppm à celle observée pour CH_4 . Or, dans le triphényl-éthynyl-germanium la résonance du proton acétylénique apparaît à un champ plus fort que dans le triphényl-1,1,1 propyne. Il semble donc peu probable que les effets d'anisotropie magnétique suffisent à expliquer les interversions observées.

Déplacement chimique du proton acétylénique dans les dérivés diacétyléniques

Dans tous les cas étudiés, la présence de deux triples liaisons conjuguées déplace la résonance du proton acétylénique vers les champs forts. Cet effet peut être attribué, d'une part à l'augmentation de la distance hétéroatome-proton, d'autre part à la forte anisotropie des systèmes polyacétyléniques conjugués⁴⁴.

Déplacement chimique des protons du groupe méthyle situé en α de la triple liaison dans les dérivés propynylés

Les phénomènes observés dans la série des composés propynylés (Fig. 2) sont qualitativement analogues aux précédents, mais beaucoup moins prononcés.

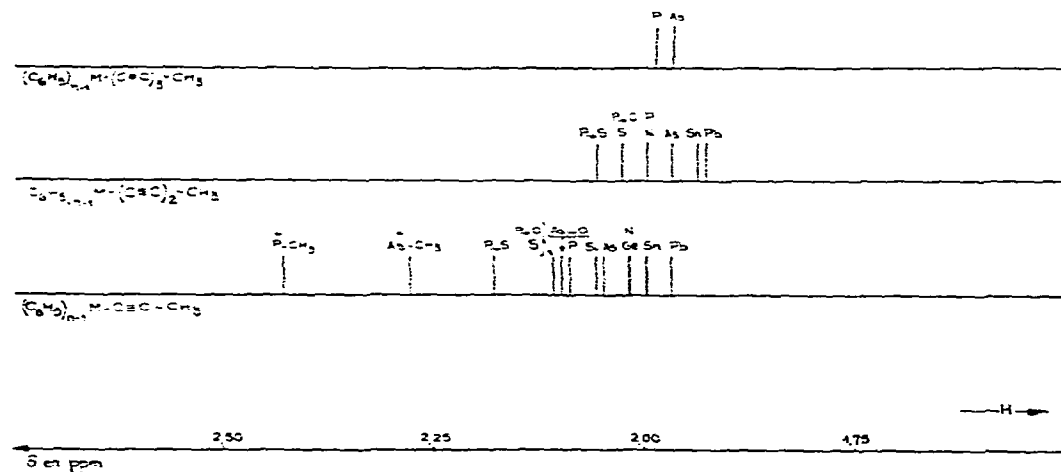


Fig. 2. Déplacement chimique des protons du groupe méthyle situé en α de la triple liaison dans les dérivés $(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{M}-(\text{C}\equiv\text{C})_p-\text{CH}_3$.

La Fig. 3 reproduit un diagramme représentant le déplacement chimique des protons du groupe méthyle situé en α de la triple liaison, dans les dérivés propynylés

TABLEAU 2

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX CORRESPONDANTS AUX DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES MÉTHYLÉS

M	$R_{n-1}M-C\equiv C-CH_3$			$(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-CH_3$	
	R	$\delta (\pm 0.02 \text{ ppm})$	$J_{M-H} (\pm 0.1 \text{ Hz})$	$\delta (\pm 0.02 \text{ ppm})$	$J_{M-H} (\pm 0.1 \text{ Hz})$
S				2.11	—
N				2.02	—
P	C_2H_5	1.93	0.9 ₂	2.09	1.7
P→O	C_2H_5	2.02 ^a	3.5	2.11	3.8
P→S				2.18	4.1
P ⁺ -CH ₃				2.43 ^{a, b}	4.6
As				2.05	—
As→O				2.10 ^a	—
As ⁺ -CH ₃				2.28 ^{a, c}	—
As ⁺ -C ₂ H ₅					
Si	CH_3	1.83 ₅		2.06	—
Ge	C_2H_5	1.85	—	2.02	—
Sn	CH_3	1.81	12.3	2.00	12.7
Pb	C_2H_5	1.83 ^f	8.4	1.97	12.6

^a Insoluble dans CCl_4 , en solution dans $CDCl_3$. ^b $[(C_6H_5)_2P^+(CH_3)-C\equiv C-CH_3]I^-$: $P^+(CH_3)$ $\delta = 3.04 \text{ ppm}$; $J_{P-H} = 1.4 \text{ Hz}$. ^c $[(C_6H_5)_2As^+(CH_3)-C\equiv C-CH_3]p-CH_2-C_6H_4-SO_3^-$: $As^+(CH_3)$ $\delta = 2.95 \text{ ppm}$. ^d $[(C_2H_5)_2As^+(CH_3)-C\equiv C-CH_3]I^-$: $As^+(CH_3)$ $\delta = 2.54 \text{ ppm}$. ^e $[(C_2H_5)_2As^+-C\equiv C-C\equiv C-CH_3]Br^-$. ^f En solution dans CCl_4 , concentration $\sim 25\%$.

$(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-CH_3$, en fonction de celui du proton acétylénique observé dans le dérivé éthynylé correspondant, $(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv CH$. On constate que, aux erreurs expérimentales près, estimées à $\pm 0.02 \text{ ppm}$, les points expérimentaux se placent sur une droite d'équation:

$$\delta_{\equiv C-CH_3} = 0.128 \delta_{\equiv CH} + 1.70_4$$

La faible valeur de la pente de cette droite correspond au domaine réduit de variation observé dans les dérivés propynylés, dû à la présence d'une liaison σ supplémentaire.

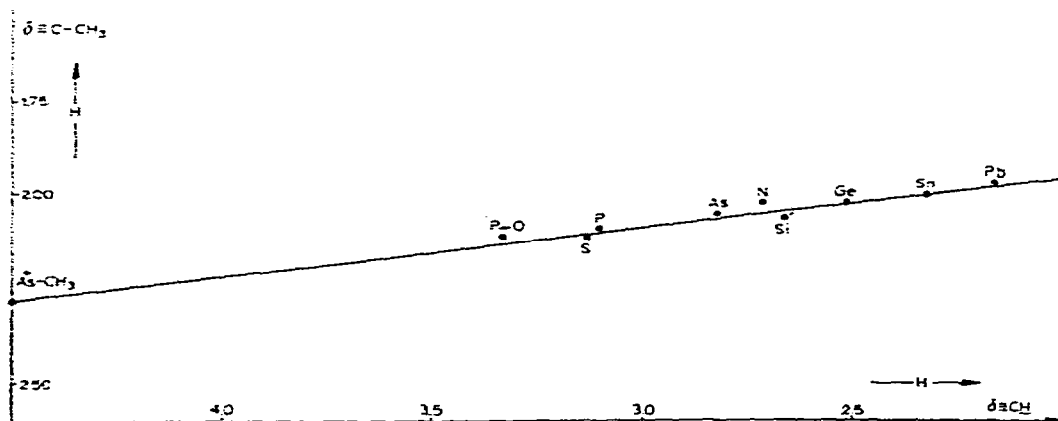


Fig. 3. Déplacement chimique des protons du groupe méthyle situé en α de la triple liaison dans les dérivés propynylés $(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-CH_3$, en fonction du déplacement chimique du proton acétylénique dans les dérivés éthynylés correspondants $(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-H$.

${}_{n-1}M-(C\equiv C)_2-CH_3$		$(C_6H_5)_{n-1}M-(C\equiv C)_2-CH_3$		$(C_6H_5)_{n-1}M-(C\equiv C)_3-CH_3$	
$\delta (\pm 0.02 \text{ ppm})$		$\delta (\pm 0.02 \text{ ppm})$	$J_{M-H} (\pm 0.1 \text{ Hz})$	$\delta (\pm 0.02 \text{ ppm})$	$J_{M-H} (\pm 0.1 \text{ Hz})$
2H_5	1.97 ₃	2.03	—	1.99	0.7
		2.00	—		
		2.00	1.3		
		2.03	1.6 ₅		
		2.06	1.8		
2H_5	1.96	1.97	—	1.97	—
${}^2H_5, I^-$	2.08 ^{a,d}				
${}^2H_5, Br^-$	2.14 ^{a,e}				
		1.94	5.2		
		1.93	4.6		

Dans les phosphines propynylées, la résonance des protons du groupe méthyle se déplace vers les champs faibles le long de la série: P P→O P→S P⁺-CH₃.

Une étude récente des phosphines saturées⁴⁵ conduit à un résultat qualitativement analogue dans le cas de la triéthylphosphine et de ses dérivés: ce parallélisme de comportement entre phosphines saturées et acétyléniques élimine l'intervention d'un effet $-M$ du phosphore. La diminution de la constante d'écran, observée dans les phosphines propynylées est donc due principalement à une augmentation d'électro-négativité en allant de P à P⁺-CH₃.

La quaternarisation des dérivés propynylés du phosphore et de l'arsenic entraîne un important déplacement vers les champs faibles, en raison de l'effet $-I$ intense du cation central. Cet effet semble plus important pour les sels de phosphonium que pour ceux d'arsonium. La nature de l'anion a probablement une certaine influence, car ces composés ioniques, en solution dans le deutérochloroforme, existent vraisemblablement sous forme de paires d'ions.

Déplacement chimique des protons du groupe méthyle dans les dérivés diacétyléniques méthylés

Les variations observées dans les composés diacétyléniques méthylés sont faibles, et montrent que l'intensité des effets électroniques diminue rapidement avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée, malgré la présence de quatre atomes de carbone d'hybridation sp .

La diminution de ces effets avec la longueur de la chaîne aliphatique est mise en évidence en comparant les dérivés du phosphore et du plomb dans une même série. Les variations de déplacement chimique $\Delta\delta$ ainsi obtenues, sont reproduites ci-dessous:

Formule	δ		$\Delta\delta$
	$M = P$	$M = Pb$	
$(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv CH$	3.10	2.16	0.94
$(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-C\equiv CH$	2.30	1.79 ₅	0.50
$(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-CH_3$	2.09	1.97	0.12
$(C_6H_5)_{n-1}M-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$	2.00	1.93	0.07

La grandeur de ces variations $\Delta\delta$ montre que l'influence des effets électroniques se transmet facilement à travers les systèmes diacétyléniques, alors qu'elle est fortement diminuée par la présence d'un carbone sp^3 dans les dérivés propynylés.

Ces effets deviennent faibles mais sont encore perceptibles dans les dérivés diacétyléniques méthylés, où hétéroatome et protons sont séparés par six liaisons.

Couplage hétéroatome-proton à travers le système acétylénique

La multiplicité de la bande de résonance du proton acétylénique, ou des protons du groupe méthyle situé en α de la triple liaison, dépend du spin de l'hétéroatome étudié.

Si celui-ci ne possède pas d'isotopes de spin $\frac{1}{2}$, la bande de résonance est généralement un pic unique: ce cas correspond à de nombreux hétéroatomes: O, S, Ge, As, N...

Si l'hétéroatome est constitué par un seul isotope de spin $\frac{1}{2}$, comme dans le cas du phosphore (^{31}P , abondance 100 %) il s'établit un couplage hétéroatome-proton à travers le système acétylénique, et la bande de résonance est un doublet 1:1.

Si l'hétéroatome est constitué par un mélange d'isotopes, dont un ou plusieurs ont un spin $\frac{1}{2}$, la bande de résonance est entourée symétriquement de deux bandes satellites, dues au couplage des protons avec chaque isotope de spin $\frac{1}{2}$. L'intensité des satellites est proportionnelle à l'abondance naturelle de l'isotope correspondant. Ce cas est illustré par quelques éléments de la colonne IVb:

^{29}Si	abondance 4.7 %
^{117}Sn	7.67 %
^{119}Sn	8.68 %
^{207}Pb	21.11 %

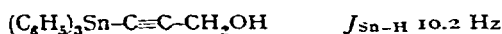
Dans le spectre du triphényl-éthynyl-étain, la bande de résonance du proton acétylénique est entourée par quatre satellites, correspondant aux deux couplages $^{117}Sn-H$ et $^{119}Sn-H$. Lorsque étain et proton sont séparés par plus de trois liaisons, comme dans les dérivés propynyliques ou diacétyléniques, les couplages $^{117}Sn-H$ et $^{119}Sn-H$ sont trop voisins pour être distingués, et on n'observe plus que deux satellites.

Les constantes de couplage hétéroatome-proton mesurées dans les dérivés acétyléniques vrais, sont reproduites dans le Tableau 1. Celles correspondant aux dérivés méthylés sont groupées dans le Tableau 2.

Les résultats obtenus pour les dérivés acétyléniques du plomb et de l'étain sont analogues: le couplage hétéroatome-proton à travers une triple liaison est grand;

la présence d'une deuxième triple liaison le diminue considérablement. De même, dans les dérivés acétyléniques méthylés, ce couplage diminue fortement par l'introduction d'une deuxième triple liaison. Le couplage silicium-proton observé dans le triphényl-éthynyl-silicium est beaucoup plus petit, et nous n'avons pas pu mettre en évidence les satellites dans le spectre du triphényl-propynyl-silicium: les valeurs obtenues pour les homologues du plomb et de l'étain suggèrent que ce couplage doit être inférieur à 2 Hz, donc les satellites sont difficilement observables.

La substitution d'un hydrogène du triphényl-propynyl-étain par un groupe hydroxyle diminue sensiblement le couplage étain-proton:



Cet effet est à rapprocher des résultats obtenus pour les couplages proton-proton dans les dérivés propargyliques⁴⁶ et vinyliques⁴⁷: la présence d'un groupe électronégatif diminue le couplage à travers un système insaturé.

Dans les éthynyl-phosphines, le couplage phosphore-proton est particulièrement faible: c'est ainsi qu'il n'est que de 0.3 Hz dans la triéthynyl-phosphine²¹, et qu'il n'est pas observable, donc inférieur à 0.5 Hz dans la diéthyl-éthynyl-phosphine et la diphenyl-éthynyl-phosphine, (solution dans le tétrachlorure de carbone). Il en est de même dans la série des dialkyl-éthynyl-phosphines³¹, $\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ (R = Et, iso-Pr, n-Bu, *tert*-Bu; solution dans le tétrachloréthylène).

Par contre l'oxyde de diphenyl-éthynyl-phosphine présente la plus grande constante de couplage observée dans cette série: $J_{\text{P}-\text{H}} 9.7$ Hz. S'il s'agit d'un effet d'électronégativité ce couplage devrait être encore plus important dans les sels de phosphonium correspondants.

De même, dans la diphenyl-butadiynyl-phosphine, le couplage est nettement visible: $J_{\text{P}-\text{H}} 1.45$ Hz.

Dans les phosphines acétyléniques, le couplage phosphore-proton à travers deux triples liaisons $J_{\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}}$ est donc plus grand, en valeur absolue, que le couplage à travers une triple liaison $J_{\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}}$.

Cette anomalie pose le problème du signe des constantes de couplage phosphore-proton, à travers les systèmes acétyléniques. Pour la triéthyl-phosphine, le couplage en β est plus grand que le couplage en α , mais ces deux constantes sont de signe opposé⁵⁻⁷: $J_{\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{H}} \pm 13.7$ Hz; $J_{\text{P}-\text{C}-\text{H}} \mp 0.5$ Hz. Par contre, dans la trivinyl-phosphine, les trois couplages phosphore-proton J_{gem} , J_{cis} , J_{trans} sont de même signe¹³.

Dans les dérivés des phosphines propynylées, les constantes de couplage phosphore-proton augmentent le long de la série: P, P \rightarrow O; P \rightarrow S, P \rightarrow -CH₃: cette augmentation est parallèle au déplacement vers les champs faibles, observé pour la résonance du groupe méthyle. Ici encore, les résultats sont analogues à ceux observés pour la triéthyl-phosphine et ses dérivés⁴⁵.

Dans ce type de composés, le couplage phosphore-proton diminue régulièrement avec le nombre de triples liaisons. Il est remarquable de constater que, dans le composé triacétylénique, où phosphore et protons sont séparés par huit liaisons, ce couplage est encore de 0.7 Hz. Ce résultat met en évidence la facilité de transmission des couplages à travers les systèmes de triples liaisons conjuguées.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte des couplages entre protons et hétéroatomes de spin $\frac{1}{2}$.

Dans les molécules symétriques et les cations de type MH_4 et $M(CH_3)_4$, on a observé récemment une augmentation des couplages J_{M-H} et J_{M-C-H} avec le numéro atomique Z de l'élément M^{49-53} . Dreeskamp⁴⁹⁻⁵⁰ a obtenu une relation linéaire entre $\log J_{\alpha}^i(\mu_H \cdot \mu_M)$ et $\log Z_M$. La corrélation reportée par Wells et Reeves⁵¹⁻⁵³ est de la forme $[J/(\gamma_H \cdot \gamma_M)]^{1/2} = aZ_M + b$.

Selon ces auteurs, ces résultats permettent de conclure que le mécanisme dominant le couplage hétéroatome-proton est le terme de contact de Fermi.

Cawley et Daniluk⁵⁴ ont observé des résultats qualitativement analogues dans les dérivés vinyliques symétriques $M(CH=CH_2)_n$.

Dans les dérivés acétyléniques des éléments de la colonne IVb, les couplages hétéroatome-proton augmentent également avec le numéro atomique de l'élément considéré. Cependant, pour les dérivés acétyléniques étudiés au cours de ce travail, plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur les couplages. D'une part ces dérivés ne sont pas symétriques; l'atome central portant des substituants différents, il peut y avoir une réhybridation des orbitales de l'atome central, comme l'ont suggéré certains auteurs^{5, 3, 55}. D'autre part les hétéroatomes de la colonne IVb possédant une orbitale d vacante, peuvent donner des liaisons p_z-d_z avec les électrons π de la triple liaison, comme nous l'avons signalé au début de ce travail.

Malgré la complexité de ces problèmes, il semble que l'augmentation des couplages avec le numéro atomique de l'hétéroatome, observé dans les dérivés acétyléniques, indique que, du moins qualitativement, la contribution du terme de contact de Fermi reste importante dans les couplages à longue distance entre hétéroatome et proton, à travers le système acétylénique.

RÉSUMÉ

Les déplacements chimiques du proton acétylénique et des protons du groupe méthyle situé en α de la triple liaison, dans les dérivés mono- et polyacétyléniques des éléments des colonnes IVb, Vb et VIb, ont été déterminés à 60 MHz en solution infiniment diluée dans le tétrachlorure de carbone ou le deutérochloroforme.

Les couplages hétéroatome-proton à travers le système acétylénique ont été observés dans les dérivés du phosphore, du silicium, de l'étain et du plomb.

Les résultats sont discutés en fonction des effets électroniques.

SUMMARY

The chemical shifts of acetylenic proton and of methyl protons attached to a triple bond in mono- and poly-acetylenic derivatives of groups IVb, Vb and VIb elements, have been carried out at 60 MHz, in carbon tetrachloride or deuteriochloroform at infinite dilution.

The heteroatom-proton coupling through the acetylenic system has been observed for phosphorus, silicon, tin and lead derivatives.

The results are discussed on the basis of electronic effects.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1899.
- 2 B. P. DAILEY ET J. N. SHOOLERY, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 3 J. R. CAVANAUGH ET B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1099.
- 4 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 5 P. T. NARASIMHAN ET M. T. ROGERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983; *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1049.
- 6 J. R. HOLMES ET H. D. KAESZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3903.
- 7 G. KLOSE, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 8 (1961) 220; 9 (1962) 262.
- 8 G. P. VAN DER KELEN, *Nature*, 193 (1962) 1069.
- 9 G. W. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2031.
- 10 J. V. HATTON, W. G. SCHNEIDER ET W. SIEBRAND, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1330.
- 11 J. V. HATTON, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 933.
- 12 R. E. DESSY, T. J. FLAUTT, H. H. JAFFEE ET G. F. REYNOLDS, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1422.
- 13 W. A. ANDERSON, R. FREEMAN ET C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1518.
- 14 J. P. MAHER ET D. F. EVANS, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 176.
- 15 D. W. MOORE ET J. A. HAPPE, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 224.
- 16 P. R. WELLS ET W. KITCHING, *Australian J. Chem.*, 17 (1964) 1204.
- 17 S. CAWLEY ET S. S. DANYLUK, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1240.
- 18 E. A. V. EBSWORTH ET S. G. FRANKISS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 661.
- 19 J. FICINI ET C. BARBARA, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 871.
- 20 W. DRENTH ET A. LOEWENSTEIN, *Rec. Trav. Chim.*, 81 (1962) 635.
- 21 W. VOSKUIL ET J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim.*, 83 (1964) 1301.
- 22 G. MACCAGNAGNI, F. TADDEI ET C. ZAULI, *Bol. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 21 (1963) 141.
- 23 W. J. MIDDLETON ET W. H. SHARKEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 803.
- 24 J. F. OTH, communication privée.
- 25 G. POURCELOT, *Compt. Rend.*, 260 (1965) 2847.
- 26 J. L. DUMONT, résultats non publiés.
- 27 C. CHARRIER, Thèse, Paris (27-4-1964); C. CHARRIER, M. P. SIMONNIN, W. CHODKIEWICZ ET P. CADIOT, *Compt. Rend.*, 258 (1964) 1537.
- 28 J. BENAÏM, résultats non publiés.
- 29 J. C. MASSON, Thèse, Paris (27-4-1964), et résultats non publiés; J. C. MASSON, M. LE QUAN, W. CHODKIEWICZ ET P. CADIOT, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 1111.
- 30 M. LE QUAN ET P. CADIOT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 35.
- 31 W. VOSKUIL, communication privée.
- 32 P. JOUVE, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 1497.
- 33 W. DRENTH, G. L. HEKKERT ET B. G. ZWANENBURG, *Rec. Trav. Chim.*, 79 (1960) 1056; 81 (1962) 313.
- 34 J. F. ARENS, *Advan. Org. Chem.*, 2 (1960) 126.
- 35 H. G. VIEHE, R. FUKS ET M. REINSTEIN, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 3 (1964) 581.
- 36 R. T. HOBGOOD, J. H. GOLDSTEIN ET G. S. REDDY, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 2038.
- 37 R. SUMMITT, J. J. EISCH, J. TRAINOR ET M. T. ROGERS, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2362.
- 38 E. A. V. EBSWORTH ET J. J. TURNER, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2628.
- 39 E. A. V. EBSWORTH ET J. J. TURNER, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 805.
- 40 H. SCHMIDBAUR, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
- 41 H. SCHMIDBAUR ET I. RUDISCH, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
- 42 E. A. V. EBSWORTH ET S. G. FRANKISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3316.
- 43 E. A. V. EBSWORTH, S. G. FRANKISS ET A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Spectry.*, 12 (1964) 299.
- 44 P. JOUVE ET M. P. SIMONNIN, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 121.
- 45 J. B. HENDRICKSON, M. L. MADDON, J. J. SIMS ET H. D. KAESZ, *Tetrahedron*, 20 (1964) 449.
- 46 M. P. SIMONNIN, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 1075.
- 47 T. SCHAEFER, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 1.
- 48 M. P. SIMONNIN, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 1703.
- 49 H. DREESKAMP, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 38 (1963) 121.
- 50 H. DREESKAMP, *Z. Naturforsch.*, 19a (1964) 139.
- 51 L. W. REEVES ET E. J. WELLS, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2698.
- 52 E. J. WELLS ET L. W. REEVES, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 2036.
- 53 L. W. REEVES, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 2128.
- 54 S. CAWLEY ET S. S. DANYLUK, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1240.
- 55 H. A. BENT, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.