

EFFET DE SOLVANTS SUR LES CONSTANTES DE COUPLAGE
ENTRE PROTONS ETHYLENIQUES VICINAUX^{*}

Pierre Laszlo

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,
Gif-sur-Yvette (Seine et Oise), France

et H. J. T. Bos

Organisch Chemisch Laboratorium der Rijkuniversiteit,
Utrecht, Pays-Bas

(Received 13 March 1965)

Il est généralement postulé que les constantes de couplage vicinales 3J ne dépendent que de facteurs intra-moléculaires ; pour un fragment $H^1-C^1-C^2-H^2(R)$, il est bien connu qu'elles sont reliées à l'électronégativité du substituant R (1,2), à la longueur de la liaison C^1-C^2 (3), aux valeurs des angles $H^1-C^1-C^2$ et $C^1-C^2-H^2$ (4), ainsi qu'à l'angle dièdre $\phi = H^1C^1C^2, C^1C^2H^2$ (5).

La représentation de la fonction $J(\phi)$, qui ne semble pas biunivoque, par une courbe en $\cos^2 \phi$ est assurément une approximation insuffisante (6). Enfin, il n'est pas certain que ces différents paramètres, dont la théorie peut rendre compte (7), doivent être considérés comme des contributions indépendantes et additives (8). Il était donc généralement admis, sinon expérimentalement vérifié (9), que, si tous les paramètres que nous venons de mentionner étaient maintenus constants, aucune variation des 3J avec la nature du solvant, ou avec la concentration dans ce dernier, ne devrait être observée.

* Troisième Mémoire d'une série sur les constantes de couplage ; deuxième mémoire : P. Laszlo et J. I. Musher, Bull. Soc. Chim. Fr., 2558 (1964).

Quatrième Mémoire d'une série sur les effets de solvants ; troisième mémoire . P. Laszlo, Bull. Soc. Chim. Fr., 2658 (1964).

Nous rapportons ici ce que nous croyons être le premier exemple d'un comportement différent. Le Tableau I récapitule les variations observées pour la constante de couplage 3J cis-oléfinique de la molécule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$, dans divers solvants et à diverses concentrations. La lecture de ces valeurs sur les spectres est immédiate, puisqu'on a affaire à une interaction du type AB, où les intervalles des raies 1 et 2, 3 et 4, sont rigoureusement égaux à J_{AB} , par ailleurs, le rapport $J_{AB}/\nu_{1/2}$ ($\nu_{1/2}$ = largeur des raies à mi-hauteur) était suffisamment grand (≈ 5) pour que l'erreur de lecture, due à la proximité de courbes d'absorption qui se superposent partiellement (10), soit négligeable.

Tableau I

Constantes de couplage ($\pm 0,1 \text{ Hz}^a$)

solvant ^b concn.	C_6H_{12}	CCl_4	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
50,0 % v/v	6,0	5,9	5,6	5,2	5,1
25,0 % v/v	6,1	6,0	5,6 ⁵	5,0	4,7
10,0 % v/v	6,3	6,1	5,7	5,0	4,5 ⁵
5,0 % v/v	6,3	6,1 ⁵	5,6 ⁵	4,9	4,2 ⁵

- a. Ces valeurs, ainsi que celles des déplacements chimiques du Tableau II, ont été mesurés avec un spectromètre Varian A-60 sur l'échelle 100 Hz, auparavant calibrée par la méthode de Jungnickel (11).
- b. Pour le liquide pur $^3J = 5,8 \text{ Hz}$; pour un mélange isomère cis:isomère trans: CCl_4 , dans les proportions relatives 1:19:20, $^3J = 4,2 \text{ Hz}$.

A l'inspection de ce Tableau I, il est patent que :

- 1° - Ces variations, importantes en valeur absolue, sont très grandes en valeur relative, puisqu'elles peuvent représenter 30% de la grandeur du couplage.
- 2° - La nature du solvant, comme la concentration dans celui-ci, modifie le phénomène, sur l'origine duquel il nous semble encore prématuré de nous prononcer.
- 3° - Il semble y avoir une corrélation inverse entre les variations de J_{AB} et celles du déplacement chimique interne $\delta_A - \delta_B$, qui mesure d'une certaine manière les effets intermoléculaires. Cette observation est à rapprocher du phénomène analogue pour les variations avec le solvant des couplages géminés 2J pour diverses molécules oléfines, qui étaient d'ailleurs d'un ordre de grandeur comparable (12, 13). Les valeurs de $\delta_A - \delta_B$ calculées à partir des espacements mesurés sur les spectres, sont rassemblées dans le Tableau II.

Tableau II

Déplacements chimiques internes $\delta_A - \delta_B$ ($\pm 0,2$ Hz, à 60 MHz)

solvant ^a concn.	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	(CH ₃) ₂ SO
	50,0 % v/v	60,7	60,8	63,3	62,9
25,0 % v/v	58,6	59,4	62,5	62,3	82,0
10,0 % v/v	56,5	57,3	61,4	62,4	84,0
5,0 % v/v	56,3	57,1	61,2	62,4	85,9

a. $\delta_A - \delta_B = 65,5$ Hz pour le liquide pur.

4°- Les valeurs observées pour les plus grandes dilutions dans des solvants "inertes", tels que le tétrachlorure de carbone, ou le cyclohexane, sont celles qui sont à considérer pour l'usage des corrélations précédemment indiquées entre les valeurs des couplages cis et trans oléfiniques et les sommes des électronégativités des substituants R et R', dans des éthylènes-1,2 disubstitués $RHC=CHR'$ (1).

Nous avons montré ailleurs (6) que l'importante dispersion des points pour ces courbes provient en grande partie de l'erreur faite dans l'évaluation des électronégativités à partir des déplacements chimiques, due à l'anisotropie magnétique des substituants. L'effet de solvants que l'on rapporte ici contribue sans doute aussi à la dispersion des points, et il semble donc possible, par un choix du solvant approprié et des électronégativités appropriées, de perfectionner les corrélations de ce type (1).

5°- L'existence d'un pareil phénomène nous semble interdire, tant qu'il n'aura pas été évalué en série aliphatique, les déterminations de pourcentages de rotamères, dans des éthanes substitués, à partir des 3J observés, d'autant que la fonction $J(\phi)$ n'est pas simple (6).

En conclusion, nous sommes d'avis qu'il y a toujours lieu de se consulter entre laboratoires différents, afin de résoudre les contradictions apparentes, qui ont été à l'origine de ce travail.

Nous remercions MM. les Professeurs M. Fétizon, E. Lederer et P. von R. Schleyer pour l'intérêt qu'ils ont manifesté envers ce travail.

REFERENCES

1. P. Laszlo et P. von R. Schleyer, Bull. Soc. Chim. Fr., 87 (1964).
2. R. J. Abraham et K. G. R. Pachler, Mol. Phys., 7, 165 (1963-4).

3. D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips et R. E. Benson, J. Chem. Phys., 39, 3513 (1963).
4. O. L. Chapman, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2014 (1963) ; P. Laszlo et P. von R. Schleyer, Ibid., 85, 2017 (1963) ; G. V. Smith et H. Kriloff, Ibid., 85, 2016 (1963) ; K. Tori, T. Komeno et T. Nakagawa, J. Org. Chem., 29, 1136 (1964) ; B. Dischler, Z. Naturforsch., 19A, 887 (1964).
5. M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
6. P. Laszlo, Thèse de Doctorat, Paris (1965).
7. M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2870 (1963).
8. D. H. Williams et N. S. Bhacca, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2742 (1964).
9. R. T. Hobgood, Jr., R. E. Mayo et J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., 39, 2501 (1963).
10. G. Chabaud, M. Fétizon et M. Golfier, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître).
11. J. L. Jungnickel, Anal. Chem., 35, 1985 (1963).
12. B. L. Shapiro, S. J. Ebersole et R. M. Kopchik, J. Mol. Spectry., 11, 326 (1963).
13. V. S. Watts, G. S. Reddy et J. H. Goldstein, J. Mol. Spectry., 11, 325 (1963).