

MISE EN EVIDENCE DE NON EQUIVALENCES MAGNETIQUES DANS LES COMPOSES
ALLENIQUES

M. L. Martin R. Mantione et G. J. Martin

Laboratoires de Spectroscopie Hertzienne et de Synthèse organique
Sorbonne, Paris Ve

Laboratoire de Chimie organique Physique, Faculté des Sciences
de Nantes (Loire-Atlantique)

(Received 14 July 1965)

Du fait de la rotation rapide autour des liaisons C-C, deux protons méthyléniques A et B ou deux méthyles isopropylïques a et b ont en général mêmes déplacements chimiques. Cependant, dans certains cas, une inégalité de ν_A et ν_B (ou ν_a et ν_b) peut être introduite par une dissymétrie moléculaire. Les exemples les plus fréquents de ce phénomène sont fournis par les substances possédant un carbone asymétrique (1). Dans ce domaine, des études théoriques ont permis de rendre compte des déplacements chimiques et des couplages relatifs aux composés $\text{Y}-\underset{\text{Z}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ (2)(3).

La présence d'un carbone asymétrique n'est cependant pas nécessaire à l'apparition d'une non équivalence magnétique (4-10). Ainsi dans les composés $\text{R}-\text{CH}-(\text{O}-\underset{\text{H (B)}}{\overset{\text{H (A)}}{\text{C}}}-\text{CH}_3)_2$ par exemple, ν_A est différent de ν_B car chaque $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ est relié à un carbone dissymétriquement substitué (4).

Une asymétrie moléculaire se manifeste aussi dans $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$ ou $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(S)}\text{CH}_3$ notamment (5). Par ailleurs une non équivalence magnétique a été observée dans des biphényles présentant une atropisométrie (9).

(1) P.M. Nair et J.D. Roberts J.Amer. Chem.Soc. 79,4565, (1957)

(2) H.S. Gutowsky J. Chem.Phys. 37,2196, (1962)

(3) W.F. Reynolds et T. Schaefer Can.J. Chem. 42, 2119, (1964)

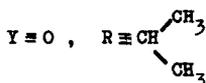
(4) F. Kaplan et J.D. Roberts J.Amer. Chem.Soc. 83,4666, (1961)

Nous avons mis en évidence un phénomène de ce type dans les alléniques ; dans ce cas, la non équivalence magnétique doit résulter de la dissymétrie "axiale" liée à la géométrie du système.

A cet égard, nous avons étudié des éthers et thioéthers alléniques obtenus par isomérisation des éthers et thioéthers acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{Y})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($\text{Y} \equiv \text{O}$ ou S) (11) qui présentent eux-mêmes une non équivalence magnétique (carbone asymétrique) (12).

Les alléniques isomères sont du type $\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\overset{\text{Y}-\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$

La figure 1 schématise le spectre du motif OCH_2CH_3 du composé I :



Ce spectre est du type ABC_3 , ce qui n'est explicable que par une différenciation des déplacements chimiques des protons méthyléniques A et B.

Une analyse univoque du spectre suivant la théorie ABX_3 (13) fournit des paramètres qui permettent de reconstruire un spectre théorique rendant bien compte du spectre expérimental, à la fois en fréquences et en intensités. Dans cette approximation, le spectre dépend des signes relatifs de J_{AX} et J_{BX} mais est indépendant des signes relatifs de J_{AB} et J_{AX} , J_{BX} . On détermine :

$$\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = 5,0 \text{ Hz (à 60 MHz)} ; J_{\text{AB}} = 10,0 \text{ Hz} ; J_{\text{AX}} = 7,25 \text{ Hz} ;$$

$$J_{\text{BX}} = 6,65 \text{ Hz} ; J_{\text{AX}} \text{ et } J_{\text{BX}} \text{ de mêmes signes.}$$

- (5) H.S. Finegold Proc. Chem. Soc. 283, 1960 ; J. Amer. Chem. Soc. 82, 2641, (1960)
 (6) M. Oki et H. Iwamura Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1428, (1962)
 (7) S. Brownstein et K.U. Ingold J. Amer. Chem. Soc. 84, 2258, (1962)
 (8) G.M. Coppinger et J.L. Jungnickel J. Chem. Phys. 38, 2589, (1963)
 (9) W.L. Meyer et R.B. Meyer J. Amer. Chem. Soc. 85, 2170, (1963)
 (10) J.A. Elvidge et R.G. Foster J. Chem. Soc. 987 (1964)
 (11) H. Normant et R. Mantione C.R. Acad. Sci. 259, 1347, (1964)
 (12) M.L. Martin R. Mantione et G.J. Martin C.R. Acad. Sci. 260, 4205, (1965)
 (13) V.J. Kowalewski et D.G. de Kowalewski J. Chem. Phys. 32, 1794, (1960)

Cependant une analyse ABC_3 réalisée par calculatrice électronique (14) montre que l'emploi d'un paramètre J_{AB} négatif par rapport à J_{AX} et J_{BX} positifs, en conformité avec les déterminations des signes relatifs des couplages J_{H-C-H} et $J_{H-C-C-H}$ (4) (15) (16), conduit à un autre ensemble de valeurs :

$$\nu_A - \nu_B = 5,2 \text{ Hz} ; J_{AB} = \mp 9,9 \text{ Hz} ; J_{AX} = \mp 6,9 \text{ Hz} ; J_{BX} = \mp 6,9 \text{ Hz}.$$

Alors que l'approximation ABX_3 exigeait $|J_{AX}| \neq |J_{BX}|$ l'analyse ABC_3 montre que le spectre théorique est peu sensible aux valeurs relatives de J_{AX} et J_{BX} et que celles-ci peuvent être égales. Comme l'ont signalé Kaplan et Roberts dans le cas du sulfite d'éthyle (4), plusieurs jeux de paramètres différents permettent de reproduire convenablement le spectre expérimental.

Le phénomène de non équivalence magnétique se manifeste aussi sur les méthyles isopropyliques a et b de I lorsque le produit est dilué dans CCl_4 . Pour une fraction molaire $f = 0,3$ dans CCl_4 les spectres des 2 méthyles sont nettement séparés : $\nu_a - \nu_b = 0,80$ Hertz. dans l'approximation du premier ordre.

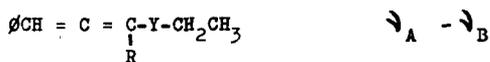
Comme dans les éthers et thioéthers acétyléniques de départ la différence $\nu_A - \nu_B$ est beaucoup plus marquée pour $Y=O$ que pour $Y=S$ et le phénomène n'est pas décelable sur les motifs S.-Et des thioéthers alléniques. Les valeurs suivantes donnent l'ordre de grandeur des différences

$\nu_A - \nu_B$ méthyléniques



$$Y \equiv O \quad R \equiv \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \quad 24,3 \text{ Hz}$$

$$Y \equiv S \quad R \equiv \text{CH}_3 \quad 6,0 \text{ Hz}$$



$$Y \equiv O \quad R \equiv \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \quad 4,0 \text{ Hz}$$

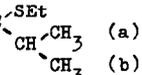
$$Y \equiv S \quad R \equiv \text{CH}_3 \quad 1,0 \text{ Hz}$$

(14) A.A. Bothner-By et C.Naar-Colin J.Amer.Chem.Soc. **83**, 231, (1961)

(15) C.A. Reilly et J.D.Swalen J.Chem.Phys. **35**, 1522, (1961)

(16) R.R.Fraser, R. U. Lemieux, J.D.Stewens J.Amer.Chem.Soc. **83**, 3901, (1961)

Le remplacement de O par S provoque une diminution de $\nu_A - \nu_B$ sensiblement dans les mêmes proportions pour les 2 types de composés. Par contre, la nature de A a peu d'influence sur les non équivalences à l'intérieur du groupe R ; ainsi dans $\phi-CH = C = C \begin{matrix} \text{SEt} \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (a)



les méthyles isopropyliques sont différenciés et $\nu_a - \nu_b$ atteint 1,5Hz (1er ordre) pour une fraction molaire $f = 0,20$ dans CCl_4 .

L'influence de la nature de R et celle du solvant sur ce phénomène seront envisagées dans un travail ultérieur.

Nous remercions M. Bothner-By qui nous a obligeamment fourni son programme Laocoon II et MM. Chalvet et Peradejordi qui nous ont permis d'utiliser l'ordinateur IBM 704 du Centre de Mécanique Ondulatoire.

