

DOUBLE NON EQUIVALENCE MAGNETIQUE
EN RESONANCE NUCLEAIRE

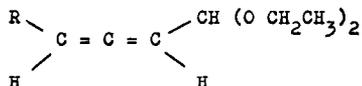
M. L. Martin R. Mantione et G. J. Martin

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

Laboratoire de Synthèse Organique Sorbonne Paris V

(Received 13 June 1966)

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire des acétals al-
léniques



font apparaître une structure particulièrement complexe des groupes mé-
thyléniques $-(\text{O}-)\text{CH}_2$ $(-\text{CH}_2)$. La figure 1 représente le spectre de la par-
tie CH_2 du composé I : $\text{R} = (\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{O}-$ à l'état pur. Une analyse approchée
au premier ordre permet de reconnaître un ensemble de 24 raies (au mini-
mum) pouvant former 6 quartets.

Il est bien connu (1) (2) que dans les composés

- (1) F. Kaplan et J. D. Roberts J. Amer. Chem. Soc. 83 - 4666 - 1961
(2) Pour une bibliographie de la non équivalence magnétique on se re-
portera à la référence (3)
(3) M. L. Martin et G. J. Martin Bull. Soc. Chim. Fr. 1966 à paraf-
tre.

Afin de préciser l'origine du phénomène observé dans le composé I nous avons fait varier systématiquement la concentration et la nature du solvant. Les figures 1 et 3 permettent de comparer les spectres CH_2 dans les produits pur et dilué dans l'acétone (fraction molaire = 0,5). L'introduction de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, d'une part modifie l'importance du dédoublement des 2 quartets situés vers les champs forts, d'autre part entraîne une décomposition des autres raies, révélant un ensemble de 32 transitions constituées en 8 quartets. Par effet des solvants il semble que l'on fasse glisser l'un par rapport à l'autre deux groupes de 16 raies. Le spectre est donc celui de deux méthylènes non identiques dans lesquels les protons géminés ne sont pas équivalents. Le motif cétal et la dissymétrie allénique introduisent deux types de non équivalence magnétique : celle des protons méthyléniques A, B (et A', B') et celles des 2 groupements $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ respectivement.

Ce second effet est d'ailleurs confirmé par le comportement du spectre des groupements méthyliques CH_3 ($-\text{CH}_2 - \text{O} -$) des composés I et II ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} -$) sous l'influence des solvants. Alors qu'il n'apparaît qu'un triplet dans le produit I pur, un dédoublement se manifeste dans le benzène. L'existence de deux triplets dont les positions relatives varient par effets de solvant est particulièrement nette dans le composé II (tableau 1) : les méthyles sont donc magnétiquement non équivalents.

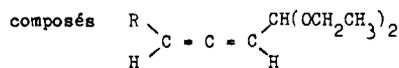
Le chevauchement des spectres ABC_3 et $\text{A'B'C}'_3$ des motifs $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ masquant la structure de second ordre nous avons analysé les spectres dans l'approximation ABX_3 . Cette analyse exige, peut-être à tort, $|J_{\text{AX}}| \neq |J_{\text{BX}}|$ (1) (5). Cependant par comparaison avec les analyses ABX_3 et ABC_3 des spectres des acétals nous pouvons fixer la précision à 0,5 Hz sur les déplacements chimiques et 0,3 Hz sur les couplages (une même valeur $|J_{\text{AX}}| = |J_{\text{BX}}|$ comprise entre celles du

tableau 1 pourrait peut-être rendre compte du spectre dans le traitement ABC_3 (5), mais les corrections ainsi apportées aux valeurs du tableau 1 seraient systématiques).

Il faut noter que le double effet de non équivalence que nous envisageons est généralisable aux composés porteurs d'un carbone asymétrique et d'un système céta1 par exemple.

R	Solvant	ν_A	$\nu_{A'}$	ν_B	$\nu_{B'}$	ν_X	$\nu_{X'}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	J_{AX}	$J_{A'X'}$	J_{BX}	$J_{B'X'}$
$(CH_3)_3C-O-$ (I)	produit pur	215,7	215,6	208,6	207,3	68,2	68,2	-9,30	-9,35	7,20	7,15	6,75	6,80
	$(CH_3)_2CO$ C = 0,5	216,0	215,6	208,8	207,8	68,3	68,0	-9,4	-9,50	7,20	7,20	6,8	6,8
C_6H_5-O- (II)	produit pur	214,8	210,5	206,8	204,1	68,0	66,4	-9,4	-9,4	7,1	7,1	6,6	6,6
	CCl_4 C = 0,5	215,0	210,8	206,9	204,6	70,0	68,5	-9,2	-9,3	7,05	7,1	6,60	6,55

TABLEAU 1: Paramètres RMN des deux groupes éthyles ABX_3 et $A'B'X'_3$ dans les composés



(Fréquences et couplages exprimés en Hz; repère interne TMS ; 60 MHz)

