

Synthèse et spectres R.M.N. de phosphines éthyléniques :
Influence de l'encombrement du groupe t.butyle sur la
conformation des phosphines cis.

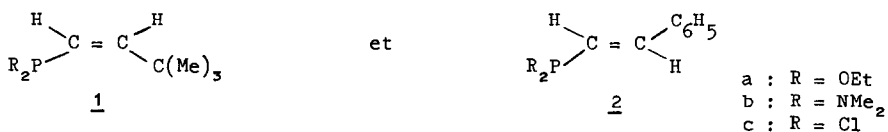
Rose-Marie LEQUAN et Marie-Paule SIMONNIN

Laboratoire de Spectrographie R.M.N. de
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11 rue Pierre et Marie Curie, 75 - Paris Ve

(Received in France 3 December 1971; received in UK for publication 9 December 1971)

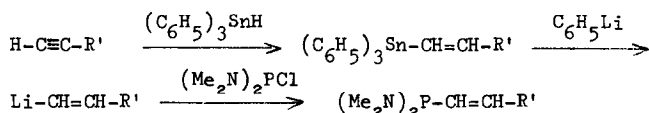
Les valeurs anormales des couplages $^2J(P-H)$ dans quelques phosphines éthyléniques (1), (2), (3) nous ont conduites à rechercher les divers facteurs pouvant influencer ces couplages.

Différentes phosphines éthyléniques cis et trans ont été étudiées :



SYNTHESE

La synthèse stéréospécifique des phosphines éthyléniques est résumée par les réactions suivantes :



Les proportions d'addition cis et trans du triphényl-stannane sur la triple liaison dépendent de la nature du radical R' de l'alcyne (4). Lorsque R' = C₆H₅, l'isomère trans est prépondérant ; par contre, l'isomère cis est majoritaire quand R' = t.butyle.

Les dérivés éthyléniques de l'étain sont purifiés par cristallisation afin d'éliminer l'isomère minoritaire.

La coupure de la liaison Sn-C par le phényl-lithium est stéréospécifique (5) et conduit sélectivement à une phosphine possédant la même géométrie que le dérivé stannique éthylénique.

La réactivité de la liaison P-N (6), (7), vis à vis de l'acide chlorhydrique et de l'éthanol, permet d'accéder à des phosphines éthyléniques diversement substituées sur le phosphore, sans modifier la géométrie de la double liaison.

SPECTRES R.M.N.

Les spectres de résonance protonique des phosphines éthyléniques : $R_2P-CH=CH-R'$
 (X)(B)(A)
 correspondent à la partie AB d'un système ABX. L'enregistrement à 60 et 100 MHz permet de déterminer les signes relatifs des couplages J_{AX} et J_{BX} .

Les quatre raies correspondant au proton A présentent un élargissement qui traduit la présence d'un couplage à longue distance :

- soit avec les protons du groupe t.butyle dans les phosphines cis (enchaînement en W)
- soit avec les protons aromatiques dans les phosphines trans (8),(9).

	δ_A	δ_B	$^3J_{AB}$		$^2J_{BX}$	$^3J_{AX}$	
			cis	trans		cis	trans
$\begin{array}{c} \text{H (B)} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \text{ H (A)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{EtO})_2\text{P} \quad \text{C(Me)}_3 \\ \text{(X)} \end{array} \quad \times$	6,11	5,73	13,8		-0,2 ₅	+23,4	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \text{ H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{Me}_2\text{N})_2\text{P} \quad \text{C(Me)}_3 \end{array} \quad \times$	5,92	5,73	13,7		+0,1 ₃	+24,7 ₇	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \text{ H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}_2\text{P} \quad \text{C(Me)}_3 \end{array} \quad \times$	6,29	6,35	13,0 ₆		+3,6 ₄	+29,5 ₅	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \text{ C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{EtO})_2\text{P} \quad \text{H} \end{array} \quad \times$	7,01	6,72		17,8	+13,3 ₆	+11,7 ₈	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \text{ C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{Me}_2\text{N})_2\text{P} \quad \text{H} \end{array} \quad \times$	6,69	6,47		17,3 ₈	+21,4 ₃	+6,7 ₁	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \text{ C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}_2\text{P} \quad \text{H} \end{array} \quad \times$	6,72	6,88		17,6	+8,1 ₁	+19,8 ₁	

\times liquide pur \times solution dans C_6D_6 J en Hz, δ en ppm (réf. TMS interne)

Les résultats montrent que les couplages $^2J(P-H)$ et $^3J(P-H)$ sont de même signe dans toutes les phosphines étudiées, excepté dans le phosphonite cis 1a. En règle générale, le couplage à travers trois liaisons $^3J(P-H)$ étant positif (10), il est possible de conclure que le couplage $^2J(P-H)$ est également positif, sauf dans le cas du phosphonite 1a où il devient négatif.

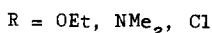
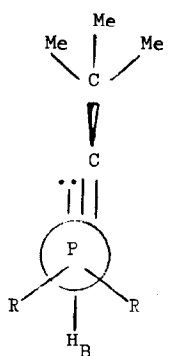
DISCUSSION

Dans les phosphines cis, les valeurs du couplage géminé $^2J(P-H)$ sont faibles pour les trois types de radicaux étudiés. De plus, les couplages $^2J(P-H)$ et $^3J(P-H)$ varient selon la même séquence : $OEt \approx NMe_2 < Cl$. Une séquence analogue est observée pour le couplage $^2J(P-H)$ dans les phosphines saturées de type $MePR_2$ (11), (12), (13), composés pour lesquels la symétrie d'ordre C_{3v} du groupe méthyle exclut tout problème conformationnel.

Les valeurs du couplage géminé phosphore-proton mesurées dans les phosphines éthyléniques cis semblent donc traduire les effets électroniques des radicaux liés au phosphore et suggèrent que ces phosphines possèdent une même conformation privilégiée autour de la liaison P-C (sp^2). Cette hypothèse est confirmée par l'absence de variation appréciable des couplages phosphore-proton avec la température entre + 30 et + 125°C.

L'examen des modèles moléculaires montre que la présence d'un groupe t.butyle en position cis par rapport au phosphore crée des contraintes stériques importantes. Celles-ci sont minimisées quand la double liaison éclipse le doublet libre du phosphore.

L'absence de variation du couplage $^2J(P-H)$ avec la température et les contraintes stériques présentes dans les phosphines cis suggèrent que ces dernières existent princi-



palement dans la conformation représentée en projection de Newman sur la figure ci-contre. Cette conformation dans laquelle le proton géminé H_B est anti-parallèle au doublet libre du phosphore explique la faible valeur du couplage $^2J(P-H)$. Les travaux de Gagnaire et Coll. (14) ont en effet montré que, dans les phosphines saturées, la grandeur de $^2J(P-H)$ varie avec la disposition des liaisons autour du phosphore. L'angle dièdre α étant déterminé par le plan des atomes P, C, H et le plan contenant la liaison P-C et la direction du doublet libre du phosphore, ce couplage est faible quand l'angle α est voisin de 180°.

Les couplages phosphore-proton observés dans les phosphines trans ont des valeurs difficilement explicables. D'une part, le couplage $^2J(P-H)$ semble anormalement faible dans la dichlorophosphine 2c et d'autre part, le couplage géminé $^2J(P-H)$ est plus grand ou plus petit que le couplage vicinal $^3J(P-H)$ cis. Ces variations ne peuvent pas être expliquées par les effets électroniques des radicaux liés au phosphore.

Le spectre de la phosphine 2b, enregistré entre + 35° et - 70°C, montre que le couplage $^2J(P-H)$ varie avec la température, suggérant que cette phosphine est le siège d'un équilibre rapide entre différents conformères. Cette hypothèse est en cours d'étude mais semble confirmée par des variations analogues observées dans la dichlorophosphine trans : $Cl_2P-CH=CH-OEt$.

Bibliographie

- (1) M.L. MADDOX, Thèse, Université de Californie, Los Angeles (1966)
- (2) J. SATGE, C. COURET, C.R. Acad. Sci. Paris (C) (1967) 264, 2169
- (3) G. BORKENT, W. DRENTH, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1970) 89, 1057
- (4) A.J. LEUSINK, H.A. BUDDING, J.W. MARSMAN, J. Organometall. Chem. (1967) 9, 285
- (5) D. SEYFERTH, L.G. VAUGHAN, R. SUZUKI, J. Organometall. Chem. (1964) 1, 437
- (6) A.B. BURG, P.J. SLOTA, J. Amer. Chem. Soc. (1958) 80, 1107
- (7) R. BURGADA, Ann. Chim. (1966), 15
- (8) Y.C. KIM, H. HART, Tetrahedron (1969) 25, 3869
- (9) M. BARFIELD, C.J. MACDONALD, I.R. PEAT, W.F. REYNOLDS, J. Amer. Chem. Soc. (1971) 93,
4195
- (10) R.K. HARRIS, E.G. FINER, Bull. Soc. Chim. Fr. (1968), 2805
- (11) A.H. COWLEY, R. PINELL, J. Amer. Chem. Soc. (1965) 87, 4459
- (12) L. MAIER, Helv. Chim. Acta (1963) 46, 2667
- (13) J.F. NIXON, R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta (1966) 22, 565
- (14) J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, J. MARTIN, J.B. ROBERT, Bull. Soc. Chim. Fr. (1969), 40