



**HAL**  
open science

# Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organo-phosphores : VII groupements n et i-C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>, spectres théoriques du type A<sub>3</sub> (A'<sub>3</sub>)BX

Gérard Mavel, Gabrielle Martin

► **To cite this version:**

Gérard Mavel, Gabrielle Martin. Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organo-phosphores : VII groupements n et i-C<sub>3</sub> H<sub>7</sub>, spectres théoriques du type A<sub>3</sub> (A'<sub>3</sub>)BX. Journal de Physique, 1963, 24 (2), pp.108-112. 10.1051/jphys:01963002402010800 . jpa-00205433

**HAL Id: jpa-00205433**

**<https://hal.science/jpa-00205433>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DE COMPOSÉS ORGANO-PHOSPHORÉS : VII GROUPEMENTS $n$ ET $i$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, SPECTRES THÉORIQUES DU TYPE A<sub>3</sub> (A'<sub>3</sub>)BX

Par GÉRARD MAVEL et M<sup>lle</sup> GABRIELLE MARTIN,  
Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Paris.  
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Sorbonne, Paris.

**Résumé.** — Nous présentons les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire de composés organo-phosphorés possédant des groupements  $n$  et  $i$ -propyle<sup>(1)</sup>, rattachés directement ou par l'intermédiaire d'un oxygène, au phosphore. Nous interprétons théoriquement certains des spectres, pour expliquer, en particulier, l'anomalie observée à 25 MHz pour les deux doublets CH<sub>3</sub> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH P(O ou S)Cl<sub>2</sub>, doublets qui n'ont pas le même écartement par couplage avec le phosphore.

**Abstract.** — N. M. R. spectra are given of organo phosphorus compounds with  $n$  and iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> groups.

These groups are linked to phosphorus directly or via an oxygen atom. Theoretical spectra are given, in some cases, especially to explain an anomaly exhibited at 25 Mc/s by (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHP(O or S)Cl<sub>2</sub>: the two doublets, by coupling with phosphorus, show different separations.

**Introduction.** — Après avoir envisagé divers types de groupements CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; nous poursuivons notre étude en résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) du proton de composés organo-phosphorés [1] par un ensemble de résultats concernant  $n$  et  $i$ -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Les produits considérés étant liquides, nous en avons fait le spectre à l'état pur (le cyclohexane servant de repère interne) et, dans certains cas, en solution dans CCl<sub>4</sub>, vérifiant que les actions intermoléculaires jouent un rôle négligeable sur le spectre. Les spectres sont donnés, figure 1, en p. p. m. par rapport au tétraméthylsilane à 25 MHz (Trub Tauber) et dans certains cas à 60 MHz (Varian A 60). Nous devons un spectre réalisé à 40 MHz à Perkin-Elmer Ltd, Beaconsfield G. B.

Notons que la littérature contient une très brève mention [2] du spectre de R. M. N. du composé (iPrO)<sub>2</sub>P(O)C ≡ CH, les auteurs s'étant essentiellement intéressés à la présence d'un hydrogène acétylénique.

### I. Étude des spectres.

A) LE GROUPEMENT  $n$ .PROPYLE se prête assez mal à une étude précise, étant donné la superposition quasi totale du CH<sub>3</sub> et du CH<sub>2</sub> médian. Nous avons pu cependant montrer précédem-

ment [3] que si  $n$ Pr est *attaché directement au phosphore*, le couplage  $J(P...CH_3)$  est plus grand que  $J(P-CH_2\alpha)$ ; ce que rappellent les spectres 1 et 1' de la figure 1 (pris à 25 et 60 MHz). A titre d'exemple, parmi les nombreux groupements  $n$ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O étudiés (en particulier des phosphates mixtes [4], nous donnons ici le méthyl-phosphonate et le thio-méthyl-phosphonate de  $n$  propyle.

B) LE GROUPEMENT  $i$ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> se révèle plus intéressant. Nous distinguerons les cas où ce groupement est directement attaché au phosphore et ceux où un oxygène l'en sépare :

#### 1° Groupement $i$ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> — P.

On retrouve ici un phénomène déjà observé [3] : *lorsqu'un groupement aliphatique est directement lié au phosphore, le couplage P — CH<sub>3</sub> en bout de chaîne est, en valeur absolue, plus grand que le couplage P — CH en  $\alpha$* . La ramification ne perturbe donc pas cet effet : les spectres de  $i$ Pr P(O ou S) Cl<sub>2</sub> — spectres 4, 4' et 5, 5' pris à 25 et 60 MHz — le montrent sans ambiguïté :

$$J(PCH_3) \sim 30 \text{ Hz} \quad J(PCH) \sim 10 \text{ Hz.}$$

De plus, l'analyse de l'un de ces spectres (que nous donnons ci-dessous section II) montre que *ces deux couplages sont de signe opposé*.

Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par divers auteurs (bibliographie donnée dans la référence 3), dans le *cas du groupement éthyle seul*, pour les composés du type X(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub> où X = Hg, Sn, Pb... Nous les avons donc étendus à des chaînes aliphatiques plus longues (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) droites ou ramifiées.

(1) Depuis la rédaction de ce travail, est parue une étude de la *conformation spatiale* de composés organo phosphorés par résonance nucléaire du proton (SIDDAL T. H., PROHASKA C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2502), comportant le spectre de quelques corps isopropyliés ( $i$ PrPOCl<sub>2</sub>,  $i$ Pr P(O) Cl, phosphinates mixtes). Pour le premier d'entre eux, le seul que nous ayons également considéré ici, et dans un but différent, il y a accord avec nos résultats.



## 2° Groupements iPr OP.

Nous retrouvons ici des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas de groupements  $C_2H_5OP$  [5], en ce qui concerne le déplacement chimique du  $CH_3$  et du  $CH$  lorsqu'on change l'environnement du  $iC_3H_7OP$  :

- variations dans l'ordre P,  $P \rightarrow O$ ,  $P \rightarrow S$ , selon que le phosphore est tri ou pentavalent (2) ;
- variations selon l'électronégativité des groupements attachés au phosphore.

La résolution insuffisamment précise des groupements  $CH$  ne nous permet cependant pas, comme précédemment [1], [3], [4] de suivre cette évolution sous forme de diagramme liant les effets  $\delta$  et  $J$  du  $CH_3$  et du  $CH$ .

**II. Analyse des spectres.** — Nous avons constaté, dans la section I, que l'étude, à 60 et surtout à 25 MHz du groupement iso Pr — P révèle une dissymétrie particulièrement nette des deux doublets  $CH_3$  (3) :

vers les champs forts	dédoublément...	6,5 Hz
» » » faibles,	»	4 Hz

Il nous a paru intéressant de tenter l'analyse complète d'un spectre (4) celui de



La méthode des perturbations dont les résultats généraux ont été obtenus par Anderson [9] permet l'analyse d'un groupement  $A_3 A_3 BX$  par approximations successives. Le tableau I donne les fréquences et les intensités relatives des différentes transitions de  $A(A')$  et  $B$ , au troisième ordre pour  $A$ , au deuxième pour  $B$  (les transitions de combinaisons sont exclues). Les notations employées sont les suivantes :

$$K = -J_{AB}^2/4(\nu_A - \nu_B) \quad L = 3J_{AB}^2/4(\nu_A - \nu_B)^2;$$

$$M = -\frac{J_{AB}^2 J_{AX}}{8(\nu_A - \nu_B)^2} + \frac{J_{AB}^2 J_{BX}}{8(\nu_A - \nu_B)^2}.$$

$$\alpha = J_{AB}/(\nu_A - \nu_B) \quad \varepsilon = \pm 1/2.$$

Pour les transitions  $B$ , on notera qu'il y a seulement 10 raies distinctes, les 10 premières par exemple, avec les intensités totales :

$$1 - 6\alpha; 2 - 8\alpha; 2 - 4\alpha; 1; 4 - 8\alpha; \\ 5; 2 + 4\alpha; 2 + 4\alpha; 2 + 8\alpha; 1 + 6\alpha.$$

(2) Rappelons que l'un de nous a étudié par ailleurs [6] la tautométrie phosphite ( $P - OH$ ) — phosphonate ( $P \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \nwarrow H \end{smallmatrix}$ ) dans le cas du phosphite de di isopropyle, en particulier ; la forme phosphonate, pentavalente, est largement prédominante.

(3) Ceci résulte de ce que le *dédoublément expérimental* et la *constante de couplage* ne coïncident qu'au premier ordre ; les groupements  $CH_3 - CH$  présentent un cas analogue [7].

(4) Rappelons que l'analyse approchée du spectre du groupement propyle normal a été publiée par Canavaugh et Dailey [8].

On constate, pour les transitions  $A$  qu'au 3<sup>e</sup> ordre, les deux « doublets »  $CH_3$  résultants ont des *dédoubléments* identiques : cette méthode, dont la convergence est insuffisante, ne peut rendre compte du spectre expérimental à 25 MHz ; par contre, elle rend correctement compte de celui obtenu à 60 MHz. Elle permet également une analyse très satisfaisante, au 2<sup>e</sup> ordre, du groupement  $CH$  : la figure 2 le montre, qui donne le

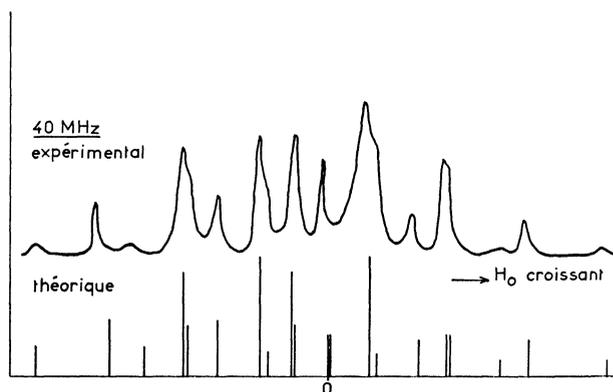


Fig. 2. — Spectre théorique et expérimental, à 40 MHz, du groupement  $CH$  de  $[(CH_3)_2CHO]_3P$ .

spectre à 40 MHz et le spectre calculé du  $CH$  du phosphite de tri-iso propyle dont les paramètres sont (5) :

$$J(CH_3 - CH) = 6,3 \text{ Hz} \pm 0,1$$

$$J(P - CH) = 8,7 \text{ Hz} \pm 0,1$$

$$\nu_{CH_3} - \nu_{CH} = 124 \pm 1 \text{ Hz}.$$

La *méthode générale de variation* [10] nous fournit, pour le  $CH_3$ , la solution rigoureuse, son spectre étant du type  $A_3BX$ . Une approximation légitime, qui a déjà été employée dans des cas analogues [11] consiste à superposer deux spectres  $A_3B$  de caractéristiques distinctes :

$$\nu_A^* = \nu_A \pm \frac{J_{AX}}{2}$$

$$\nu_B^* = \nu_B \pm \frac{J_{BX}}{2}$$

selon le spin ( $\pm 1/2$ ) de  $X$ , qui est ici le noyau du phosphore.

Ce fait, à lui seul, montre que,  $J_{AB}$  restant le même pour  $\pm 1/2$ ,  $\frac{J}{8}$  varie très nettement, d'où

l'explication du phénomène observé. La solution du spectre  $A_3B$  a déjà été donnée [10], nous en utiliserons les résultats pour calculer le spectre des

(5) Les signes des couplages sont indéterminés par cette méthode appliquée au 2<sup>e</sup> ordre.

TABLEAU 1

ANALYSE D'UN SPECTRE  $A_3 A'_3 BX$  PAR LA MÉTHODE DES PERTURBATIONS

TRANSITIONS	FRÉQUENCE	INTENSITÉ AU 2 <sup>e</sup> ORDRE
<i>Transitions A</i> (fréquences au 3 <sup>e</sup> ordre)		
$I_A = 3/2 \quad m_B = 1/2 \quad m_X = \varepsilon$		
$m_A : \quad 3/2 \rightarrow 1/2$	$\nu_A + 1/2 J_{AB} + \varepsilon J_{AX} - 3K + L - 3 \varepsilon M$	$3(1 - \alpha)$
$\quad \quad 1/2 \rightarrow -1/2$	» » $- K - L - \varepsilon M$	$4(1 - \alpha)$
$\quad \quad -1/2 \rightarrow -3/2$	» » $+ K - L + \varepsilon M$	$3(1 - \alpha)$
$I_A = 3/2 \quad m_B = -1/2 \quad m_X = \varepsilon$		
$m_A : \quad 3/2 \rightarrow 1/2$	$\nu_A - 1/2 J_{AB} + \varepsilon J_{AX} + K + L + \varepsilon M$	$3(1 + \alpha)$
$\quad \quad 1/2 \rightarrow -1/2$	» » $- K + L - \varepsilon M$	$4(1 + \alpha)$
$\quad \quad -1/2 \rightarrow -3/2$	» » $- 3K - L - 3 \varepsilon M$	$3(1 + \alpha)$
$I_A = 1/2 \quad m_B = 1/2 \quad m_X = \varepsilon$		
$m_A : \quad 1/2 \rightarrow -1/2$	$\nu_A + 1/2 J_{AB} + \varepsilon J_{AX} - K + 2 \varepsilon M$	$(1 - \alpha)$
$I_A = 1/2 \quad m_B = -1/2 \quad m_X = \varepsilon$		
$m_A : \quad 1/2 \rightarrow -1/2$	$\nu_A - 1/2 J_{AB} + \varepsilon J_{AX} - K + 2 \varepsilon M$	$(1 + \alpha)$

TABLEAU 1 (suite)

TRANSITIONS	FRÉQUENCES	RAIE N°	INTENSITÉ
<i>Transitions B</i> (au 2 <sup>e</sup> ordre) : $m_B : 1/2 \rightarrow -1/2$			
$I_A = 3/2 \quad I_{A'} = 3/2 \quad m_X = \varepsilon$			
$m_A : \quad 3/2 \quad m_{A'} : \quad 3/2$	$\nu_B + \varepsilon J_{AX} + 3 J_{AB} + 6 K$	1	$1 - 6\alpha$
» $\quad \quad \quad 1/2$	» $+ 2 J_{AB} + 10 K$	2	$1 - 4\alpha$
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $+ J_{AB} + 10 K$	3	$1 - 2\alpha$
» $\quad \quad \quad -3/2$	» $+ 6 K$	4	1
$\quad \quad 1/2 \quad \quad 1/2$	» $+ J_{AB} + 14 K$	5	$1 - 2\alpha$
» $\quad \quad -1/2$	» $+ 14 K$	6	1
» $\quad \quad -3/2$	» $- J_{AB} + 10 K$	7	$1 + 2\alpha$
$\quad \quad -1/2 \quad \quad -1/2$	» $- J_{AB} + 14 K$	8	$1 + 2\alpha$
» $\quad \quad -3/2$	» $- 2 J_{AB} + 10 K$	9	$1 + 4\alpha$
$\quad \quad -3/2 \quad \quad -3/2$	» $- 3 J_{AB} + 6 K$	10	$1 + 6\alpha$
$I_A = 1/2 \quad I_{A'} = 3/2 \quad m_X = \varepsilon$			
$m_A : \quad 1/2 \quad m_{A'} : \quad 3/2$	» $+ 2 J_{AB} + 10 K$	11	$1 - 4\alpha$
» $\quad \quad \quad 1/2$	» $+ J_{AB} + 14 K$	12	$1 - 2\alpha$
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $+ 14 K$	13	1
» $\quad \quad \quad -3/2$	» $- J_{AB} + 10 K$	14	$1 + 2\alpha$
$\quad \quad -1/2 \quad \quad 3/2$	» $+ J_{AB} + 10 K$	15	$1 - 2\alpha$
» $\quad \quad \quad 1/2$	» $+ 14 K$	16	1
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $- J_{AB} + 14 K$	17	$1 + 2\alpha$
» $\quad \quad \quad -3/2$	» $- 2 J_{AB} + 10 K$	18	$1 + 4\alpha$
$I_A = 1/2 \quad I_{A'} = 1/2 \quad m_X = \varepsilon$			
$m_A : \quad 1/2 \quad m_{A'} : \quad 1/2$	» $+ J_{AB} + 14 K$	19	$1 - 2\alpha$
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $+ 14 K$	20	1
$\quad \quad -1/2 \quad \quad 1/2$	» $+ 14 K$	21	1
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $+ J_{AB} + 14 K$	22	$1 - 2\alpha$

CH<sub>3</sub> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHP(S)Cl<sub>2</sub>. On obtient ainsi, à 25 MHz (fig. 3) :

$$\nu_A - \nu_B = 30,2 \pm 0,2 \text{ Hz } ^{(6)}$$

$$J_{AX} - J_{BX} = \pm 37,8 \text{ Hz}$$

$$J_{AB} = 6,5 \pm 0,1 \text{ Hz.}$$

On notera que cette analyse ne fournit que la différence  $J_{AX} - J_{BX}$  puisque le spectre théorique fait seulement intervenir  $J_{AB}$  et

$$\nu_A^* - \nu_B^* = \nu_A - \nu_B \pm \left( \frac{J_{AX} - J_{BX}}{2} \right)$$

Ces résultats sont confirmés avec une assez bonne approximation par l'analyse du spectre à 60 MHz qui fournit :

$$\nu_A - \nu_B = 92,0$$

$$J_{AX} - J_{BX} = \pm 41,5 \text{ Hz.}$$

On constate bien évidemment, que le spectre à 60 MHz (qui correspond à des  $J/\delta$  bien plus faibles qu'à 25 MHz) donne des résultats plus précis ; au premier ordre

$$|J_{AX}| = 32,1$$

$$|J_{BX}| = 9,8$$

La valeur de  $J_{AX} - J_{BX}$  impose que  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  soient de signe opposé. On peut supposer raison-

<sup>(6)</sup> La superposition partielle à 25 MHz des transitions CH<sub>3</sub> et CH entache d'une certaine erreur ce résultat.

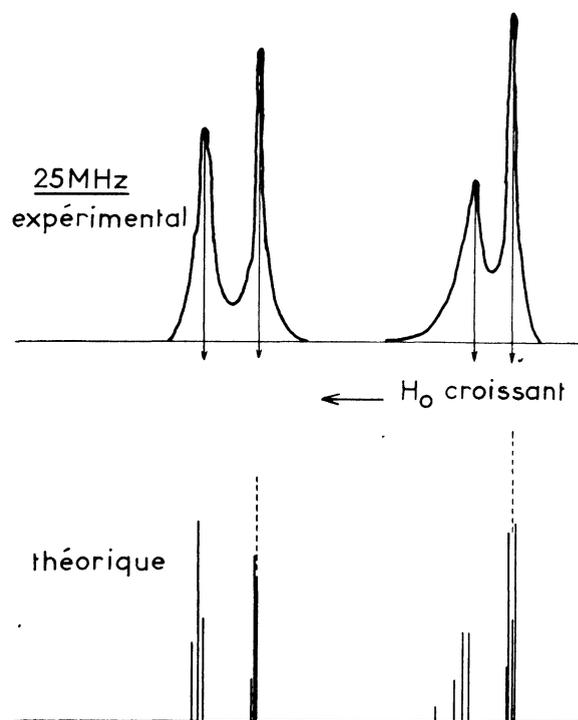


FIG. 3. — Spectre théorique et expérimental, à 25 MHz, du groupement CH<sub>3</sub> de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH P(S)Cl<sub>2</sub>.

nablement [12] que  $J_{AX}$  est positif,  $J_{BX}$  serait donc négatif.

Manuscrit reçu le 15 septembre 1962.

#### BIBLIOGRAPHIE

- |   |  |
|---|--|
| [1] VI. MARTIN (G.) et MAVEL (G.), <i>C. R. Acad. Sci.</i> , 1962, <b>255</b> , 2095. | [6] MAVEL (G.), <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1959, <b>248</b> , 3699.                            |
| [2] HUNT (B. B.), SAUNDERS (B. C.) et SIMPSON (P.) <i>Chem Ind.</i> , 1960, 47.       | [7] ANET (F. A. L.), <i>Canad. J. Chem.</i> , 1961, <b>39</b> , 2262.                        |
| [3] IV. MARTIN (G.) et MAVEL (G.), <i>C. R., Acad. Sc.</i> , 1961, <b>253</b> , 2523. | [8] CANAUAUGH (J. R.) et DAILEY (B. P.), <i>J. Chem. Physics</i> , 1961, <b>34</b> , 1094.   |
| [4] III. MAVEL (G.) et MARTIN (G.), <i>J. Chim. Physique</i> , 1962, <b>59</b> , 762. | [9] ANDERSON (W. M.), <i>Phys. Rev.</i> , 1956, <b>102</b> , 151.                            |
| [5] V. MAVEL (G.) et MARTIN (G.), <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1962, <b>254</b> , 260.    | [10] CORIO (P. L.), <i>Chem. Rev.</i> , 1960, <b>60</b> , 363.                               |
|   | [11] NARASIMHAN (P. T.) et ROGERS (M. T.), <i>J. Chem. Physics</i> , 1961, <b>34</b> , 1052. |
|   | [12] KARPLUS (M.), <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1962, <b>84</b> , 2458.                      |