

**Étude par résonance magnétique nucléaire de composés
organo-phosphores : VII groupements n et i-C3 H7,
spectres théoriques du type A3 (A'3)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-C3 H7, spectres théoriques du type A3 (A'3)BX. Journal de Physique, 1963, 24 (2), pp.108-112. 10.1051/jphys:01963002402010800 . jpa-00205433

HAL Id: jpa-00205433

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00205433>

Submitted on 1 Jan 1963

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 -C₃H₇, SPECTRES THÉORIQUES DU TYPE A₃ (A'₃)BX

Par GÉRARD MAVEL et M^{lle} 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⁽¹⁾, 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 CH₃ de (CH₃)₂CH P(O ou S)Cl₂, 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-C₃H₇ 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 (CH₃)₂CHP(O or S)Cl₂: the two doublets, by coupling with phosphorus, show different separations.

Introduction. — Après avoir envisagé divers types de groupements CH₃ et C₂H₅; 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 -C₃H₇.

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 CCl₄, 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)₂P(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 CH₃ et du CH₂ médian. Nous avons pu cependant montrer précédem-

(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 isopropylés (iPrPOCl₂, iPrP(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.

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 C₃H₇O 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 C₃H₇ 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 C₃H₇ — P.

On retrouve ici un phénomène déjà observé [3] : *lorsqu'un groupement aliphatique est directement lié au phosphore, le couplage P — CH₃ en bout de chaîne est, en valeur absolue, plus grand que le couplage P — CH en α* . La ramification ne perturbe donc pas cet effet : les spectres de i Pr P(O ou S) Cl₂ — 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(C₂H₅)_n où X = Hg, Sn, Pb... Nous les avons donc étendus à des chaînes aliphatiques plus longues (C₃H₇ ou C₄H₉) droites ou ramifiées.

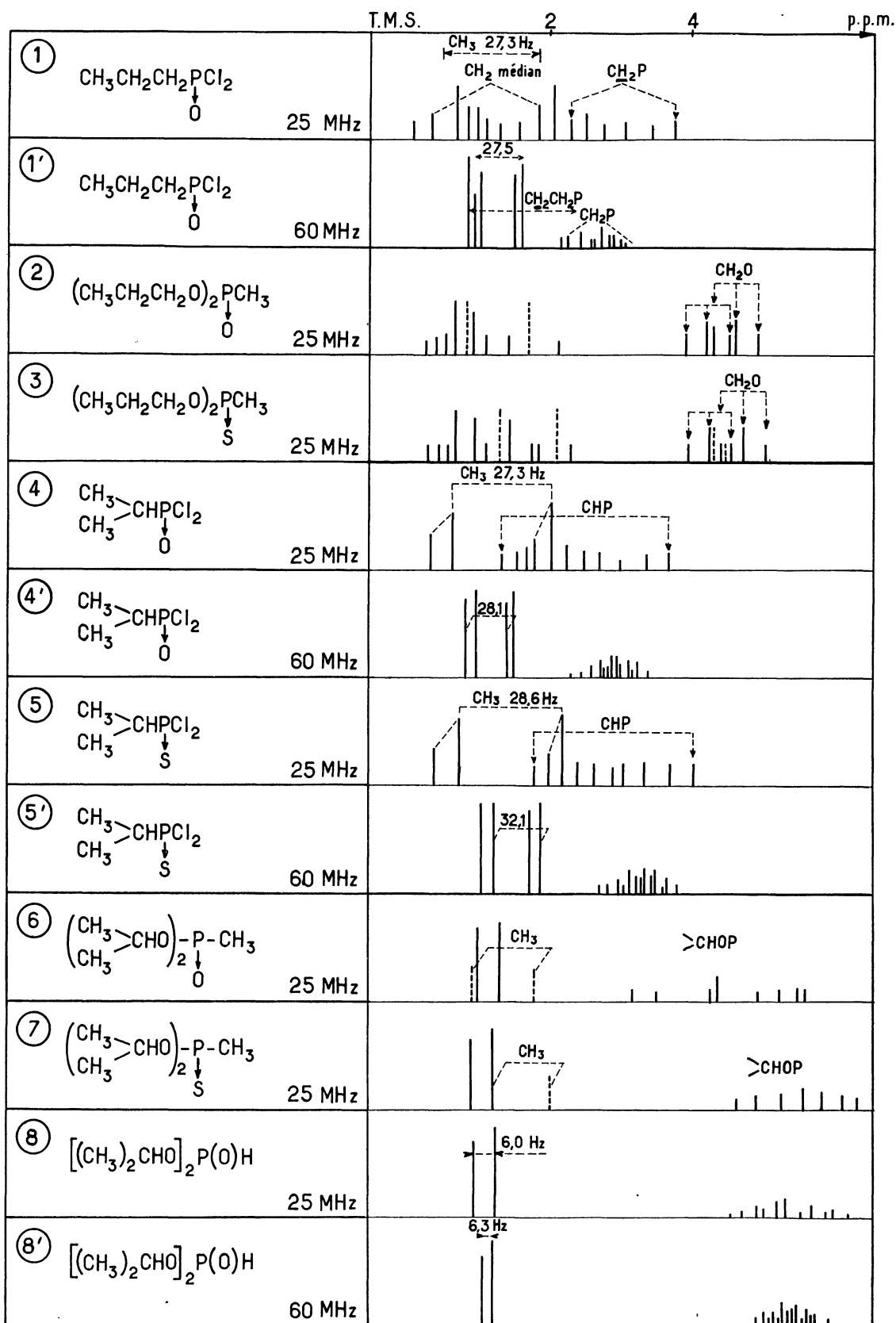


FIG. 1. — Spectre de composés *n* et iso propyle.

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 :

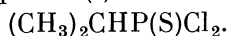
- variations dans l'ordre P, $P \rightarrow O$, $P \rightarrow S$, selon que le phosphore est tri ou pentavalent (2) ;
- variations selon l'électronégativité des groupements attachés au phosphore.

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 δ 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	dédoublement...	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 *dédoublement 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^e ordre, les deux « doublets » CH_3 résultants ont des *dédoublements* 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^e ordre, du groupement CH : la figure 2 le montre, qui donne le

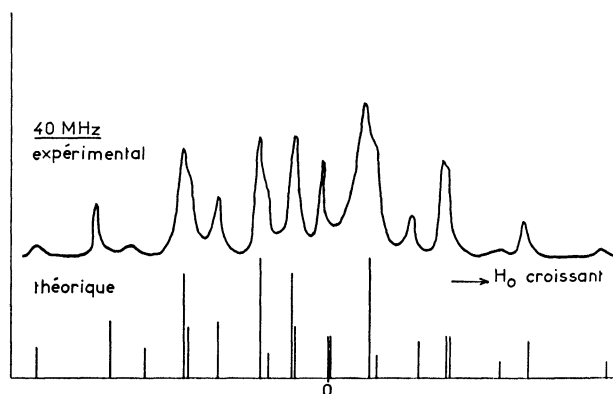


Fig. 2. — Spectre théorique et expérimental, à 40 MHz, du groupement CH de $[(CH_3)_2CHO]_3P$.

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^e ordre.

TABLEAU 1

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

TRANSITIONS	FRÉQUENCE	INTENSITÉ AU 2 ^e ORDRE
<i>Transitions A</i> (fréquences au 3 ^e 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 ^e 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
$\quad \quad 1/2 \quad \quad \quad 1/2$	» $+ J_{AB} + 14 K$	5	$1 - 2\alpha$
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $+ 14 K$	6	1
» $\quad \quad \quad -3/2$	» $- J_{AB} + 10 K$	7	$1 + 2\alpha$
$\quad \quad -1/2 \quad \quad \quad -1/2$	» $- J_{AB} + 14 K$	8	$1 + 2\alpha$
» $\quad \quad \quad -3/2$	» $- 2 J_{AB} + 10 K$	9	$1 + 4\alpha$
$\quad \quad -3/2 \quad \quad \quad -3/2$	» $- 3 J_{AB} + 6 K$	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	$1 + 2\alpha$
$\quad \quad -1/2 \quad \quad \quad 3/2$	» $+ J_{AB} + 10 K$	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
$\quad \quad -1/2 \quad \quad \quad 1/2$	» $+ 14 K$	21	1
» $\quad \quad \quad -1/2$	» $+ J_{AB} + 14 K$	22	$1 - 2\alpha$

CH_3 de $(\text{CH}_3)_2\text{CHP(S)Cl}_2$. On obtient ainsi, à 25 MHz (fig. 3) :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

⁽⁶⁾ La superposition partielle à 25 MHz des transitions CH_3 et CH entache d'une certaine erreur ce résultat.

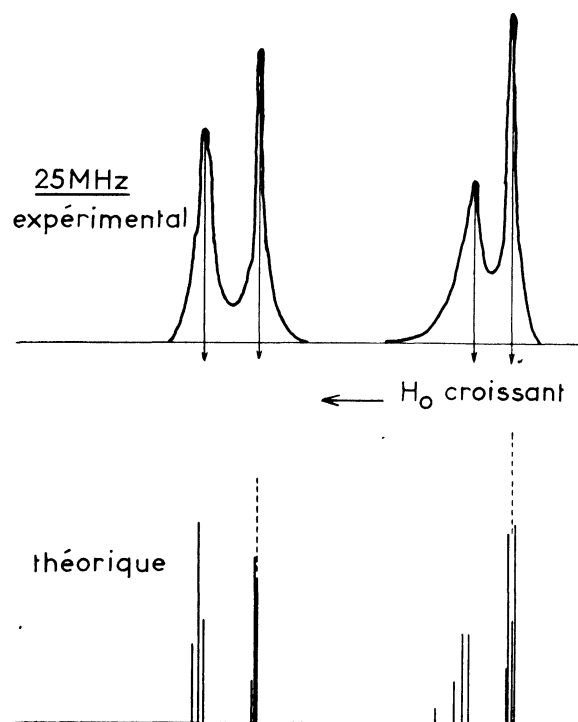


FIG. 3. — Spectre théorique et expérimental, à 25 MHz, du groupement CH_3 de $(\text{CH}_3)_2\text{CH P(S)Cl}_2$.

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