

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3.1

CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DES CONSTANTES DE COUPLAGE  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$   
EN R.M.N. DANS LES COMPOSES  
ORGANO-PHOSPHORES TRICOORDINES.  
INFLUENCE DES FACTEURS GEOMETRIQUES  
ET DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS  
AU NIVEAU DU PHOSPHORE

*par**Jean-Bernard ROBERT*

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-3671

1969

Ka\*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N-SACLAY B.P. n°2, 91-GIF-sur-YVETTE-France

CEA-R-3671 - ROBERT Jean-Bernard

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CONSTANTES DE COUPLAGE  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  EN R.M.N. DANS LES COMPOSES ORGANO-PHOSPHORES TRICOORDINES. INFLUENCE DES FACTEURS GEOMETRIQUES ET DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS AU NIVEAU DU PHOSPHORE

Sommaire. - Ce travail consiste en l'analyse par résonance magnétique nucléaire des constantes de couplage phosphore-proton dans des dérivés organo-phosphorés tricoordinés dans un double but : examen de la stabilité des liaisons au niveau du phosphore et étude de l'influence de la disposition des liaisons et de la nature de substituants au niveau du phosphore. Les constantes de couplage sont du type  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  au travers des fragments P-C-C-H et P-O-C-H, et  $^2\text{J}_{\text{PH}}$  au travers du fragment P-CH.

./.

CEA-R-3671 - ROBERT Jean-Bernard

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  SPIN SPIN COUPLING CONSTANT N.M.R. IN THREE CO-ORDINATED PHOSPHORUS COMPOUNDS. INFLUENCE OF THE BOND ORIENTATION AND OF THE NATURE OF THE SUBSTITUANT AROUND THE PHOSPHORUS ATOM

Summary. - In order to investigate the influence of the configuration at the phosphorus atom and the influence of the substituents attached to the phosphorus atom on the  $\text{J}_{\text{PH}}$  spin spin coupling constant, we have performed the n.m.r. spectrum analysis of some three co-ordinated organo-phosphorus compounds. The studied coupling constants are  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  through P-O-C-H and P-C-C-H fragments and  $^2\text{J}_{\text{PH}}$  through P-C-H fragment.

./.

Les résultats montrent que, pour les temps d'observation de la R.M.N., la disposition des liaisons au niveau du phosphore dans l'ensemble des composés étudiés (dioxaphospholanes-1,3,2, dioxaphosphorinanes-1,3,2, phosphacyclopentènes-3, phosphorinanones-4) qui portent des substituants variés au niveau du phosphore, est pyramidale et fixe. Ce résultat s'applique également aux phosphines secondaires. Le couplage dépend très peu des substituants fixés sur le phosphore, sauf dans le cas d'un azote. Pour les couplages  $^3J$ , les résultats montrent que la dépendance attendue, basée uniquement sur l'angle dièdre de type "Karplus", ne suffit pas. La direction du doublet libre donne lieu à une variation supplémentaire sur  $J$ . Dans le cas des couplages  $^2J_{P-C-H}$ , cette influence est le facteur principal, les variations de  $J$  allant de + 25 cps à -6 cps : les valeurs peuvent être traduites par une loi  $J = f(\alpha)$  ( $0 \leq \alpha \leq 180$ )  $\alpha$  étant l'angle

./.

The results clearly show that on the n.m.r. time scale, in all the studied compounds (1,3,2-dioxaphospholanes, 1,3,2-dioxaphosphorinanes, 3-phosphacyclopentène and 4-phosphorinanone) there is no inversion of the bonds around phosphorus. This conclusion held also for secondary phos-

phus,

For a given geometry of the bonds joining the P and nitrogen atoms, and a given disposition of the bonds around the phosphorus atom, there is only a little influence of the nature of the substituents on the  $J_{PH}$  spin coupling constants. The geometrical dependence of the  $^3J_{PH}$  cannot be explained by a "Karplus law". There is an influence of the bond disposition around phosphorus. In the case of the  $^2J_{P-C-H}$ , one can use a curve  $^2J_{P-C-H} = f(\alpha)$  ( $0 \leq \alpha \leq 180$ ).  $\alpha$  denote the dihedral angle of the two planes defined the first one by the P-C and H atoms, and the second one by the P-C bond

./.

dièdre des plans H-C-P et C-P-X, X représentant la direction du doublet libre (axe ternaire de la pyramide passant par le phosphore).

1969

127 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

together with the three-fold axis of the bond around phosphorus assuming a regular pyramidal arrangement. The function  ${}^2J_{P-C-H} = f(\alpha)$  has two maxima, one for  $\alpha = 0^\circ$  ( ${}^2J_{P-C-H} = + 26$  c/sec) and the other for  $\alpha = 180^\circ$  ( ${}^2J_{P-C-H} \cong 0$  c/sec), and also a minimum for  $\alpha = 110^\circ$  ( ${}^2J_{P-C-H} = - 6$  c/sec).

1969

127 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Jean - Bernard ROBERT

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CONSTANTES DE COUPLAGE  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$   
EN R.M.N. DANS LES COMPOSES ORGANO - PHOSPHORES TRICOORDINES.

INFLUENCE DES FACTEURS GEOMETRIQUES

ET DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS AU NIVEAU DU PHOSPHORE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 septembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. NEEL

Président

BERTHIER

GAGNAIRE

OURISSON

Examineurs

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble  
Laboratoire de Chimie Organique Physique

CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DES CONSTANTES DE COUPLAGE  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$   
EN R. M. N. DANS LES COMPOSES  
ORGANO-PHOSPHORES TRICOORDINES.  
INFLUENCE DES FACTEURS GEOMETRIQUES  
ET DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS AU NIVEAU DU PHOSPHORE

par

Jean-Bernard ROBERT

Thèse pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

- Juin 1969 -

Je prie Monsieur le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir permis de faire ce travail au Centre d'Etudes Nucléaires et pour avoir accepté de présider ce jury d'examen.

Je remercie Monsieur G. OURISSON, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, d'avoir bien voulu participer à ce jury d'examen.

Que Monsieur G. BERTHIER, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique reçoive l'expression de mon plus vif remerciement non seulement pour avoir accepté de juger ce travail, mais aussi pour les nombreux cours et séminaires qu'il n'a jamais manqués de nous faire lors de chacune de ses visites à Grenoble et où il nous laissait entrevoir les prolongements théoriques de nos travaux quotidiens.

Je remercie très profondément Monsieur le Professeur GAGNAIRE qui guida mon premier travail de recherche et dont les conseils, les remarques et les critiques me furent toujours du plus grand secours. Son nom ne saurait être dissocié de celui de Monsieur le Professeur RASSAT dont les conseils et les remarques me furent riches d'enseignements. Leur travail d'organisation et d'animation scientifique créèrent des conditions particulièrement favorables à une initiation à la recherche, je les en remercie.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur R. WOLF, Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, et à tous ses collaborateurs de la Faculté des Sciences de Toulouse pour leur collaboration et nos premières discussions au Colloque sur les dérivés phosphorés à Toulouse en Septembre 1965, qui furent pour beaucoup dans l'orientation de ce travail.

Que mes camarades J.P. ALBRAND, J. MARTIN, P. RUELLE et J. VERRIER, qui ont hissé à la dignité de groupe l'ensemble de ceux qui ont travaillé au laboratoire sur la R.M.N. de composés organo-phosphorés ainsi que R. NARDIN, L. PATRON et A. THEVENON dont l'aide scientifique et technique me fût toujours précieuse, soient ici vivement remerciés et reçoivent l'expression de ma sincère reconnaissance et amitié pour leur travail et l'esprit de collaboration dont ils ont toujours fait preuve.

Je remercie également Monsieur Maurice SAINT-JACQUES de l'Université de Montréal qui, venu pour un an au laboratoire, nous apporta une aide précieuse par son dynamisme et son esprit de discussion et de rigueur. Qu'il reçoive ici le témoignage de ma grande amitié.

Je tiens à associer à ces remerciements tous mes camarades de laboratoire pour l'aide précieuse qu'ils m'apportèrent par de nombreuses discussions et conseils et le climat de perpétuelle contestation scientifique et autre qu'ils ont fait régner en ce laboratoire, que mon amitié soit le prix de ces remerciements.

Je veux également remercier Mademoiselle BLUMET, Mademoiselle CORMUREAU, Madame DUMAS et Madame RONAT pour la rédaction dactylographique très compétente de ce travail et d'articles antérieurs.

Ce fut mon premier élève dans la Sierra ...  
Avec beaucoup de courage et de volonté, sans  
jamais se préoccuper des années déjà enfuies,  
mais l'esprit tourné vers ce qu'il restait à  
faire, Julio Zenon avait entrepris d'apprendre  
à lire.

Ernesto Che Guevara

## TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	15
1 - CHOIX DES COMPOSES	15
2 - ETUDE DES CONSTANTES DE COUPLAGE	16
I - ANALYSE DES SPECTRES	19
1 - CLASSIFICATION DES SPECTRES	19
2 - PRINCIPE DE L'ANALYSE DES SPECTRES ; APPROXIMATION X	20
a) Hamiltonien de la R. M. N.	20
b) Structure de la matrice H	20
c) Cas de deux groupes de noyaux à fréquence de résonance éloignée	21
3 - ANALYSE DES SPECTRES AA'BB'	23
a) Matrice associée	24
b) Nombre de raies	25
c) Diagramme d'énergie	25
d) Utilisation de la double irradiation sélective à l'analyse d'un spectre AA'BB'	26
e) Analyse du spectre	27
4 - ANALYSE DES SPECTRES AA'BB'X et AA'BB'KX	27
a) Structure d'un spectre AA'BB'X	27
b) Recherche des sous-spectres AA'BB'	28
c) Détermination des constantes $J_{AX} = J_{A'X}$ et $J_{BX} = J_{B'X}$	28
d) Analyse d'un spectre AA'BB'KX	29
II - STEREOCHIMIE DES LIAISONS AU NIVEAU DU PHOSPHORE	33
1 - DISPOSITION DES LIAISONS DANS LES DERIVES AZOTES TRICOORDINES	33
2 - DISPOSITION DES LIAISONS DANS LES COMPOSES ORGANO-PHOSPHORES TRICOORDINES	34

3 - ETUDE PAR R.M.N. DE LA DISPOSITION DES LIAISONS AUTOUR DU PHOSPHORE	35
a) Généralités	35
b) Exemple de composés à structure pyramidale fixe	36
c) Cas particulier des dérivés chlorés	37
d) Application de la R.M.N. à l'étude de la stabilité des liaisons dans une phosphine secondaire	38
III - COUPLAGES $^3J_{P-O-C-H}$	45
I - GENERALITES	45
II - TRIOXA-2,6,7 PHOSPHA-1 BICYCLO (2,2,1) HEPTANE	47
1 - DESCRIPTION DU SPECTRE	47
2 - ANALYSE DU SPECTRE	47
3 - IDENTIFICATION DES PROTONS	49
III - DIOXAPHOSPHOLANES-1,3,2	50
1 - ANALYSE DU SPECTRE	51
a) Type du spectre	51
b) Analyse du spectre	51
c) Résultats obtenus	53
2 - ESSAI D'ATTRIBUTION DES PROTONS	54
a) Etude des Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholanes-1,3,2	54
b) Comparaison des couplages entre les Dioxaphospholanes-1,3,2 et le Trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane	56
IV - DIOXAPHOSPHORINANES-1,3,2	57
1 - METHOXY-2 DIMETHYL-5,5 DIOXAPHOSPHORINANE-1,3,2	58
a) Etude du spectre	58
b) Conséquence de l'analyse précédente : attribution des protons et géométrie du cycle	59
2 - SPECTRES DE R.M.N. et CONSTANTES DE COUPLAGE DANS LES COMPOSES NON AZOTES ( <u>12</u> , <u>13</u> , <u>14</u> , <u>15</u> )	60
3 - SIGNE RELATIF DES COUPLAGES PHOSPHORE-PROTON	61
4 - CAS PARTICULIER DU COMPOSE N-DIMETHYLE <u>16</u>	62
5 - FORME DU CYCLE ET DISPOSITION DES LIAISONS	63
a) Fixité des liaisons au niveau du phosphore	63

b) Influence de la température sur la forme des cycles	63
c) Etude comparée des dioxanes, dioxathianes et dioxaphosphorinanes	63
d) Discussion et forme du cycle	65
V - DISCUSSION DES RESULTATS	66
1 - INFLUENCE DU FACTEUR GEOMETRIQUE	66
2 - INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS	67
IV - COUPLAGES $^2J_{P-C-H}$	75
1 - GENERALITES	75
2 - VALEUR DES COUPLAGES $^2J_{PH}$ DANS LES COMPOSES ETUDIES	78
a) Dérivé cyclique à cinq chaînons: Phényl-1 diméthyl-3,4 phospho-cyclopentène-3	78
b) Dérivé cyclique à quatre chaînons	80
c) Dérivé cyclique à six chaînons	80
d) Benzylphénylphosphine	81
3 - ATTRIBUTION DES PROTONS ET ETUDE DES SIGNES ABSOLUS DES CONSTANTES $^2J_{PH}$	82
a) Composés cycliques à quatre et cinq chaînons	82
b) Benzylphénylphosphine	85
c) Phényl-1 phosphorinanone-4	86
4 - RELATION ENTRE LA VALEUR DE LA CONSTANTE DE COUPLAGE $^2J_{PH}$ ET LA DISPOSITION DES LIAISONS AUTOUR DU PHOSPHORE DANS LES COMPOSES DU TYPE PHOSPHINE	86
a) Fixation du paramètre géométrique	86
b) Détermination des valeurs de $\alpha$	87
c) Courbe $^2J_{PH} = f(\alpha)$	88
5 - UTILISATION DE LA COURBE $^2J_{PH} = f(\alpha)$	89
Attribution des protons et forme du cycle dans la Phényl-1 phosphorinanone-4	89
V - COUPLAGES $^3J_{P-C-C-H}$	95
1 - GENERALITES	95
2 - ETUDE DE LA TETRAMETHYL-2,2,6,6 PHENYL-1 PHOSPHORINANONE-4	97
a) Description du spectre	97
b) Attribution des signaux	97
3 - DISCUSSION : RELATION ENTRE VALEUR DES COUPLAGES ET DISPOSITION GEOMETRIQUE DES ATOMES	99

CONCLUSION	103
PARTIE EXPERIMENTALE	105
PREPARATION DES COMPOSES ETUDIES	114
OBTENTION DES SPECTRES DE R. M. N.	115
CALCULS NUMERIQUES	115
REFERENCES	117

## FIGURES

- Formule des principaux composés étudiés
- Diagramme d'énergie d'un système AA'BB'
- Déplacements chimiques effectifs des noyaux A, A', B et B' d'un système AA'BB'X
- Dispositions possibles des points de base d'un système AA'BB'X
- Disposition des points de base dans le cas d'un système dégénéré
- Spectre de R.M.N. à 60 MHz du mélange des isomères A et B des Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholanes-1,3,2 symétriques
- Examen du signal des protons des groupes méthyles des isomères A et B à 30°C et à 120°C
- Spectre découplé du phosphore des protons méthyléniques de la Benzylphénylphosphine
- Spectres théoriques possibles de la Benzylphénylphosphine
- Spectre des protons méthyléniques de la Benzylphénylphosphine
- Spectre à 100 MHz des protons méthyléniques du Trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane
- Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé du Trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane
- Spectre à 100 MHz des protons méthyléniques du Chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2
- Valeurs des couplages  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  obtenus par analyse à une seule fréquence de la partie AA'BB' du spectre AA'BB'X d'un dioxaphospholane
- Spectres des isomères symétriques du Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2
- Spectre à 100 MHz du Méthoxy-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2
- Satellites  $^{13}C$  des protons K et K'
- Disposition des atomes du fragment O-C-C-C-O des dioxaphosphorinanes
- Points de base d'un AA'KK'X
- Conformations possibles des dioxaphosphorinanes-1,3,2
- Spectre à 100 MHz des protons méthyléniques du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3 avec irradiation des protons méthyléniques

- Valeurs possibles des couplages phosphore-proton méthyléniques du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3 par examen du spectre des protons à 100 MHz
- Reconstitution du spectre des protons méthyléniques du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3 à 60 MHz à partir de données obtenues à 100 MHz et comparaison avec le spectre expérimental
- Spectre à 60 MHz des protons méthyléniques du Tétraméthyl-2,2,3,3 phényl-1 phosphétane
- Comparaison du spectre calculé et expérimental de la Benzylphénylphosphine
- Représentation du paramètre  $\alpha$  dans l'espace et en projection de NEWMAN
- Courbe  $^2J_{P-C-H}$  en fonction de l'angle  $\alpha$
- Spectre de R.M.N. à 100 MHz de la Tétraméthyl-2, 2,6,6 phényl-1 phosphorinane-4
- Représentation de l'angle dièdre  $\phi$
- Désignation et représentation des protons dans les positions d'équilibre

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CONSTANTES DE COUPLAGE  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$   
 EN R.M.N. DANS LES COMPOSES ORGANO-PHOSPHORES TRICOORDINES.  
 INFLUENCE DES FACTEURS GEOMETRIQUES  
 ET DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS AU NIVEAU DU PHOSPHORE

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire d'un certain nombre de dérivés organo-phosphorés tricoordinés, en examinant plus particulièrement la valeur des constantes de couplage entre l'hydrogène ( $^1\text{H}$ , Spin 1/2) et le phosphore ( $^{31}\text{P}$ , Spin 1/2). Cette étude a un double but :

- Connaissance des facteurs qui influent sur la valeur des constantes de couplage phosphore-proton, donc contribution à la compréhension du mécanisme de ce couplage.
- Application de la connaissance des valeurs des constantes de couplage à des problèmes de stéréochimie, en particulier l'étude de la disposition des liaisons au niveau de l'atome de phosphore et la détermination de la position d'atomes d'hydrogène dans une molécule donnée.

1 - CHOIX DES COMPOSES TRICOORDINES

Dans les composés phosphorés tricoordinés, les trois liaisons qui partent du phosphore ont une disposition pyramidale et il reste un doublet libre sur l'atome de phosphore [ 1 ] . Dans le cas de la phosphine  $\text{PH}_3$ , il existe une inversion des liaisons au niveau du phosphore, qui transforme la molécule en son image dans un miroir, à une fréquence de l'ordre de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , mouvement analogue à celui de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  dont la fréquence d'inversion est de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  [ 2 ] . Cependant cette fréquence s'abaisse notablement si l'on considère des phosphines tertiaires  $\text{P} \begin{matrix} \text{R3} \\ \text{R2} \\ \text{R1} \end{matrix}$  dont certaines ont été dédoublées en inverses optiques [ 3 ] . On peut donc s'attendre, suivant la nature des substituants portés par le phosphore dans des composés organo-phosphorés tricoordinés, à des temps d'inversion extrêmement variables, sur lesquels la R.M.N. peut donner des renseignements.

Ce sont ces deux particularités des dérivés tricoordinés : inversion possible des liaisons au niveau du phosphore et existence d'un doublet libre qui ont orienté le choix des composés examinés dans cette étude.

## 2 - ETUDE DES CONSTANTES DE COUPLAGE

La valeur algébrique de la constante de couplage entre deux noyaux est sous la dépendance essentielle de deux facteurs : d'une part, la nature des liaisons dans lesquelles sont engagés les deux noyaux des atomes considérés et la nature de celles qui les séparent et, d'autre part, la disposition géométrique relative des droites qui caractérisent les liaisons joignant les atomes couplés. Nous avons séparé ces deux effets en recherchant :

1. L'influence de la nature des substituants portés par le phosphore sur la valeur des couplages phosphore-proton pour une même disposition géométrique des liaisons entre les atomes couplés.
2. L'influence sur ce couplage de la disposition des atomes, lorsqu'ils sont engagés dans des liaisons de même nature.

De nombreuses études théoriques et expérimentales traitent de l'influence des facteurs géométriques sur la valeur des constantes de couplage en R.M.N. Elles ont abouti à l'énoncé de plusieurs résultats : courbe de KARPLUS [ 4 ], [ 5 ] pour les couplages  $^3J_{HH}$ ; règle du "M" pour les couplages  $^4J_{HH}$  [ 6 ], [ 7 ]. Dans le cas des couplages fluor-fluor, le problème du couplage à travers l'espace a été l'objet de discussions [ 8 ], [ 9 ], et une règle analogue à celle du "M" rencontrée pour le couplage proton-proton a été mise en évidence [ 10 ]. Une loi du type KARPLUS a été proposée pour les couplages vicinaux fluor-proton [ 11 ], et une dépendance angulaire du couplage azote-proton suggérée [ 12 ]. Dans le cas des couplages  $^3J_{PH}$  de dérivés phosphorés tétracoordinés, le rôle d'un angle dièdre analogue à celui introduit par KARPLUS a été démontré [ 13 ], [ 14 ], [ 15 ], [ 16 ].

L'influence de la nature des substituants portés par les atomes couplés sur la valeur des constantes de couplage a été étudiée dans de nombreux cas, et se trouve présentée dans les ouvrages généraux de R.M.N. [ 17 ], [ 18 ], [ 19 ]; elle donne lieu à des règles, dont certaines ont reçu une justification théorique comme dans le cas des couplages  $^2J_{HH}$  [ 20 ]. Dans le cas des composés organo-phosphorés, le problème de la variation des couplages  $J_{PH}$  en relation avec la nature des substituants portés par le phosphore a été considérée essentiellement dans le cas de composés non cycliques [ 21 ], [ 22 ], sans tenir compte des facteurs géométriques. Or, l'examen de la valeur des constantes de couplage  $^2J_{PH}$  et  $^3J_{PH}$  dans des composés cycliques à géométrie fixe, montre que pour des atomes de phosphore et pour des protons, engagés chacun dans des liaisons de même nature, mais qui diffèrent par la disposition géométrique relative des liaisons qui les joignent, il peut exister des constantes de couplage de valeur notablement différentes.

Donc toute étude n'isolant pas l'influence des facteurs géométriques de la nature des liaisons, peut conduire à des conclusions erronées, d'où la motivation de cette étude.

Notre étude sera limitée aux couplages  $^2J_{PH}$  et  $^3J_{PH}$  au travers de fragments du type P - C - H, P - C - C - H et P - O - C - H.

Pour mettre en évidence l'influence du facteur géométrique sur la valeur des couplages  $J_{PH}$ , nous avons été amenés à étudier des molécules organo-phosphorées cycliques, dans lesquelles les rotations autour des liaisons constitutives du cycle sont limitées et les déformations généralement restreintes, ou des molécules non cycliques à rotation empêchée. De ce fait, les constantes de couplage sont la moyenne entre des valeurs dont la variation reste faible. Les molécules examinées sont construites sur les modèles suivants : Dioxaphospholane-1,3,2, Dioxaphosphorinane-1,3,2, Trioxa-2,6,7, phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane, Phosphacyclopentène-3, Phosphétane, Phosphorinanone-4, Phosphine (figure 1).

phospholane-1,3,2, Dioxaphosphorinane-1,3,2, Trioxa-2,6,7, phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane, Phosphacyclopentène-3, Phosphétane, Phosphorinanone-4, Phosphine (figure 1).

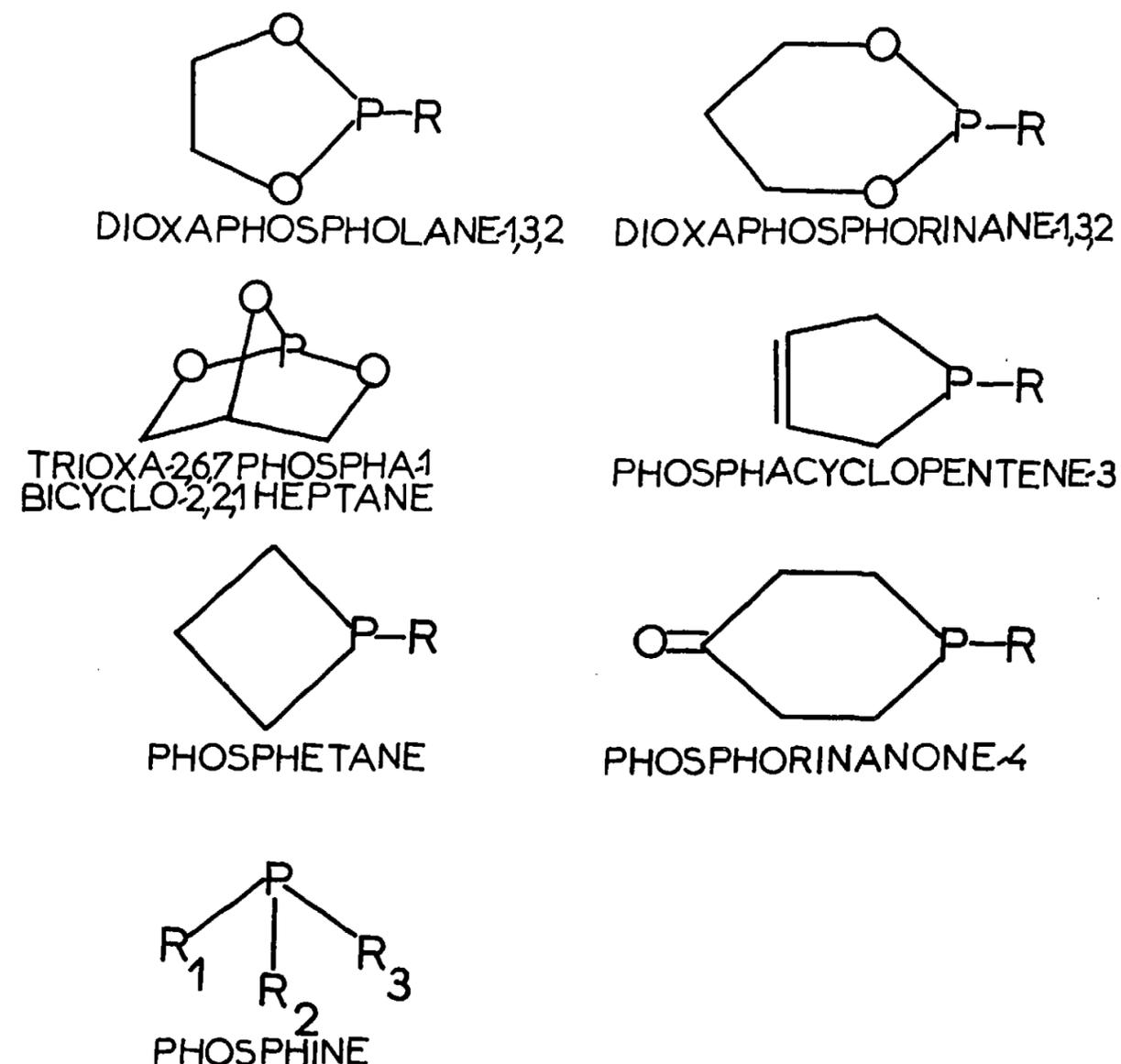


Figure 1

Formule des principaux composés étudiés

## CHAPITRE I

## ANALYSE DES SPECTRES

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire rencontrés dans ce travail appartenant souvent à des types voisins, on présentera dans ce chapitre les principes et les méthodes utilisés pour leur analyse.

## 1 - CLASSIFICATION DES SPECTRES

Il est utile de classer les spectres de R.M.N. en définissant le type auquel ils appartiennent. Chaque type de spectre est désigné par une suite de lettres majuscules, primées ou indicées. La classification que nous décrirons est celle définie par WHITMAN [ 1 ].

1. A tout ensemble de noyaux isochrones [ 2 ] d'une molécule, c'est-à-dire résonnant à la même fréquence, on associe une lettre. Ne peuvent être isochrones que des noyaux qui se correspondent par une opération de symétrie dans la molécule, ou qui occupent des positions moyennes identiques en raison des mouvements de la molécule. On ne considèrera donc pas comme isochrones des noyaux qui, en raison d'effet de solvant par exemple, résonnent à des fréquences non différenciées expérimentalement. Seuls, les mouvements rapides par rapport au temps d'observation de la R.M.N. sont à considérer dans l'établissement de valeurs moyennes [ 3 ], c'est-à-dire les mouvements qui amènent un même noyau à résonner à des fréquences dont la différence est petite par rapport à l'inverse de son temps de vie dans chaque état.

2. Des ensembles isochrones, qui peuvent être rangés dans un ordre tel que la différence de déplacement chimique entre deux successifs d'entre eux, soit petite par rapport au plus grand couplage ( $\frac{\delta}{J} < 10$ ) qui existe entre les deux ensembles isochrones considérés, sont désignés par des lettres qui se suivent dans l'alphabet. Dans le cas contraire, on laisse entre les lettres qui désignent les ensembles un intervalle qui traduit le plus ou moins grand éloignement en fréquence des ensembles considérés.

3. Si un ensemble isochrone (par exemple A) contient n noyaux qui tous possèdent la même constante de couplage avec tout noyau d'un autre ensemble isochrone, il sera désigné par  $A_n$ , sinon par  $AA' \dots A^{(n-1)'}$ . Le fait d'avoir des constantes de couplage égales doit être rigoureux et non accidentel, et doit donc être dû à l'existence d'une symétrie de la molécule. Dans le cas d'un ensemble désigné par  $A_n$ , les noyaux A sont dits magnétiquement

équivalents, dans le cas d'un ensemble désigné par  $AA' \dots A^{(n-1)}$  les noyaux A sont dits chimiquement équivalents.

Cette classification n'est pas arbitraire, mais correspond à des propriétés intrinsèques du spectre. Par exemple, il est impossible par analyse du spectre de R.M.N. dans un milieu isotrope d'accéder à la valeur des couplages entre protons magnétiquement équivalents [ 4 ], [ 5 ].

Des exemples de l'utilisation du principe de classification donnée ici seront indiqués dans la suite de ce travail.

## 2 - PRINCIPE GENERAL DE L'ANALYSE DES SPECTRES ; APPROXIMATION X

Des simplifications apparaissent dans l'obtention des constantes de couplage lorsque l'on peut séparer les noyaux en ensembles qui résonnent à des fréquences dont la différence est grande par rapport aux couplages qui existent entre ces noyaux ( $\delta \gg J$ ). Il peut s'agir de noyaux identiques, mais cette séparation sera toujours réalisée si la molécule possède des noyaux à spin non nul qui diffèrent soit par leur numéro atomique, soit par leur nombre de masse. Un noyau qui résonne loin des autres sera désigné par X (noyau de phosphore dans une molécule organo-phosphorée), deux noyaux séparés du reste et séparés entre eux par K et X (noyau de fluor et de phosphore dans une molécule fluoro-phosphorée).

### a) Hamiltonien de la R.M.N.

Si l'on considère un système de  $n$  noyaux dont les fréquences de résonance sont, compte tenu des déplacements chimiques  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_i, \dots, \gamma_n$ , et dont la constante de couplage entre les noyaux  $i$  et  $j$  est  $J_{ij}$ , l'hamiltonien du problème de la résonance magnétique nucléaire, en milieu liquide isotrope s'écrit en utilisant les notations habituelles [ 6 ], [ 7 ] :

$$H = \sum_{i=1}^n \gamma_i I_{z_i} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j$$

ou

$$H = \sum_{i=1}^n \gamma_i I_{z_i} + \sum_{i < j} J_{ij} I_{z_i} \cdot I_{z_j} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} J_{ij} (I_i^+ \cdot I_j^- + I_i^- \cdot I_j^+)$$

L'analyse d'un spectre consiste à extraire d'un système de raies, données par l'enregistrement du spectre, les valeurs des déplacements chimiques  $\gamma_i$  et des couplages  $J_{ij}$ . Nous allons examiner ici le problème inverse, qui consiste à construire un spectre à partir des valeurs des  $\gamma_i$  et des  $J_{ij}$ . Il faut donc déterminer les niveaux d'énergie possibles du système de spin considéré et la probabilité de transition entre ces niveaux. On doit donc diagonaliser la matrice de l'hamiltonien H dans une base complète donnée.

### b) Structure de la matrice H

On peut choisir comme base de représentation des fonctions produits de spin de chacun des noyaux. On obtient ainsi  $2^n$  fonctions pour un système de  $n$  spins 1/2. Ces

fonctions sont fonctions propres de l'opérateur  $I_z$  défini par :

$$I_z = \sum_i I_{z_i}$$

Les valeurs propres associées  $m$  sont au nombre de  $n+1$  et varient par pas de 1 de  $+n/2$  à  $-n/2$ .

On désignera par  $\Psi_m$  les fonctions propres associées à une valeur donnée  $m$  de  $I_z$  :

$$I_z \Psi_m = m \Psi_m$$

Le degré de dégénérescence de l'état défini par une valeur  $m$  de  $I_z$  est égal à :

Les opérateurs H et  $I_z$  commutent  $[H, I_z] = 0$ , tout élément de matrice du type  $\langle \Psi_m | H | \Psi_{m'} \rangle$  avec  $m \neq m'$  sera donc nul.

La matrice H se présente donc, pour un système de  $n$  spin 1/2, lorsque les fonctions de base ont été classées par ordre de valeurs de  $m$  décroissantes sous forme de  $n+1$  sous-matrices qui ont les dimensions suivantes :

$$1, C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^{n/2-|m|}, \dots, 1$$

### c) Cas de deux groupes de noyaux à fréquence de résonance éloignée

Supposons que l'on ait deux groupes de noyaux P et G, dont les domaines de résonance soient très éloignés. Les indices non primés désigneront les valeurs associées au groupe P, les indices primés les valeurs associées au groupe G. L'opérateur H peut s'écrire  $H = H^{(0)} + H^{(1)}$  avec :

$$H^{(0)} = \sum_i \gamma_i I_{z_i} + \sum_{i'} \gamma_{i'} I_{z_{i'}} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j + \sum_{i < j'} J_{i'j'} I_{i'} \cdot I_{j'} + \sum_{i, i'} J_{ii'} I_{z_i} I_{z_{i'}}$$

$$H^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{i, i'} J_{ii'} (I_i^+ I_{i'}^- + I_i^- I_{i'}^+)$$

Les opérateurs  $\sum_i I_{z_i}$  et  $\sum_{i'} I_{z_{i'}}$  commutent entre eux et commutent avec  $H^{(0)}$  et  $I_z$ , leurs valeurs propres  $m_p$  et  $m'_q$  sont donc de bons nombres quantiques pour l'opérateur  $H^{(0)}$ .

Considérons un élément de matrice  $\langle \Psi_K | H^{(1)} | \Psi_{K'} \rangle$  soit :

$\langle \Psi_{m_p} \Psi_{m'_q} | H^{(1)} | \Psi_{m_r} \Psi_{m'_s} \rangle$ . Un tel élément ne sera non nul que si :

$$m_p = m_r + 1 \text{ et } m'_q = m'_s - 1$$

ou si :

$$m_p = m_r - 1 \text{ et } m'_q = m'_s + 1$$

En particulier, les éléments diagonaux sont nuls.

Tout élément hors diagonal  $\langle \Psi_K | H^{(1)} | \Psi_{K'} \rangle$  sera de l'ordre de  $J_{ii'}$ , et les

éléments diagonaux associés de  $H^{(0)}$  c'est-à-dire  $\langle \psi_K | H^{(0)} | \psi_K \rangle$  et  $\langle \psi_{K'} | H^{(0)} | \psi_{K'} \rangle$  ont une différence de l'ordre de  $\gamma_p - \gamma_{q'}$ , très grande devant  $J_{ii}$ , par hypothèse. Or, dans un calcul de perturbation au premier ordre, ce sont des termes du genre :

$$\frac{\langle \psi_K | H^{(1)} | \psi_{K'} \rangle}{\langle \psi_K | H^{(0)} | \psi_K \rangle - \langle \psi_{K'} | H^{(0)} | \psi_{K'} \rangle}$$

qui interviennent, nous les négligeons donc.

L'approximation considérée revient donc à négliger l'hamiltonien perturbateur  $H^{(1)}$ . Dans ce cas il n'y a donc pas de mélange entre les fonctions d'onde de spin des groupes P et G. Tout état du système sera donc décrit par une fonction  $\psi$  qui s'écrit sous la forme  $\psi = \psi_{m_p} \cdot \psi_{m'_q}$ .

Dans le cas particulier où le groupe G contient un seul noyau X, les fonctions  $\psi$  s'écriront donc :

$$\psi = \psi_{m_p} \cdot \alpha \quad \text{ou} \quad \psi = \psi_{m_p} \cdot \beta$$

Le spectre de la partie P, qui fait intervenir des transitions entre des états de spin de X identiques, sera donc constitué de deux sous-spectres dont les hamiltoniens sont respectivement :

$$H_\alpha = \sum_i \gamma_i I_{z_i} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j + 1/2 \sum_i J_{iX} I_{z_i}$$

$$H_\beta = \sum_i \gamma_i I_{z_i} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j - 1/2 \sum_i J_{iX} I_{z_i}$$

Ce qui peut aussi s'écrire :

$$H_\alpha = \sum_i (\gamma_i + J_{iX}/2) I_{z_i} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j$$

$$H_\beta = \sum_i (\gamma_i - J_{iX}/2) I_{z_i} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j$$

Ceci revient à considérer pour les noyaux 1, 2 ... du groupe P des déplacements chimiques effectifs  $\gamma_{f1}$ ,  $\gamma_{f2}$ , ... dont les valeurs pour  $H_\alpha$  et  $H_\beta$  sont respectivement :

$$\gamma_{f1} = \gamma_1 + \frac{J_{1X}}{2}, \quad \gamma_{f2} = \gamma_2 + \frac{J_{2X}}{2} \dots$$

$$\gamma'_{f1} = \gamma_1 - \frac{J_{1X}}{2}, \quad \gamma'_{f2} = \gamma_2 - \frac{J_{2X}}{2} \dots$$

Les couplages internes restent les mêmes pour les 2 hamiltoniens  $H_\alpha$  et  $H_\beta$ .

Donc, la partie non X d'un spectre contenant un noyau X sera la superposition de deux sous-spectres définis par les mêmes constantes de couplages, mais dont les déplacements chimiques sont modifiés et donnés par les valeurs de  $\gamma_{f1}$ ,  $\gamma_{f2}$  ... pour l'un et  $\gamma'_{f1}$ ,  $\gamma'_{f2}$ , ... pour l'autre.

Le résultat précédent se généralise aisément au cas de plusieurs noyaux éloignés de l'ensemble examiné et éloignés entre eux. La partie non X et non K d'un spectre contenant deux noyaux X et K, sera la superposition de 4 sous-spectres qui correspondent chacun à l'un des états de spin du système K X soit :

$$\alpha_K \alpha_X, \beta_K \alpha_X, \alpha_K \beta_X, \text{ et } \beta_K \beta_X$$

Ces quatre sous-spectres seront définis par les mêmes constantes de couplage, mais les déplacements chimiques effectifs des noyaux 1, 2, ... seront donnés par :

$$\gamma_{f1} = \gamma_1 + \frac{J_{1X} + J_{1K}}{2}, \quad \gamma_{f2} = \gamma_2 + \frac{J_{2X} + J_{2K}}{2}, \dots$$

$$\gamma'_{f1} = \gamma_1 + \frac{J_{1X} - J_{1K}}{2}, \quad \gamma'_{f2} = \gamma_2 + \frac{J_{2X} - J_{2K}}{2}, \dots$$

$$\gamma''_{f1} = \gamma_1 - \frac{J_{1X} - J_{1K}}{2}, \quad \gamma''_{f2} = \gamma_2 - \frac{J_{2X} - J_{2K}}{2}, \dots$$

$$\gamma'''_{f1} = \gamma_1 - \frac{J_{1X} + J_{1K}}{2}, \quad \gamma'''_{f2} = \gamma_2 - \frac{J_{2X} + J_{2K}}{2}, \dots$$

L'ensemble de cette démonstration peut être résumé de la manière suivante : lorsqu'un système de noyaux est couplé à un autre noyau X qui résonne loin d'eux, tout se passe comme s'il existait deux espèces de noyaux X, l'une correspondant à son état de spin  $\alpha$ , l'autre à son état de spin  $\beta$ . Les noyaux non X (1, 2, ...) ont alors des déplacements chimiques effectifs  $\gamma_{f1}$ ,  $\gamma_{f2}$ , ... lorsque le noyau X est dans l'état de spin  $\alpha$ , et des déplacements chimiques effectifs  $\gamma'_{f1}$ ,  $\gamma'_{f2}$ , ... lorsque le noyau X est dans l'état de spin  $\beta$ . Le spectre de l'ensemble des noyaux non X est donc constitué de deux sous-spectres, dont les constantes de couplage sont identiques, mais dont les déplacements chimiques effectifs valent respectivement pour chacun d'eux :  $\gamma_{f1}$ ,  $\gamma_{f2}$  ... et  $\gamma'_{f1}$ ,  $\gamma'_{f2}$ , ...

Lorsque l'on a deux noyaux éloignés entre eux (K et X) tout se passe pour la partie non K et non X comme si l'on était en présence de quatre espèces de noyaux correspondant aux états  $\alpha_K \alpha_X$ ,  $\beta_K \alpha_X$ ,  $\alpha_K \beta_X$  et  $\beta_K \beta_X$ . On sera donc en présence de quatre sous-spectres possédant des déplacements chimiques différents,  $\gamma_{fi}$ ,  $\gamma'_{fi}$ ,  $\gamma''_{fi}$ ,  $\gamma'''_{fi}$  pour les noyaux i, mais dont les constantes de couplage sont identiques.

### 3 - ANALYSE DES SPECTRES AA'BB'

Dans nombre de composés étudiés, nous sommes en présence de spectres du type AA'BB'X (Dioxaphospholanes-1, 3, 2, Dioxaphosphorinanes-1, 3, 2 ...) ou du type AA'BB'KX (Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane, Fluoro-2 dioxaphospholane-1, 3, 2). De tels spectres sont, d'après ce qui a été vu dans le paragraphe précédent, la superposition de deux ou quatre sous-spectres AA'BB' qui doivent donc être repérés dans le spectre expérimental et ensuite analysés. Les analyses de ce travail ont donc nécessité la

connaissance et l'utilisation des propriétés des spectres AA'BB'. Ce type de spectre a été fréquemment étudié, [ 1 ], [ 3 ], [ 4 ], [ 8 ], [ 9 ], [ 10 ].

Les propriétés essentielles seront rappelées ici.

Un spectre AA'BB' dépend de cinq paramètres :

- une différence de déplacement chimique
- quatre constantes de couplage :

$$J_{AA'}, J_{BB'}, J_{AB} = J_{A'B'} \text{ et } J_{AB'} = J_{A'B}$$

Il est souvent commode d'utiliser les notations suivantes à propos des constantes de couplage [ 3, p. 139 ] :

$$K = J_{AA'} + J_{BB'} \quad L = J_{AB} - J_{AB'}$$

$$M = J_{AA'} - J_{BB'} \quad N = J_{AB} + J_{AB'}$$

#### a) Matrice associée

Un système de 4 noyaux de spin 1/2 donne au total  $2^4 = 16$  fonctions de spin différentes. Comme un système AA'BB' possède nécessairement une opération de symétrie  $\mathcal{S}$  (plan, axe d'ordre 2 ou axe impropre d'ordre 2), les fonctions de spin peuvent être classées en deux systèmes indépendants : les fonctions symétriques par rapport à l'opération  $\mathcal{S}$ , et les fonctions antisymétriques par rapport à l'opération  $\mathcal{S}$ . Les fonctions symétriques sont au nombre de 10, les fonctions antisymétriques au nombre de 6. Ces fonctions seront désignées comme suit :

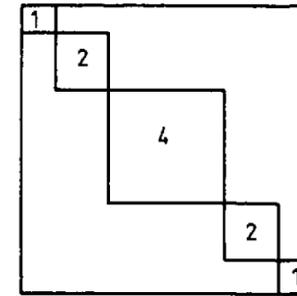
Fonctions symétriques :

$I_z$	2	1	0	-1	-2
$\psi$	$s_2$	$1s_1, 2s_1$	$1s_0, 2s_0, 3s_0, 4s_0$	$1s_{-1}, 2s_{-1}$	$s_{-2}$

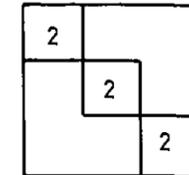
Fonctions antisymétriques :

$I_z$	1	0	-1
$\psi$	$1a_1, 2a_1$	$1a_0, 2a_0$	$1a_{-1}, 2a_{-1}$

L'hamiltonien du problème appartenant à la représentation totalement symétrique du groupe de symétrie de la molécule étudiée, la matrice associée se scinde en deux sous-matrices : l'une faite à partir des fonctions symétriques, l'autre à partir des fonctions antisymétriques. Leurs structures sont donc les suivantes :



Matrice  $H_s$  symétrique



Matrice  $H_a$  antisymétrique

#### b) Nombre de raies

Les règles de sélection imposent  $\Delta I_z = \pm 1$  et interdisent les transitions entre états de symétrie différente, on peut donc attendre 20 transitions pour le système symétrique ( $2 + 2 \times 4 + 4 \times 2 + 2$ ), et 8 transitions pour le système antisymétrique ( $2 \times 2 + 2 \times 2$ ). En fait ce nombre est diminué par l'existence, parmi les raies du spectre de raies de combinaison d'intensité très faible. Les raies de combinaison sont des raies faisant intervenir des transitions entre des états qui correspondent par continuité à des états qui diffèrent par le retournement de 3 spins dans la description en couplage faible. On trouve 4 raies de combinaison dans le système symétrique, aucune dans le système antisymétrique. Le nombre de raies expérimentalement observées sera donc généralement de 24.

#### c) Diagramme d'énergie

Les niveaux d'énergie seront désignés par la valeur de leur composante  $I_z$  suivie d'un indice, en utilisant des nombres primés pour les niveaux du système antisymétrique. Pour simplifier la lecture du diagramme, nous placerons sur un même niveau les énergies associées à une même valeur de  $I_z$ , et nous placerons symétriquement par rapport au niveau  $I_z = 0$  celles qui sont associées à des valeurs de  $I_z$  opposées.

Tous les niveaux, à l'exception de ceux qui viennent de la diagonalisation de la matrice de dimension 4, peuvent se mettre sous forme algébrique. En particulier, les niveaux du système antisymétrique s'expriment simplement comme les racines de 3 équations du second degré.

Si l'on pose  $\gamma_A + \gamma_B = 0$ , on constate que les énergies des niveaux  $2_1$  et  $-2_1$  sont les mêmes, ainsi que deux à deux celles associées aux niveaux  $I_z = 1$  et  $I_z = -1$ . Nous choisirons comme égales, les énergies de  $1_1$  et de  $-1_1$  et celles de  $1_2$  et  $-1_2$ . En général, les quatre niveaux issus de la diagonalisation de la matrice de dimension 4 sont différents. Les niveaux du système antisymétrique n'ont également aucune disposition particulière. Malgré l'égalité de valeur des énergies associées aux niveaux  $2_1$  et  $-2_1$ ,  $1_1$  et  $-1_1$ ,

$1_2$  et  $-1_2$ , nous continuerons à utiliser la disposition généralement adoptée et définie plus haut pour la disposition des niveaux, ce qui ne gêne en rien la lecture du diagramme (figure 1).

Les transitions permises entre les niveaux  $2_1, 1_1, 1_2, -1_1, -1_2$  et  $-2_1$  forment les raies d'un système AB, dont la constante de couplage serait  $N = J_{AB} + J_{A'B}$  et le déplacement chimique celui qui existe entre A et B soit  $\delta = \gamma_A - \gamma_B$ .

d) Utilisation de la double irradiation sélective à l'analyse d'un spectre AA'BB'

L'utilisation de la double irradiation sélective [ 11 ] permet, à partir du spectre expérimental, de tracer le diagramme précédent, c'est-à-dire de trouver la transition à laquelle correspond chaque raie et d'accéder à tous les paramètres dont dépend le spectre. La double irradiation sélective consiste à appliquer un second champ de radiofréquence  $H_2$ , de fréquence égale à celle d'une raie  $\gamma_1$  du spectre, ce qui entraîne le dédoublement de toute raie  $\gamma_2$  qui a un niveau commun avec  $\gamma_1$ . L'écart du dédoublement sera net si les niveaux non communs des transitions correspondent à une même valeur de  $I_z$  (transitions régressives) et mal résolu si les niveaux non communs correspondent à deux valeurs de  $I_z$  différentes de 2 (transitions progressives) (figure 2).

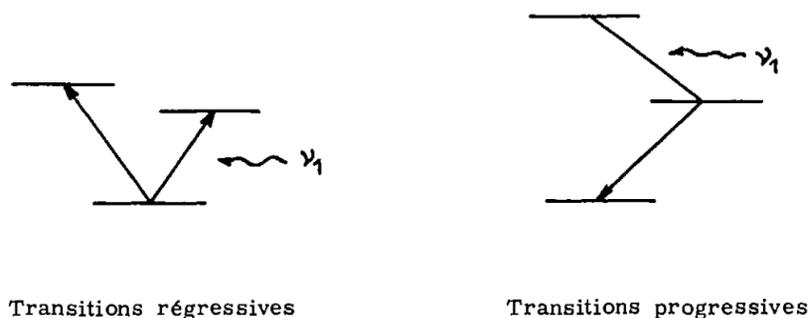


Figure 2

L'examen du diagramme d'énergie montre les résultats suivants, qui permettent de mener à bien l'analyse du spectre.

1. Les raies du système symétrique et antisymétrique forment deux systèmes disjoints. L'irradiation d'une raie du système symétrique ne peut toucher que des raies du système symétrique, de même pour le système antisymétrique.

2. Les raies du système antisymétrique étant identifiées, on en déduit la valeur de  $\delta, L^2$  et  $M^2$  [ 3, p. 144 ).

3. Les raies du système symétrique peuvent se classer en deux groupes :

$\alpha$ ) celles qui, irradiées, ne touchent pas à leur symétrique par rapport au centre du spectre ( $2_1 \leftrightarrow 1_1, 2_1 \leftrightarrow 1_2, -2_1 \leftrightarrow -1_1, -2_1 \leftrightarrow -1_2$ ) et forment un système AB dont le couplage est égal à N et le déplacement chimique à  $\gamma_A - \gamma_B$ ; d'où les valeurs de  $|N|$  et de  $\delta$ .

$\beta$ ) Celles qui, irradiées, touchent leur symétrique par rapport au centre et qui correspondent aux raies dont la position ne se met pas sous forme algébrique.

4. Les transitions  $0 \leftrightarrow \pm 1$  peuvent être classées en deux catégories, celles qui impliquent les niveaux  $0_1$  et  $0_4$  et celles qui impliquent les niveaux  $0_2$  et  $0_3$ . L'irradiation d'une raie  $0_1 \leftrightarrow \pm 1$  ou  $0_4 \leftrightarrow \pm 1$  ne touche que quatre raies, l'irradiation d'une raie  $0_2 \leftrightarrow \pm 1$  ou  $0_3 \leftrightarrow \pm 1$  touche six raies.

Le diagramme d'énergie peut donc être entièrement construit, et les valeurs de  $\delta, |L|, |M|$  et  $|N|$  déterminées. Pour accéder à K, on peut utiliser une relation démontrée par D.R. WHITMAN [ 12 ] :

$$K = 3(1_1 + 1_2) - (0_1 + 0_2 + 0_3 + 0_4)$$

e) Analyse du spectre

Connaissant  $|L|, |M|, |N|$  et K, on peut accéder aux valeurs des constantes de couplage. L'échange de M en -M revient à échanger AA' et BB', l'échange de L en -L revient à échanger  $J_{AB}$  et  $J_{A'B}$ , qui sont évidemment indiscernables par raison de symétrie. L'indétermination qui subsiste sur le signe de N, peut être levée en faisant calculer les deux spectres correspondant aux deux possibilités, et en comparant le spectre ainsi obtenu avec le spectre expérimental.

Le raffinement des valeurs peut se faire en utilisant le programme LAOCOON II 2e partie, qui réalise une itération sur la valeur expérimentale de la position des raies comparée à leur valeur théorique pour un jeu donné de paramètres.

#### 4 - ANALYSE DES SPECTRES AA'BB'X et AA'BB'KX

a) Structure d'un spectre AA'BB'X

On a démontré qu'un spectre AA'BB'X, dans le cas où X est un noyau de spin 1/2 est la superposition de deux sous-spectres AA'BB' correspondant l'un à l'état de spin  $\alpha$  du noyau X, l'autre à son état de spin  $\beta$ . Ces deux sous-spectres sont caractérisés par les mêmes constantes de couplage entre les noyaux A, A', B et B', mais par des déplacements chimiques effectifs différents qui valent respectivement :

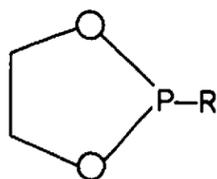
$$\begin{aligned} \gamma_{A1} &= \gamma_A + \frac{J_{AX}}{2} & \gamma_{B1} &= \gamma_B + \frac{J_{BX}}{2} \\ \gamma_{A2} &= \gamma_A - \frac{J_{AX}}{2} & \gamma_{B2} &= \gamma_B - \frac{J_{BX}}{2} \end{aligned}$$

La figure 3 montre l'obtention des positions des déplacements chimiques effectifs pour le cas où  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sont de même signe, et pour le cas où  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sont de signe contraire.

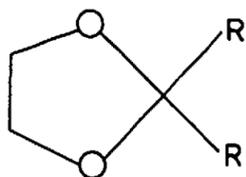
## b) Recherche des sous-spectres AA'BB'

Du point de vue expérimental, on est en présence d'un ensemble de raies, dont il faut extraire deux sous-spectres AA'BB' dont les constantes de couplage sont les mêmes. Le repérage de ces spectres peut être fait de plusieurs façons :

1. On peut s'aider du spectre de composés modèles, c'est-à-dire de composés possédant un spectre AA'BB', dont les constantes de couplage sont voisines de celles du spectre que l'on cherche à analyser. Par exemple pour l'analyse du spectre des Dioxaphospholanes -1, 3, 2 on considère, ce qui a été confirmé par l'analyse finale, que les couplages entre protons dans les dioxaphospholanes -1, 3, 2 sont voisins de ceux rencontrés dans les dioxolannes-1, 3.



Dioxaphospholane - 1, 3, 2



Dioxolanne - 1, 3

L'analyse du spectre de R.M.N. du dioxolanne-1, 3 étant effectuée, il suffit de faire calculer, à l'aide d'un programme sur machine, différents spectres AA'BB' correspondant aux constantes de couplage obtenues dans cette analyse, mais pour différents déplacements chimiques. En possession de ces spectres, on cherche à extraire deux sous-spectres AA'BB' du spectre expérimental.

2. Le découplage du noyau X permet de se ramener au cas précédent.

3. On peut également remarquer que par enregistrement à deux fréquences différentes (60 MHz et 100 MHz par exemple), ou par des effets de solvants, il existe des raies dont la distance reste constante. En particulier, les raies externes des sous-spectres AB restent toujours distantes de la valeur  $N = |J_{AB} + J_{AB'}|$ , remarque qui permet d'aider à leur repérage. Ces sous-spectres suffisent à la détermination des déplacements chimiques  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$ , ce qui, comme on le verra dans le paragraphe suivant, contient autant d'information que le spectre total sur les valeurs de  $J_{AX} = J_{A'X}$  et de  $J_{BX} = J_{B'X}$ .

c) Détermination des constantes  $J_{AX} = J_{A'X}$  et  $J_{BX} = J_{B'X}$

1. Existence de deux couples de valeurs pour  $J_{AX} = J_{A'X}$  et  $J_{BX} = J_{B'X}$

Les sous-spectres AA'BB', ou simplement les sous-spectres AB étant détectées, on peut déterminer leurs points de base (c'est-à-dire les points où résonneraient les noyaux A et B donnant naissance à ces sous-spectres), qui seront représentés pour l'un par des rectangles, et pour l'autre par des croix. Ces points de base peuvent avoir les trois dispositions indiquées sur la figure 4. Les points de base d'un même AA'BB' ou d'un même AB provien-

nent l'un de A, l'autre de B, et ce pour un même état de spin du noyau X. Il existe donc, pour chacune des trois positions relatives possibles des points de base, deux possibilités d'association, donc deux couples de valeurs de couplage  $J_{AX} = J_{A'X}$  et  $J_{BX} = J_{B'X}$ . Seul le cas où l'un des sous-spectres AA'BB' ou AB est dégénéré, c'est-à-dire se ramène à une raie unique donne une seule solution (figure 5). Les deux possibilités à considérer pour les constantes de couplages, peuvent conduire à des valeurs de même signe ou de signe contraire suivant les cas.

2. Détermination des valeurs de  $J_{AX} = J_{A'X}$  et de  $J_{BX} = J_{B'X}$

L'ambiguïté qui subsiste peut être levée de diverses manières : enregistrement du spectre à deux fréquences différentes, utilisation d'effets de solvant, découplage du noyau X, examen du spectre de X, etc ...

- Enregistrement à deux fréquences différentes : ayant fait l'analyse à une fréquence d'enregistrement  $\gamma_1$ , on peut alors construire les spectres correspondant aux deux possibilités pour une certaine fréquence  $\gamma_2$ , et la comparaison entre ces spectres et le spectre expérimentalement enregistré à la fréquence  $\gamma_2$  permet d'éliminer l'une des hypothèses.

- Le rôle d'un solvant est comparable à celui de l'enregistrement à deux fréquences différentes, puisqu'il permet de faire varier le déplacement chimique  $\delta = \gamma_A - \gamma_B$ . Si l'effet de solvant est assez sensible, l'analyse du spectre dans deux solvants différents fournit pour chacun des deux enregistrements deux possibilités, dont deux seulement sont identiques, elles correspondent à la solution du problème.

- La reconstruction de la partie X du spectre pour chacune [ 13 ] des deux possibilités de couplage et la comparaison avec le spectre expérimental permet de déterminer le couple de valeur de couplage correspondant au problème.

- Le découplage du noyau X permet, par analyse du spectre AA'BB' qui en résulte, de déterminer la valeur du déplacement chimique  $\delta = \gamma_A - \gamma_B$ , d'où l'élimination de l'une des deux possibilités existantes et l'obtention du résultat.

d) Analyse d'un spectre AA'BB'KX

Le principe de l'analyse d'un spectre AA'BB'KX, dans le cas où K et X sont des noyaux à spin 1/2, est exactement le même que celui de l'analyse d'un spectre AA'BB'X. Ce spectre AA'BB'KX est la superposition de 4 sous-spectres AA'BB' définis par les mêmes constantes de couplage, et correspondant aux états de spin de K et X :  $\alpha_K \alpha_X, \alpha_K \beta_X, \beta_K \alpha_X, \beta_K \beta_X$ .

On est donc ramené à extraire quatre sous-spectres AA'BB' du spectre expérimental. Leur recherche et la détermination des valeurs de  $J_{AX} = J_{A'X}$ ,  $J_{BX} = J_{B'X}$ ,  $J_{AK} = J_{A'K}$  et de  $J_{BK} = J_{B'K}$  se fera en utilisant les mêmes méthodes que dans le cas d'un spectre AA'BB'X.

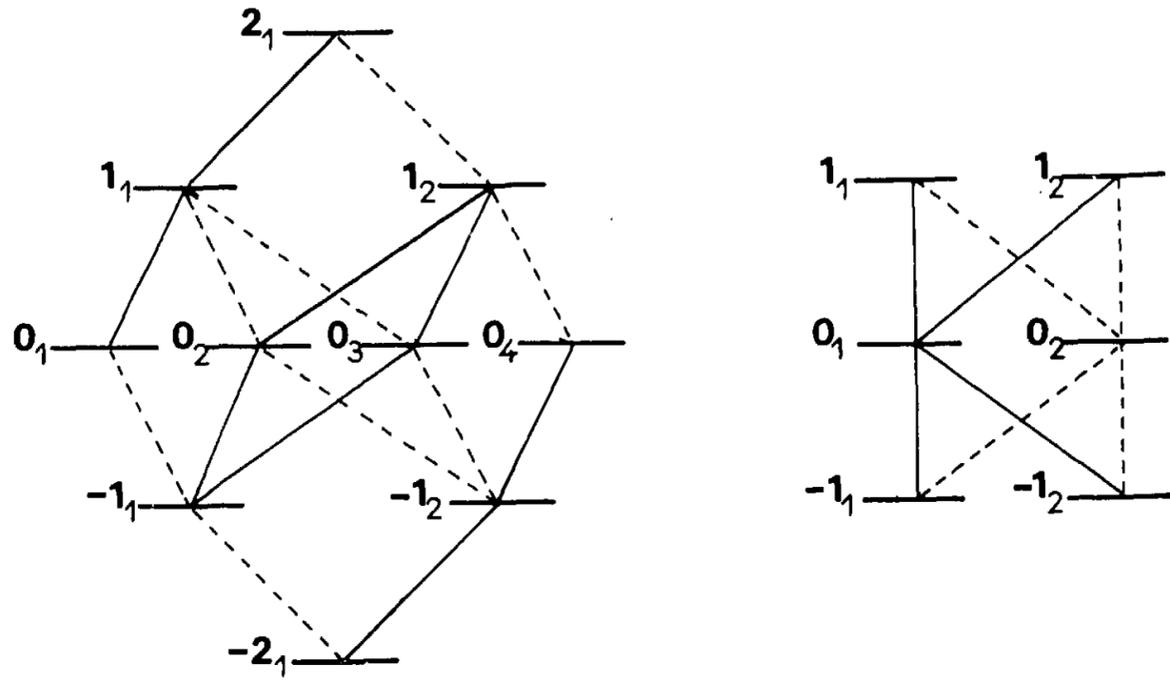


Figure 1

Diagramme d'énergie d'un système AA'BB'

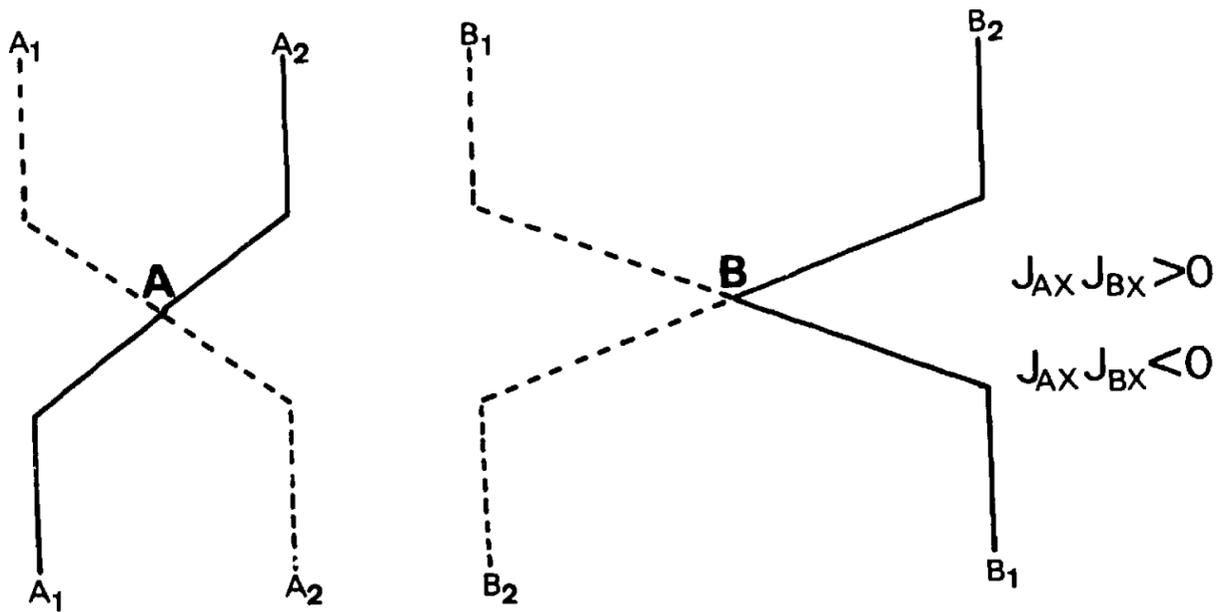


Figure 3

Déplacements chimiques effectifs des noyaux A, A', B, B' d'un système AA'BB'X

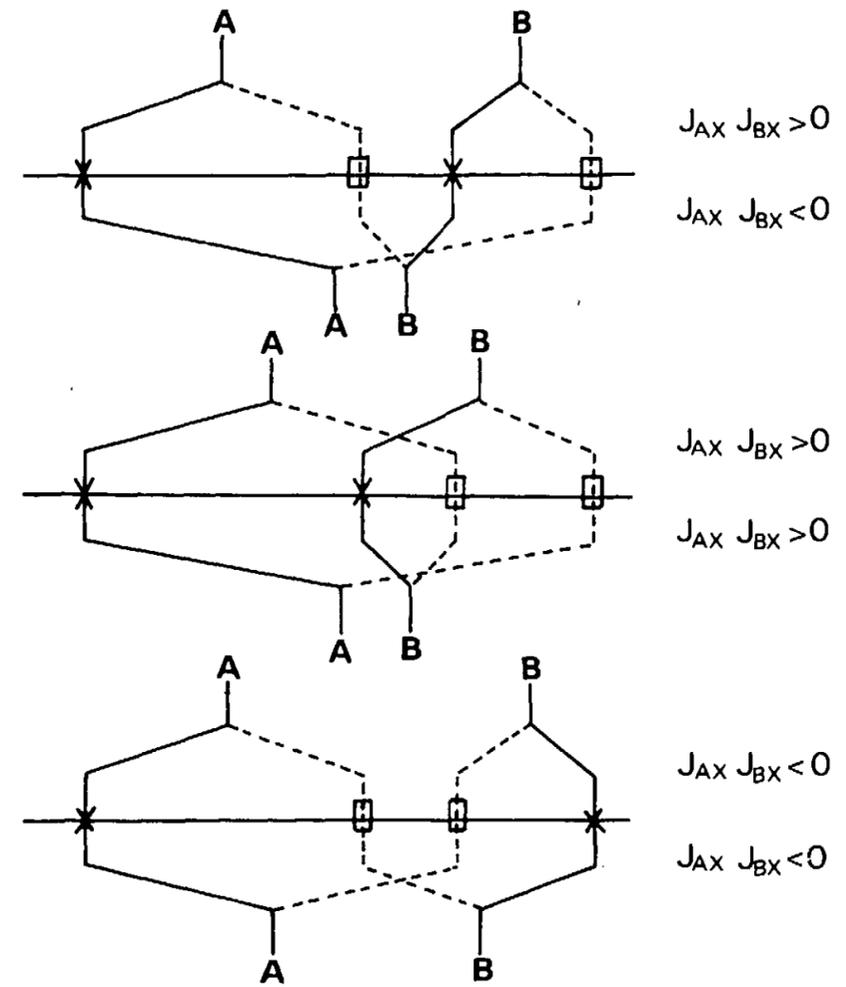


Figure 4

Dispositions possibles des points de base d'un système AA'BB'X

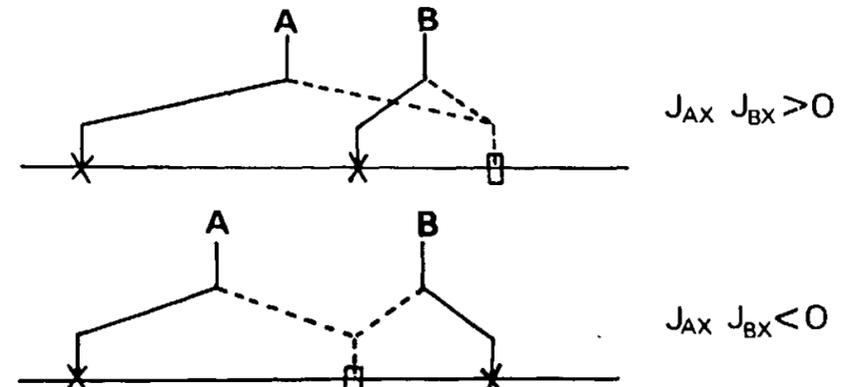


Figure 5

Dispositions des points de base d'un système AA'BB'X dans le cas dégénéré

## CHAPITRE II

## STEREOCHIMIE DES LIAISONS AU NIVEAU DU PHOSPHORE

Dans la grande variété de ses composés organiques [ 1 ], le phosphore possède trois états de coordination possibles : 3, 4 et 5, et il donne de ce fait lieu à de nombreux problèmes de stéréochimie [ 2 ], [ 3 ], [ 4 ], [ 5 ]. Notre étude se limitera essentiellement aux composés organo-phosphorés tricoordinés. Ceux-ci posent deux problèmes stéréochimiques principaux :

- La disposition géométrique des liaisons autour de l'atome de phosphore dans ses dérivés organo-phosphorés est-elle pyramidale et fixe ou pyramidale avec inversion rapide ?
- Quelle est la localisation dans l'espace du doublet libre du phosphore, en particulier, le substituant porté par un atome de phosphore dans un composé cyclique à six chaînons est-il axial ou équatorial ? Ce second point sera examiné dans l'étude des dioxaphosphorinanes-1, 3, 2 (chapitre III) et des phosphorinanones-4 (chapitre IV).

## 1 - DISPOSITION DES LIAISONS DANS LES DERIVES AZOTES TRICOORDINES

Le phosphore et l'azote possèdent des structures électroniques externes de même type et posent en particulier pour leurs dérivés tricoordinés des problèmes stéréochimiques analogues. Les composés azotés ont cependant été plus étudiés, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique, et les résultats qui s'y rapportent sont utiles à la compréhension de la stéréochimie des dérivés phosphorés.

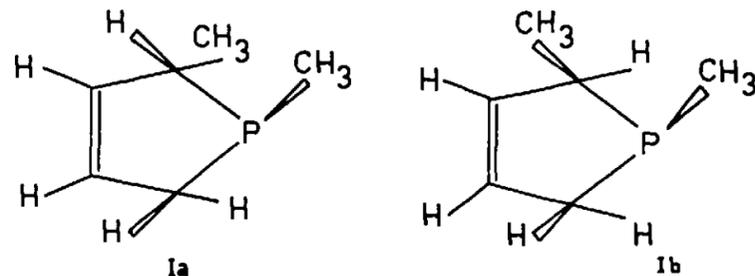
L'inversion de l'ammoniac est un phénomène bien connu et étudié [ 6 ]. Elle entraîne un dédoublement des niveaux de vibration, surtout sensible pour les vibrations symétriques ( $A_1$ ), et notamment pour celui de la vibration de cisaillement. La mesure de l'écartement dû au dédoublement de ces niveaux, permet d'accéder à une valeur du temps d'inversion de l'ammoniac de  $2,5 \cdot 10^{-11}$  sec, en ne considérant que le seul effet tunnel. Des calculs, menés à partir de données spectroscopiques sur les constantes de force dans les vibrations de la molécule d'ammoniac permettent de calculer le dédoublement des niveaux et la hauteur de la barrière de potentiel associée [ 7 ], [ 8 ], [ 9 ]. La bonne concordance entre les résultats obtenus et l'expérience justifie les approximations introduites dans ces calculs et leur extension à des molécules plus complexes du même type. De ces calculs, on déduit l'impossibilité du dédoublement d'amines optiquement actives du type  $N \begin{matrix} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$  ( $R_1 \neq R_2 \neq R_3$ ). De fait ,

dans les seuls exemples d'amines optiquement actives rapportés, l'asymétrie est due à des rotations empêchées et non à la structure au niveau de l'azote. Dans certains composés cycliques du type aziridine, l'inversion des liaisons au niveau de l'azote est considérablement ralentie. Elle permet l'observation par R.M.N. de structure tétraédriques fixes [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Plus récemment [16], [17], les premiers exemples de séparation d'isomères de dérivés azotés à structure pyramidale fixe ont été rapportés.

## 2 - DISPOSITION DES LIAISONS DANS LES COMPOSES ORGANO-PHOSPHORES TRICOORDINES

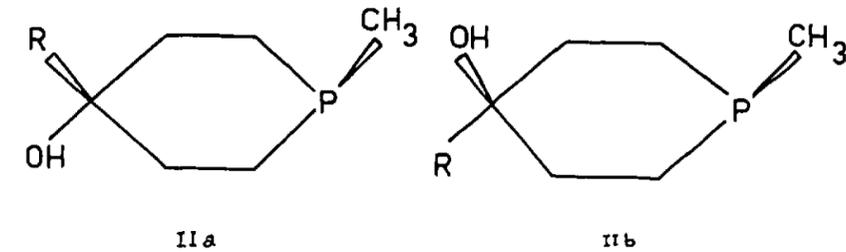
L'accord existant entre les résultats des travaux théoriques et expérimentaux dans le cas des composés azotés, a conduit à l'extension de ces calculs à des dérivés phosphorés [18], [19], et donne pour la phosphine  $\text{PH}_3$  un temps d'inversion de  $2,3 \cdot 10^{-6}$  sec et une hauteur de barrière de potentiel de 30 kcal environ, mais laisse prévoir la possibilité de dédoublement en inverses optiques de phosphines du type  $\text{P} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ . Des calculs récents [19] ont précisé l'importance des différents facteurs qui affectent la valeur de la barrière de potentiel :  $\nu_1$  et  $\nu_2$  fréquences de vibrations symétriques de la molécule du type  $\text{XY}_3$ ,  $\alpha$  angle défini par deux liaisons  $\text{XY}$ , et  $\text{M}_x$  et  $\text{M}_y$  masses des atomes  $\text{X}$  et  $\text{Y}$ . Ces calculs ont montré que, toutes choses égales par ailleurs, les facteurs les plus importants sont  $\text{M}_y$ ,  $\nu_2$  et  $\alpha$ .

L'expérience a confirmé ces précisions. Après de nombreuses tentatives, des phosphines tertiaires optiquement actives ont été dédoublées [20], [21]. En partant de sels de phosphonium optiquement actifs, HORNER et ses collaborateurs ont mis au point une méthode générale, qui leur a permis d'isoler un certain nombre de phosphines tertiaires optiquement actives et stables [22], [23], [3 p.225]. De plus, la stabilité des liaisons dans des composés phosphorés tricoordinés a été confirmée par la séparation d'isomères syn et anti qui ne diffèrent que par une inversion des liaisons au niveau du phosphore. QUIN et ses collaborateurs [24] ont séparé par chromatographie préparative les deux isomères syn et anti (Ia et Ib) du Diméthyl-1,2 phospholène-3).



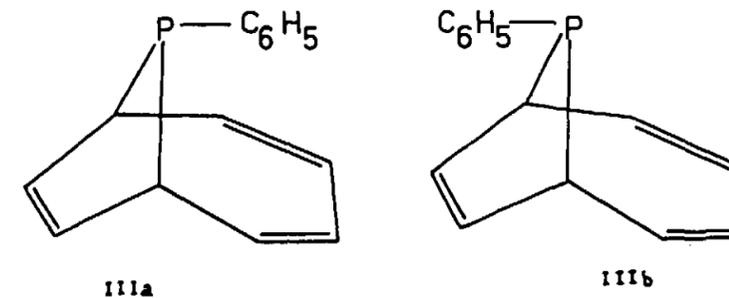
Diméthyl-1, 2 phospholène-3

De même ont été séparés les isomères syn et anti (IIa et IIb) de divers méthyl-1 phosphorinanol-4 qui portent en position 4 des substituants  $\text{R}$  [25], [26], [27].



Méthyl-1 phosphorinanol-4

Dans le cas de composés bicycliques, les deux isomères IIIa et IIIb du Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4, 2, 1) nonatriène ont été isolés et attribués [28].



Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4,2,1) nonatriène

## 3 - ETUDE PAR R.M.N. DE LA DISPOSITION DES LIAISONS AUTOUR DU PHOSPHORE

### a) Généralités

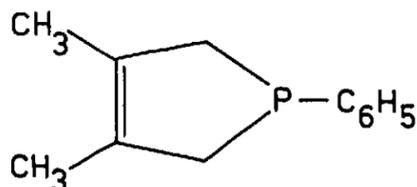
La R.M.N. permet, comme d'autres méthodes physico-chimiques, pour une gamme de fréquence qui lui est propre, de savoir si une molécule organo-phosphorée tricoordinée subit ou non une inversion au niveau du phosphore. D'une manière très schématique et simplifiée, on peut exprimer la grandeur des fréquences d'inversion que peut déceler la R.M.N. Si l'inversion au niveau du phosphore fait passer la résonance d'un proton, ou d'un groupe de protons isochrones de la fréquence  $\nu_A$  à la fréquence  $\nu_B$ , on verra en R.M.N. deux signaux différents si le temps de vie  $\tau$ , supposé égal dans les deux états correspondants à  $\nu_A$  et  $\nu_B$ , est tel que  $\tau \cdot (\nu_A - \nu_B) \gg 1$  [29]. Si la R.M.N. donne pour un proton ou un groupe de protons isochrones deux signaux distincts dus à une inversion au niveau du phosphore, on pourra donc en déduire un temps de vie minimum dans chacun des deux états qui diffèrent par une inversion des liaisons au niveau du phosphore.

## b) Exemples de composés à structure pyramidale fixe

L'existence d'inverses optiques isolés et stables pour des phosphines du type

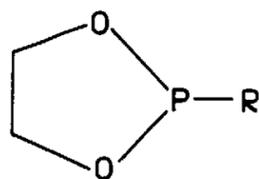


et d'isomères syn et anti pour des phosphacyclopentènes, phosphorinols et phényl-9 phospho-9 bicyclo (4, 2, 1) nonatriène rend parfaitement évident le fait que la R.M.N. voit des spectres du type AA'BB'K<sub>3</sub>K'<sub>3</sub>X pour le Phényl-1, diméthyl-3, 4 phosphacyclopentène-3 comme il a été observé dans ce travail.



Phényl-1, diméthyl-3,4  
phosphacyclopentène-3

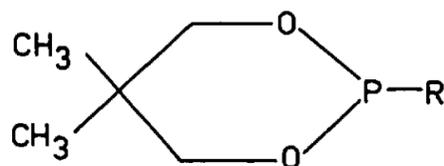
Le problème de cette stabilité des liaisons pouvait se poser pour des composés dans lesquels les liaisons autour du phosphore sont autres que des liaisons phosphore-carbone. La structure pyramidale fixe des liaisons avait été notée dans des dioxaphospholanes [30], [31] et des diaxophosphorinanes [32]. Dans tous les dioxaphospholanes-1, 3, 2 étudiés dans ce travail, qui possèdent au niveau du phosphore des substituants variables (R = F, Cl, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N<CH<sub>3</sub>, O - C(=O) - CH<sub>3</sub>, O - C(=O) - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) les spectres de R.M.N. sont du type AA'BB'X ou AA'BB'KX si R = F, ce qui ne peut être expliqué que par la disposition pyramidale fixe des liaisons au niveau du phosphore.



Dioxaphospholane-1, 3, 2

De même dans les diméthyl-5, 5 dioxaphosphorinanes-1, 3, 2 dont la forme sera discutée dans le chapitre 3, l'existence de deux déplacements chimiques pour les protons portés par les carbones 4 et 6 et l'invariance du spectre entre -50 et 150°C montrent que la disposition des liaisons est également tétraédrique et fixe au niveau du phosphore. Les substituants R étudiés sont Cl, F, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, N<CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

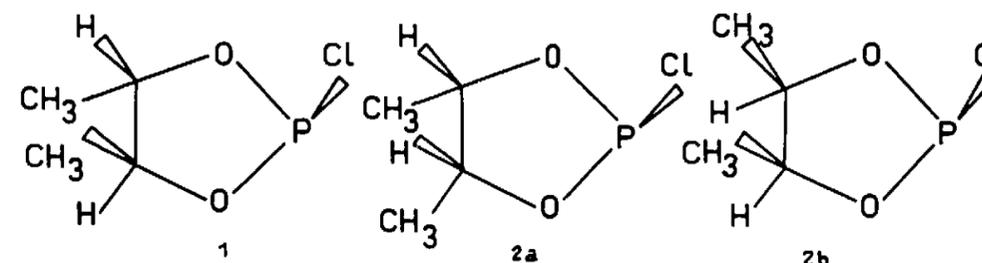
Diméthyl-5, 5 dioxaphosphorinane-1, 3, 2



## c) Cas particulier des dérivés chlorés

L'action du butanediol-2, 3 sur PCl<sub>3</sub> peut conduire a priori à 3 dérivés, en supposant l'absence d'épimérisation sur les centres asymétriques carbonés :

- à partir du butanediol racémique (mélange d, l) à un dérivé de structure 1.
- à partir du butanediol méso à deux dérivés de structure 2a et 2b. L'inversion des liaisons au niveau du phosphore fait passer de l'un à l'autre. On désignera par syn et anti la position relative, par rapport au plan moyen du cycle, du chlore et des deux groupements méthyles (syn dans 2b, anti dans 2a).



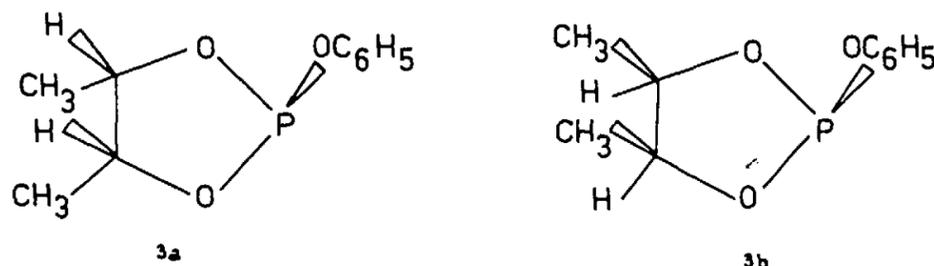
Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholane-1, 3, 2

L'action du butanediol méso sur PCl<sub>3</sub> conduit à un produit présentant les caractéristiques suivantes : température d'ébullition fixe (Eb<sub>30</sub> = 84°), un seul pic en chromatographie gazeuse sur les colonnes étudiées (carbowax, silicone). Cependant, le spectre de R.M.N. montre qu'il s'agit de deux composés dont les signaux méthyles sont distincts et se présentent chacun sous la forme très caractéristique de la partie A<sub>3</sub> A'<sub>3</sub> d'un spectre du type A<sub>3</sub> A'<sub>3</sub> XX' [33] (figure 1). Le type de spectre nous montre que nous sommes en présence du mélange des isomères 2a et 2b. Avant toute attribution, nous désignerons ces composés par A et B, A dont le signal des méthyles est à champ fort, B dont le signal des méthyles est à champ faible.

Les essais de séparation de A et B n'ayant pas abouti, nous avons examiné le spectre du mélange des deux composés à différentes températures. Une étude à température variable (entre 30 et 120°C) du spectre de R.M.N. de ce mélange permet de mesurer par intégration du signal des méthyles les proportions relatives de B et A. Ce rapport dont la valeur à 30°C est de 1/12, augmente avec la température et atteint la valeur de 1/6 à 120°C. Ramené à la température ordinaire, ce mélange reprend sa composition initiale (figure 2). Les composés A et B se transforment donc réversiblement l'un dans l'autre par inversion au niveau du phosphore. Le temps de transformation est lent pour l'examen en R.M.N. où l'on voit deux composés distincts, mais trop rapide pour permettre leur isolement. Cette faible valeur du temps de vie dans un état des isomères 2a et 2b, qui interdit leur isolement, peut paraître surprenante puisqu'elle traduit une inversion relativement rapide au niveau du phosphore, ce qui est contradictoire avec l'isolement de phosphines optiquement actives. Mais il faut remarquer que la R.M.N. ne nous renseigne pas sur le mécanisme de cette inversion.

Un travail voisin du nôtre [ 34 ] a été entrepris par GOLDWHITE [ 35 ] sur le chloro-1 tétraméthyl-3, 4 dioxaphospholane. A température ordinaire le spectre de R.M.N. en liquide pur montre un signal unique pour les protons des groupes méthyles. Ce pic s'élargit et finalement se résout en deux pics si la température est abaissée (température de coalescence - 23°C) ou si le liquide est dilué par un solvant (chloroforme, benzène, toluène). Cette étude montre, en outre, que la température de coalescence dépend du solvant utilisé et de la concentration. Le pic unique observé à température ordinaire ne serait donc pas le résultat d'une inversion du type de celle qui se réalise dans l'ammoniac qui devrait être indépendante de la concentration, mais d'un échange chimique analogue à celui qui se passe dans certains dérivés halogénés phosphorés [ 36 ].

Une étude analogue effectuée sur les isomères obtenus par action du triphénylphosphite sur le butanediol méso, c'est-à-dire sur les composés 3a et 3b, ne nous a pas permis d'effectuer la séparation de ces isomères, mais n'a montré aucune variation de leur proportion relative en fonction de la température par étude du spectre de R.M.N.



Phénoxy-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholane-1, 3, 2

d) Application de la R.M.N. à l'étude de la stabilité des liaisons dans une phosphine secondaire.

Le calcul du temps d'inversion dans  $\text{PH}_3$  ( $2,3 \cdot 10^{-6}$ s) et le fait qu'il existe des phosphines tertiaires optiquement actives et stables montrent que la gamme des fréquences d'inversion dans les composés phosphorés est extrêmement étendue. On peut alors se poser la question de la détermination de cette fréquence d'inversion dans des phosphines secondaires dont aucun dédoublement n'a été effectué. La différence entre phosphines tertiaires et secondaires peut être grande, car parmi les facteurs qui influent sur la hauteur de la barrière d'inversion d'une molécule du type  $\text{XY}_3$  (angle  $\alpha$  des liaisons  $\text{YX}$ , fréquence  $\nu_1$  et  $\nu_2$  des deux vibrations symétriques, masses  $M_x$  et  $M_y$  des atomes  $Y$  et  $X$  [ 19 ] la masse  $M_y$  joue un rôle très important. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs, si  $M_y$  passe de 15 à 55, la hauteur de la barrière de potentiel passe de 20 kcal à 60 kcal/mole.

Pour déterminer la stabilité des liaisons au niveau du phosphore dans une phosphine secondaire, il suffit de déterminer si le reste  $\text{P} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$  représente ou non un centre d'asymétrie pour la molécule considérée. Or, des protons méthyléniques d'une molécule qui possède un centre d'asymétrie se correspondent par une relation de diastéréoisométrie [ 37 ]

et apparaissent comme inéquivalents donc, de déplacement chimique différent. Si donc nous examinons le spectre de R.M.N. d'une phosphine secondaire de formule  $\text{H} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{R}_1 \end{matrix} \text{P} - \text{CH}_2 - \text{R}_2$  deux cas peuvent se présenter :

1. Les protons du groupe méthylène sont équivalents, ce qui signifie soit que la phosphine est en inversion rapide, soit que l'inversion est lente par rapport au temps d'observation de la R.M.N. mais que le déplacement chimique qui en résulte pour les protons méthyléniques est trop faible pour être décelé. Aucune réponse au problème proposé ne peut être donnée dans ce cas.

2. Les protons du groupe méthylène sont non équivalents ce qui signifie que le temps d'inversion de la phosphine est lent par rapport au temps de la R.M.N.

L'exemple choisi pour cette étude est celui de la Benzylphénylphosphine [ 38 ]. En faisant abstraction des protons du groupe phényle, dont le couplage avec les autres protons de la molécule est de très faible valeur, le spectre sera, en désignant par  $X$  le noyau de phosphore et par  $K$  le proton lié au phosphore, soit du type  $A_2KX$  si les protons du groupe méthylène se comportent comme équivalents, soit du type  $ABKX$  s'ils se comportent comme non équivalents.

Par irradiation totale du phosphore, le spectre du proton, à l'exception du signal des protons benzéniques, se ramènera dans la première hypothèse (protons méthyléniques équivalents à un spectre  $A_2K$  ; dans la seconde hypothèse (protons méthyléniques inéquivalents) il se ramènera à un spectre  $ABK$  de 8 raies (superposition de deux sous-spectres  $A$   $B$ ). L'examen du spectre de la partie correspondant aux protons méthyléniques donne immédiatement la réponse puisqu'elle est clairement constituée de deux sous-spectres  $A$   $B$  indiqués l'un en traits pleins, l'autre en pointillés (figure 3). Les deux protons méthyléniques de la Benzylphénylphosphine sont donc inéquivalents.

Il n'était pas nécessaire de réaliser une irradiation du phosphore pour démontrer cette inéquivalence. En effet, le spectre du proton de la Benzylphénylphosphine se décompose en deux sous-spectres, l'un correspondant à l'état de spin  $\alpha$  du phosphore, l'autre à l'état de spin  $\beta$ . La partie  $K$  associée à l'un des états de spin du phosphore résonne loin des autres protons et apparaît sous forme d'un triplet (centré à 6 ppm). La partie  $K$  associée à l'autre état de spin du phosphore est au contraire renvoyée très près du signal des protons méthyléniques (signal situé vers 3 ppm). Le spectre examiné dans la région des méthylènes, c'est-à-dire en faisant abstraction de la résonance du proton  $K$  pour l'état de spin du phosphore qui donne un triplet centré à 6 ppm, sera donc (figure 4) soit un spectre  $A_2B$  plus la partie  $A_2$  d'un spectre  $A_2X$  si les protons méthyléniques sont équivalents, soit un spectre  $A B C$  plus la partie  $A B$  d'un spectre  $A B X$  si les protons méthyléniques sont inéquivalents; or, la partie  $A_2$  d'un spectre  $A_2X$  est constituée de 2 raies et un spectre  $A_2B$  d'un maximum de 6 raies, on devrait donc s'attendre, si les protons méthyléniques sont équivalents, à un système de 8 raies, ce qui est contradictoire avec le spectre expérimental (figure 5). L'examen du spectre non découplé confirme donc que les protons du groupe méthylène sont inéquivalents.

En partant des valeurs tirées de l'analyse du spectre découplé qui donne ( $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $J_{AB}$ ) l'analyse totale du spectre peut être effectuée [ 38 ], [ 39 ] et donne :

$$\begin{aligned} \delta_{AB} &= 6,3 \text{ Hz} & J_{AK} &= 7,5 \text{ Hz} \\ J_{AB} &= -13,3 \text{ Hz} & J_{BK} &= 7 \text{ Hz} \\ J_{AX} &= +5,7 \text{ Hz} & J_{PK} &= 207,4 \text{ Hz} \\ J_{BX} &= -0,3 \text{ Hz} \end{aligned}$$

La différence de déplacement chimique entre A et B (6,3 Hz) permet de donner une valeur minimum du temps de vie de la phosphine considérée dans chacun des états qui se correspondent par inversion des liaisons au niveau du phosphore :  $\tau = 0,025$  sec. La Phényl-éthylphosphine [ 40 ] et le phosphirane [ 41 ], qui est un composé cyclique que l'on peut rapprocher des aziridines, sont les seuls exemples de phosphines secondaires dont la stabilité des liaisons a été montrée en R. M. N.

L'étude du spectre de R. M. N. d'un certain nombre de dérivés organo-phosphorés a donc permis de préciser la disposition géométrique des liaisons autour du phosphore tricoordiné. La disposition des liaisons est fixe dans des phosphines tertiaires cycliques, ce qui avait déjà été démontré ; elle l'est également dans des dioxaphospholanes et des dioxaphosphorinanes, qui portent divers substituants au niveau du phosphore avec, cependant, un comportement particulier de la liaison P - Cl. Les dérivés du type P - Cl peuvent subir une inversion des liaisons au niveau du phosphore, mais cette inversion est un processus chimique et non une inversion du type de celle rencontrée dans l'ammoniac. Enfin, l'étude de la Benzylphénylphosphine montre que le temps de vie de cette molécule dans chacune de ses deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir et qui se transforment l'une dans l'autre par inversion des liaisons au niveau du phosphore est supérieur à 0,025 sec.

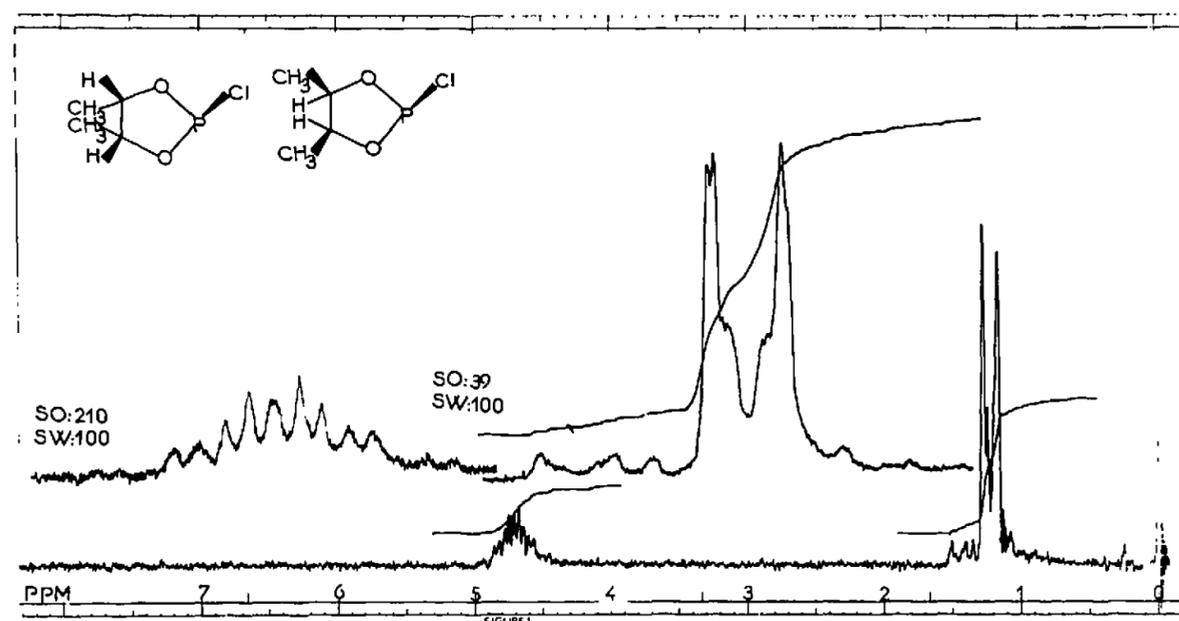


Figure 1

Spectre de R. M. N. à 60 MHz du mélange des isomères A et B des Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholanes-1,3,2 symétriques

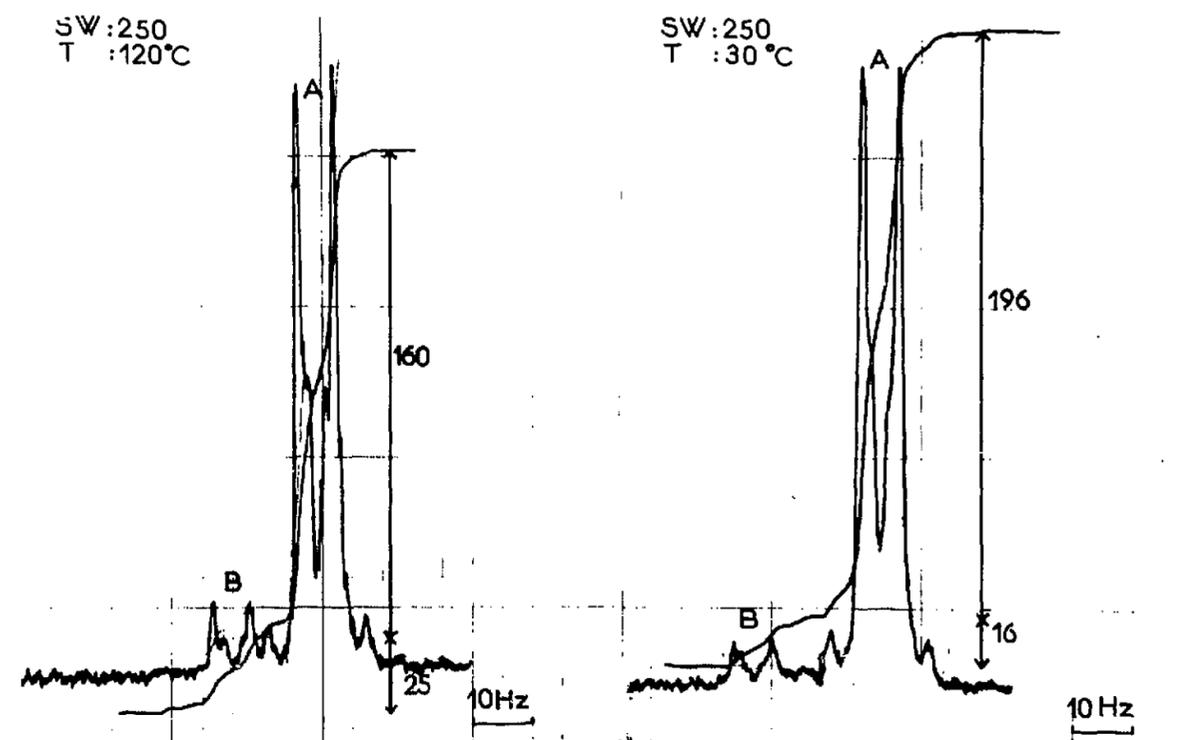


Figure 2

Examen du signal des protons des groupes méthyles des isomères A et B à 30°C et à 120°C

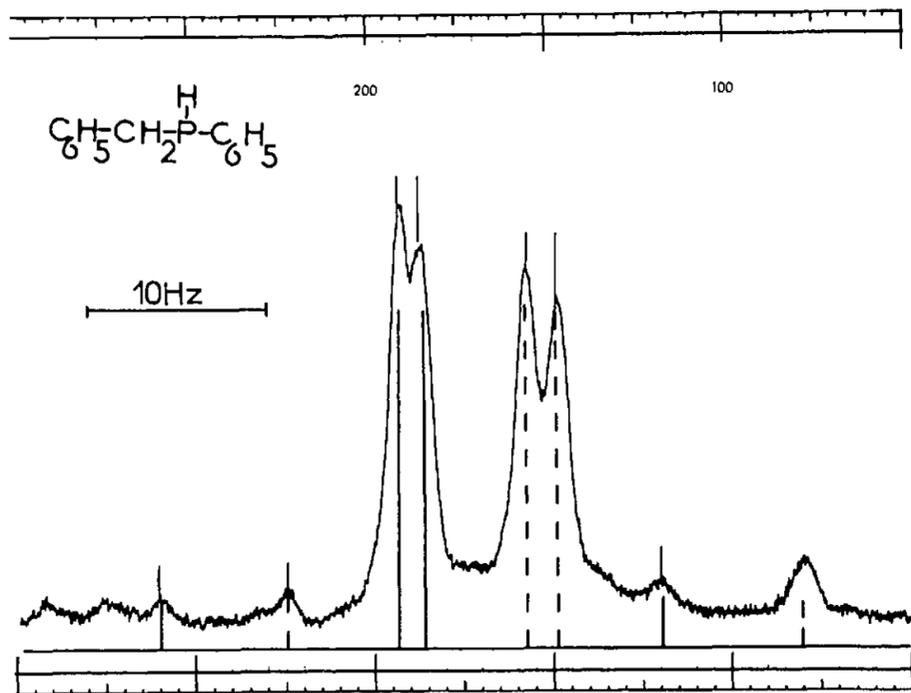
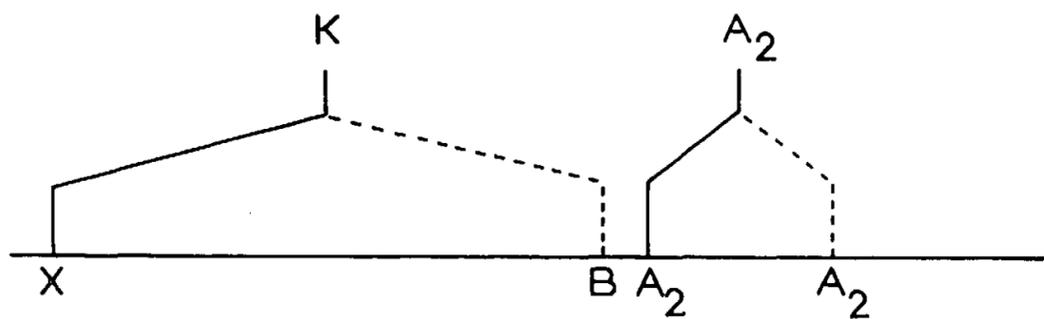
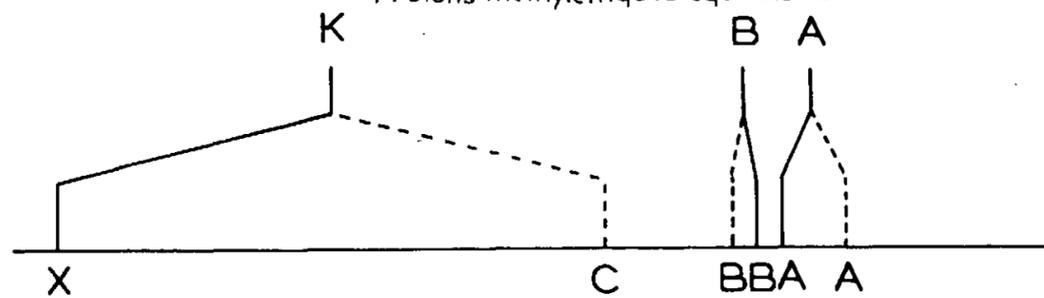


Figure 3

Spectre découplé du phosphore des protons méthyléniques de la Benzylphénylphosphine



Protons méthyléniques équivalents



Protons méthyléniques non équivalents

Figure 4

Spectres théoriques possibles de la Benzylphénylphosphine

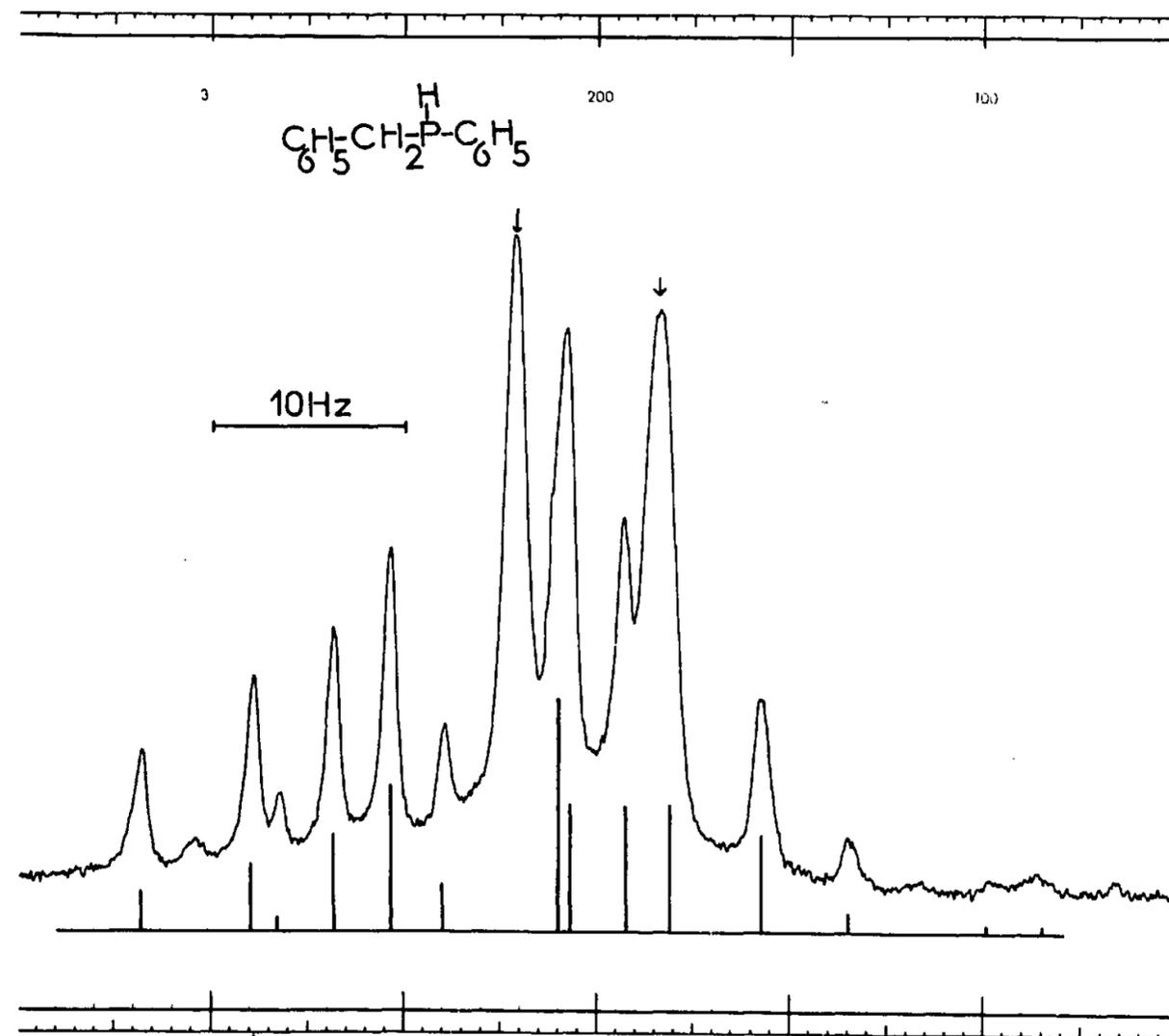


Figure 5

Spectre des protons méthyléniques de la Benzylphénylphosphine  
Le sous-spectre ABC est indiqué en traits pleins

## CHAPITRE III

COUPLAGES  ${}^3J_{P-O-C-H}$ 

L'objet de ce chapitre est l'étude en R.M.N. des constantes de couplage phosphore-proton au travers d'un fragment P-O-C-H dans des composés organo-phosphorés tricoordinés, afin de préciser l'influence des facteurs suivants sur la valeur des constantes de couplage :

- Influence de la nature chimique des groupes portés par l'atome de phosphore.
- Influence de la disposition géométrique relative des liaisons qui joignent les atomes de phosphore et d'hydrogène couplés.

Cette étude peut se ramener à l'examen de deux paramètres : d'une part, l'angle dièdre défini par les plans des atomes P, O, C et H, C, O et d'autre part, la disposition géométrique des liaisons autour du phosphore.

## I - GENERALITES

Dans la littérature, il existe quelques données sur la valeur des couplages  ${}^3J_{PH}$  au travers d'un fragment P-O-C-H dans des composés organo-phosphorés tricoordinés. Elles ont été rassemblées par G. MAVEL [ 1 ]. On peut citer les résultats suivants :

Triméthylphosphite  $(P(OCH_3)_3)$   ${}^3J_{PH} = 10,8$  Hz

Triéthylphosphite  $(P(OC_2H_5)_3)$   ${}^3J_{PH} = 7,9$  Hz [ 2 ]

Chlorodiéthylphosphite  $(ClP(OC_2H_5)_2)$   ${}^3J_{PH} = 8$  Hz [ 3 ]

Dichloroéthylphosphite  $Cl_2P(OC_2H_5)$   ${}^3J_{PH} = 8,5$  Hz [ 3 ]

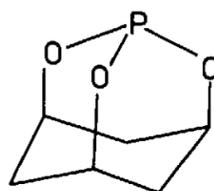
Dans le cas de composés cycliques, les valeurs concernent essentiellement les résultats obtenus par J.G. VERKADE et ses collaborateurs. On trouve les valeurs suivantes :

Trioxa-2,8,9 phospho-1 adamantane a  ${}^3J_{PH} = 6$  Hz [ 4 ]

Trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo (2,2,2) octane b  ${}^3J_{PH} = 1,6$  Hz [ 4 ]

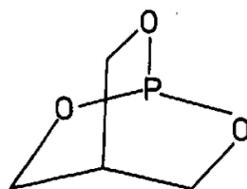
Trioxa-2,6,7 diphospho-1,4 bicyclo (2,2,2) octane c  ${}^3J_{PH} = 2,7$  Hz [ 5 ]

Dans le Trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane  $\underline{d}$  dont seule une analyse partielle du spectre de R.M.N. a été effectuée, on trouve  $^3J_{PH_a} = 16 \text{ Hz}$ ,  $H_a$  désignant le proton en tête de pont [ 6 ].



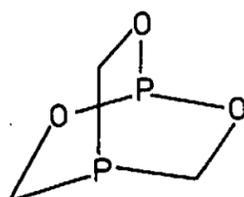
a

Trioxa-2,8,9 phospho-1  
adamantane



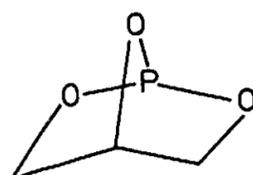
b

Trioxa-2,6,7 phospho-1  
bicyclo (2,2,2) octane



c

Trioxa-2,6,7 diphospha-1,4  
bicyclo (2,2,2) octane



d

Trioxa-2,6,7 phospho-1  
bicyclo (2,2,1) heptane

Les seules études de signes faites sur ces couplages concernent le triéthylphosphite [ 7 ]. Le signe du couplage  $^3J_{PH}$  est trouvé positif, par comparaison au couplage  $^3J_{HH}$  qui est connu comme positif.

Quelques explications ont été avancées pour interpréter les variations des valeurs des constantes de couplage dans des fragments P-O-C-H [ 8 ], en fonction de l'état d'hybridation du phosphore et de la nature des substituants, mais sans tenir compte des facteurs géométriques qui, comme le montrent les résultats précédents, jouent un rôle important.

L'influence d'un facteur géométrique sur la valeur des couplages  $^3J_{PH}$  au travers d'un fragment P-O-C-H a été mise en évidence dans le cas de composés phosphorés tétra-coordinés.

Ces études concernent des phosphates cycliques ionisés, composés qui portent deux couples de liaisons P-O identiques au niveau du phosphore [ 9 ] et des Oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 [ 10 ]. Ces études montrent en particulier que, représentant le fragment P-O-C-H en projection de NEWMAN, le couplage  $^3J_{PH}$  trans est supérieur au couplage  $^3J_{PH}$  gauche.

Pour examiner le problème proposé, étude du couplage  $^3J_{PH}$  au travers d'un fragment P-O-C-H, dans des composés phosphorés tricoordinés, il faut déterminer la valeur de ce couplage dans des composés organo-phosphorés tricoordinés à géométrie fixe, identifier les protons et faire varier la nature des substituants au niveau du phosphore. Les exemples

choisis pour cette étude sont les cycles trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo (2,2,1) heptane, dioxaphospholane-1,3,2 et dioxaphosphorinane-1,3,2. Nous examinerons d'abord les résultats de l'analyse de chacun des cycles considérés et l'ensemble des résultats sera ensuite discuté.

## II - TRIOXA 2,6,7 PHOSPHA-1 BICYCLO (2,2,1) HEPTANE

Ce composé a été synthétisé par DENNEY [ 6 ], qui ne donna qu'une analyse partielle du spectre de R.M.N. du produit obtenu. En particulier, une seule valeur de couplage  $^3J_{PH}$  est indiquée, celle qui intéresse le proton en tête du pont.

### 1 - DESCRIPTION DU SPECTRE

Le spectre de R.M.N. dans le tétrachlorure de carbone, en prenant le T.M.S. comme référence interne, montre à 5,13 ppm un signal (1 proton) constitué d'un doublet (écart 15,7 Hz) dont chaque composante est elle-même un triplet (écart 3,2 Hz). Ce signal correspond au proton en tête de pont. Entre 3,3 ppm et 4 ppm, on trouve un signal complexe qui correspond aux protons du groupe méthylène.

### 2 - ANALYSE DU SPECTRE

L'examen du spectre donne immédiatement la valeur des couplages du proton en tête de pont, en effet par irradiation du phosphore, son signal se réduit à un triplet d'écart 3,2 Hz. Le proton en tête de pont a donc un couplage de 15,7 Hz avec le phosphore et un couplage de 3,2 Hz avec deux protons équivalents des méthylènes. L'étude du multiplet complexe, dû aux quatre protons méthyléniques, sera faite à partir de l'examen du spectre enregistré à 100 MHz (figure 1). Ce multiplet est la partie AA'BB' d'un spectre AA'BB'KX (K désignant le proton en tête de pont et X le phosphore), il est donc la superposition de 4 sous-spectres AA'BB' correspondant chacun à l'un des états de spin définissant le système KX, c'est-à-dire respectivement  $\alpha_K \alpha_X$ ,  $\alpha_K \beta_X$ ,  $\beta_K \alpha_X$ ,  $\beta_K \beta_X$  (figure 2).

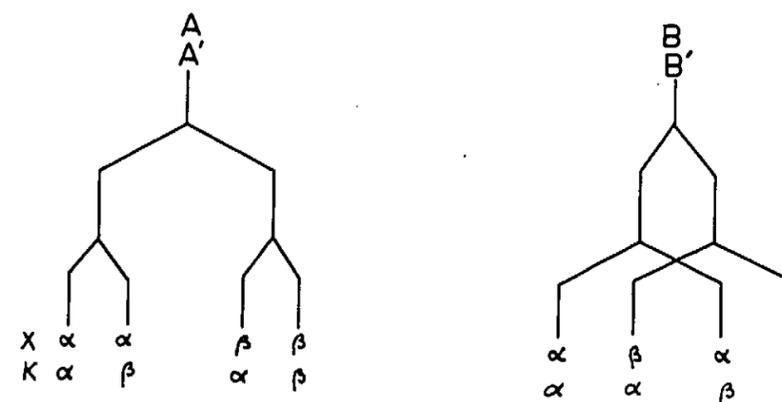


Figure 2 - Déplacements chimiques effectifs des sous-spectres AA'BB' ( $J_{AK}$ ,  $J_{AX}$ ,  $J_{BK}$  et  $J_{BX}$  sont pris tous positifs dans cette figure).

Chacun de ces sous-spectres contient lui-même un sous-spectre AB qui a même déplacement chimique effectif que lui et de couplage  $N = J_{AB} + J_{AB'}$ . Le premier travail dans cette analyse consiste donc à rechercher les sous-spectres AB. On désignera par la lettre A les protons à champ faible, et par la lettre B les protons à champ fort. La recherche de ces sous-spectres AB est simplifiée pour deux raisons, d'une part par l'éloignement relatif des protons AA' et BB' que montre l'allure du spectre, et d'autre part parce que les couplages  $J_{AB'} = J_{A'B}$ ,  $J_{BB'}$  et  $J_{AA'}$  sont des couplages à longue distance donc de faible valeur.

Dans la partie AA', les raies des sous-spectres AB sont aisément repérables et sont numérotées 1, 1' et 2, 2'. Ces sous-spectres sont confondus deux à deux, ce qui indique que l'un des couplages  $J_{AX}$  ou  $J_{AK}$  est pratiquement nul. La valeur de  $N = J_{AB} + J_{AB'}$  est donnée par la distance entre les raies 1 et 1' et les raies 2 et 2', soit  $N = 7,9$  Hz.

Dans la partie BB', les raies des sous-spectres AB sont plus difficiles à identifier. On peut s'aider pour leur détermination du fait que chacun des sous-spectres AA'BB' est constitué de deux parties identiques, situées l'une dans AA', l'autre dans BB'. Cette remarque montre que les deux raies extrêmes à champ faible de chacun des multiplets de plus forte intensité de la partie BB', sont les deux raies les plus intenses de la partie B de deux des sous-spectres AB considérés. Le pointé de ces raies (3 et 4) est précisé du fait que l'on doit leur associer à champ fort deux raies à la distance  $N = 7,9$  Hz (3' et 4'). Pour la même raison de symétrie, les raies les plus intenses à champ fort des deux multiplets d'intensité moyenne, sont les raies de faible intensité de la partie B de deux sous-spectres AB (raies 5' et 6'). Leur pointé est également précisé, car il faut leur associer à la distance N deux raies intenses en champ fort (5 et 6).

Les raies des sous-spectres AB étant déterminées (1, 1' ; 2, 2' ; 3, 3' ; 4, 4' ; 5, 5' ; 6, 6'), le problème qui se pose est celui de l'association des raies qui correspondent à un même sous-spectre. Toutes les associations ne sont évidemment pas possibles, car elles doivent permettre de déterminer huit points, entre lesquels doivent se retrouver deux fois les écarts  $J_{AX}$ ,  $J_{AK}$ ,  $J_{BX}$ ,  $J_{BK}$ . De plus, l'un des couplages doit être le couplage mesuré directement entre les composantes des deux triplets obtenus pour le proton en tête de pont, soit 3,2 Hz. Seules deux associations sont compatibles avec les deux conditions imposées, et montrent que les raies constitutives des sous-spectres AB sont données par les deux hypothèses du tableau ci-dessous :

Tableau I  
Sous-spectres AB possibles

Numéro des sous-spectres AB	I	II	III	IV
Hypothèse I Raies constitutives	11' 55'	11' 66'	22' 33'	22' 44'
Hypothèse II	11' 33'	11' 44'	22' 55'	22' 66'

Etant donné le faible écart qui existe entre les raies 3 et 5 et les raies 3 et 6, le choix entre les deux hypothèses ne peut être fait. Elles correspondent, la première à des couplages :

$${}^3J_{PH_A} = {}^3J_{PH_{A'}} \quad \text{et} \quad {}^3J_{PH_B} = {}^3J_{PH_{B'}} \quad \text{de même signe}$$

la seconde à des couplages :

$${}^3J_{PH_A} = {}^3J_{PH_{A'}} \quad \text{et} \quad {}^3J_{PH_B} = {}^3J_{PH_{B'}} \quad \text{de signe opposé}$$

Les deux hypothèses considérées conduisent à des valeurs de couplage pratiquement identiques et donnent :

$$J_{PH_A} = J_{PH_{A'}} = 3,8 \text{ Hz}$$

$$J_{PH_B} = J_{PH_{B'}} = 0,4 \text{ Hz}$$

$$J_{H_A H_K} = J_{H_{A'} H_K} = 0 \text{ Hz}$$

$$J_{H_B H_K} = J_{H_{B'} H_K} = 3,2 \text{ Hz}$$

### 3 - IDENTIFICATION DES PROTONS

L'examen des modèles moléculaires montre que l'angle dièdre défini par KARPLUS et caractérisant le proton en tête de pont et le proton exo est voisin de  $\pi/6$ , alors que l'angle dièdre caractérisant le proton en tête de pont et le proton endo est voisin de  $\pi/2$ . Or, les valeurs de couplage trouvées sont respectivement :

$$J_{H_A H_K} = J_{H_{A'} H_K} = 0$$

$$\text{et} \quad J_{H_B H_K} = J_{H_{B'} H_K} = 3,2 \text{ Hz}$$

ce qui amène à considérer que les protons A et A' (champ faible) sont en position endo et les protons B et B' (champ fort) en position exo.

Les autres constantes de couplage, c'est-à-dire celles qui existent entre les protons du cycle ont été déterminées à partir de l'analyse de l'un des sous-spectres AA'BB'. L'analyse, faite à partir du programme LAOCOON et après itération sur la position des raies expérimentales, fournit les valeurs suivantes, en utilisant les notations habituelles [ 11 ] :

$$K = 3,2 \text{ Hz} \quad L = 8,5 \text{ Hz}$$

$$M = 3,8 \text{ Hz} \quad N = 7,9 \text{ Hz}$$

En utilisant le fait que les protons en position exo (B et B') ont la disposition en M favorable à l'existence d'un couplage à longue distance [ 12 ], [ 13 ], et que le couplage géminial ( $J_{AB} = J_{A'B}$ ) est négatif, on obtient les valeurs suivantes :

$$J_{AA'} = \pm 0,3 \text{ Hz}$$

$$J_{AB'} = J_{A'B} = + 0,3 \text{ Hz}$$

$$J_{BB'} = \pm 3,5 \text{ Hz}$$

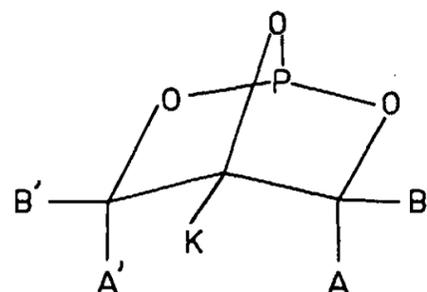
$$J_{AB} = J_{A'B'} = - 8,2 \text{ Hz}$$

L'ensemble des valeurs obtenues dans l'analyse du Trioxa-2, 6, 7 phospha-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane sont rassemblées dans le tableau II. La figure 3 permet de comparer le spectre expérimental et le spectre reconstruit à partir des valeurs de l'analyse.

Tableau II

Valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage dans le Trioxa-2, 6, 7 phospha-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane

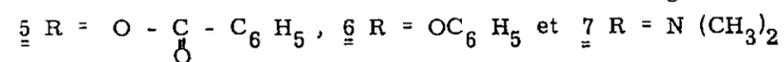
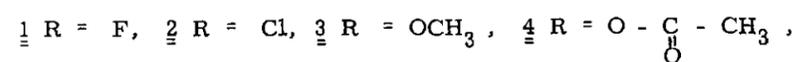
	ppm	$^3J_{HP}$ (Hz)	Couplage entre protons Hz
proton en tête de pont K	5,13	15,7	$J_{AK} = J_{A'K} = 0$ $J_{BK} = J_{B'K} = 3,2$
protons endo A et A'	3,71	3,8	$J_{AA'} = \pm 0,3$ $J_{BB'} = \pm 3,5$
protons exo B et B'	3,46	0,4	$J_{AB} = J_{A'B'} = - 8,2$ $J_{AB'} = J_{A'B} = + 0,3$



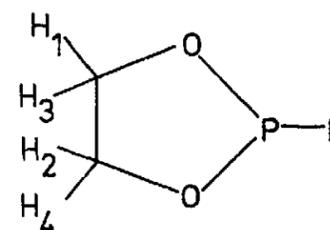
Désignation des protons dans le Trioxa-2, 6, 7 phospha-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane

### III - DIOXAPHOSPHOLANES 1, 3, 2

Nous avons synthétisé et analysé le spectre de résonance magnétique nucléaire d'un certain nombre de dérivés possédant tous le même squelette dioxaphospholane-1, 3, 2. La préparation de ces dérivés est décrite dans la partie expérimentale. Ce sont les composés :



Le travail présenté a fait l'objet d'une publication [ 14 ] qui a été repris ultérieurement [ 15 ] sans modification des résultats expérimentaux déjà obtenus.



Dioxaphospholane-1, 3, 2

### 1 - ANALYSE DES SPECTRES

Le spectre de R.M.N. du proton et du phosphore de dérivés dioxaphospholanes a déjà fait l'objet d'une description [ 16 ] mais sans que l'analyse n'en soit effectuée.

#### a) Type du spectre

Dans les composés considérés, nous avons porté notre attention essentiellement sur l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire donné par les protons du cycle. Ceux-ci sont couplés entre eux, au phosphore et ne donnent aucun couplage avec les noyaux du groupement R, sauf dans le cas du dérivé fluoré  $\underline{1}$ . On a donc à analyser un spectre à six noyaux pour le dérivé  $\underline{1}$  et à cinq noyaux pour les autres ( $\underline{2}$  à  $\underline{7}$ ).

Si les atomes liés au phosphore avaient une disposition trigonale plane ou pyramidale avec inversion rapide au niveau du phosphore, les quatre atomes d'hydrogène des méthylènes seraient équivalents et donneraient un doublet dû au couplage avec le phosphore pour les composés  $\underline{2}$  à  $\underline{7}$ , et un quadruplet pour le dérivé fluoré  $\underline{1}$ . Au contraire, si nous avons une structure pyramidale fixe ou en inversion lente pour la fréquence d'observation de la R.M.N., les protons des méthylènes donneront deux déplacements chimiques distincts [ 17 ]. L'enregistrement des spectres montre clairement qu'il existe deux types de protons méthylènes dans le cycle et qu'il s'agit d'un spectre de type AA'BB'KX pour  $\underline{1}$  et AA'BB'X pour les composés  $\underline{2}$  à  $\underline{7}$ . La disposition des liaisons au niveau du phosphore est donc pyramidale et fixe ou en inversion lente pour le temps d'observation de la R.M.N.

#### b) Analyse des spectres

Comme cela a été montré dans le chapitre relatif à l'analyse des spectres, un spectre AA'BB'X est la superposition de deux sous-spectres AA'BB' dont les fréquences de résonance effectives sont respectivement :

$$\nu_A^\pm = \nu_A \pm \frac{J_{AX}}{2} \quad \nu_B^\pm = \nu_B \pm \frac{J_{BX}}{2}$$

Un spectre AA'BB'KX est la superposition de quatre sous-spectres AA'BB' dont les fréquences de résonance effectives sont respectivement :

$$\nu_A^\pm = \nu_A \pm \frac{J_{AK} \pm J_{AX}}{2} \quad \text{et} \quad \nu_B^\pm = \nu_B \pm \frac{J_{BK} \pm J_{BX}}{2}$$

L'analyse des spectres considérés comporte donc trois étapes :

- recherche des sous-spectres,
- analyse des sous-spectres obtenus,
- choix entre les deux solutions indépendantes données par cette analyse.

La recherche des sous-spectres a été facilitée par une étude préalable faite sur des dioxolanes [18] ; en effet, les valeurs des constantes de couplage entre les protons du cycle sont voisines dans les deux types de molécules. Le calcul, à l'aide du programme de REILLY et SWALLEN [19] de spectres AA'BB' ayant des valeurs pour les paramètres K, L, M et N voisines de celles obtenues dans les dioxolanes et pour différentes valeurs de  $\delta$ , permet de repérer les sous-spectres dans le spectre expérimental. Cette recherche est en outre facilitée par l'examen des bandes extrêmes (figure 4). Cette figure montre le spectre expérimental (à 60 MHz) des protons du Chloro-2 dioxaphospholane-1, 3, 2 et les deux sous-spectres expérimentaux qui en sont extraits. Ceux-ci étant détectés et analysés, ils donnent deux couples de points (schématisés par des rectangles et des croix sur la figure 5), qui représentent les points de base des deux sous-spectres AA'BB'. La connaissance de ces points qui, dans tous les exemples étudiés ont la disposition de la figure 5, ne permet pas cependant de déduire  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$ , il y a en effet deux solutions indépendantes schématisées l'une vers le haut de la figure et l'autre vers le bas. Les deux couples possibles de constante de couplage indiqués sur la figure 5 correspondent à des signes relatifs différents des constantes de couplage phosphore-proton :

- le premier cas (partie supérieure) correspond à deux couplages  $J_{PH}$  de même signe, dont les valeurs pour l'ensemble des composés étudiés (sauf le composé 7) sont environ 1,5 et 9,5 Hz,
- le second cas (partie inférieure) correspond à deux constantes de couplage  $J_{PH}$  de signe opposé dont les valeurs pour l'ensemble des composés étudiés (sauf 7) sont environ 9 et 18 Hz.

Le composé azoté 7 donne lieu à une analyse du même type, mais correspond à des valeurs de couplage sensiblement différentes.

L'examen du spectre du proton à une seule fréquence ne permet pas d'effectuer le choix qui existe pour la valeur des constantes de couplage. Pour lever l'indétermination, on peut examiner le spectre du proton à deux fréquences différentes (60 et 100 MHz par exemple). Cette étude a été faite et montre que dans tous les composés étudiés, les constantes de couplage  $^3J_{PH}$  des dioxaphospholanes étudiées sont de même signe. -

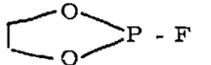
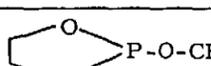
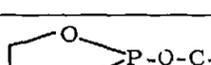
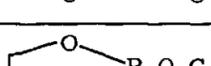
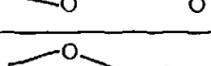
Nous avons également confirmé ce choix par l'observation du spectre du phosphore du composé 1. Pour ce composé, le spectre se présente sous la forme de deux groupes de raies distantes de 1,226 Hz ( $J_{PF}$ ) [20]. Chacun de ces deux groupes étant sensiblement un triplet de triplet, de largeur totale voisine de 25 Hz, ceci ne peut être le cas que dans la première hypothèse (constante de couplage de même signe). L'autre hypothèse conduirait en effet à une largeur totale d'une soixantaine d'Hertz.

## c) Résultats obtenus

En désignant par  $H_1$  et  $H_2$  les protons qui résonnent à champ fort, et par  $H_3$  et  $H_4$  ceux qui résonnent à champ faible, nous obtenons pour les dérivés dioxaphospholiques étudiés, les résultats consignés dans le tableau III.

Tableau III

Valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplages dans les dioxaphospholanes

Composé	déplacement chimique à 100 MHz $\delta_{H_2H_4} = \delta_{H_1H_3}$	Constantes de couplage (Hz)					
		$^3J_{PH_1}$ $^3J_{PH_2}$	$^3J_{PH_3}$ $^3J_{PH_4}$	$J_{H_1H_2}$	$J_{H_3H_4}$	$J_{H_1H_3}$ $J_{H_2H_4}$	$J_{H_1H_4}$ $J_{H_2H_3}$
 P - F *	22,0	9,0	2,0	7,5	7,5	- 9,1	7,1
 P - Cl	20,6	9,8	1,6	7,9	7,9	- 8,4	6,9
 P-O-CH <sub>3</sub>	18,5	9,4	1,9	7,5	7,5	- 8,4	6,5
 P-O-C(=O)-CH <sub>3</sub>	13,3	9,4	1,3	7,8	7,8	- 8,6	6,7
 P-O-C(=O)-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20,6	9,4	1,2	7,3	7,3	- 9,1	7,2
 P-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	16,8	9,6	1,4	7,6	7,6	- 8,4	6,6
 P-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28,3	8,6	4,4	7,1 ou 6,5	6,5 ou 7,1	- 8,5	6,1
* Dans ce dérivé, le fluor est couplé aux protons des méthylènes ; les deux constantes sont légèrement différentes :							
$J_{H_1F} = J_{H_2F} = 2,2 \text{ Hz}$							
$J_{H_3F} = J_{H_4F} = 1,8 \text{ Hz}$							

## 2 - ESSAI D'ATTRIBUTION DES PROTONS

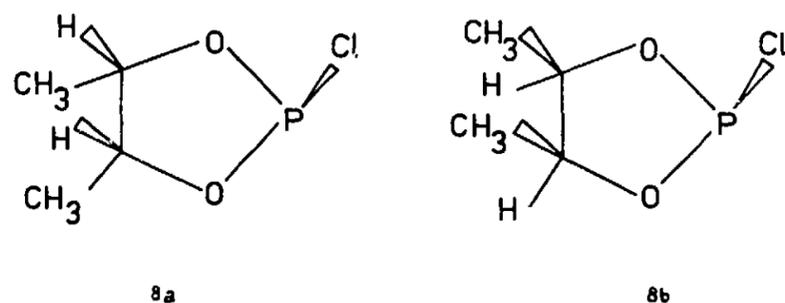
Dans l'étude précédente, nous n'avons fait aucune attribution des protons du cycle. Le problème qui se pose est de savoir quels sont les protons syn et les protons anti par rapport au substituant porté par l'atome de phosphore. Il existe peu de résultats expérimentaux concernant la forme des cycles du type dioxaphospholane et les seules études faites portent sur des composés tétracoordinés. Une étude aux rayons X sur le méthyléthylène phosphate cristallisé [ 21 ], et sur le phosphate de pinacol diméthylrique [ 22 ] montre que le cycle dioxaphospholane peut être considéré avec une bonne approximation comme plan.

L'angle des plans  $O_3C_4O_1$  et  $O_3PO_1$  étant de  $11^\circ$ , celui des plans  $O_3PO_1$  et  $O_3C_5O_1$  de  $2^\circ$  environ.

L'essai d'attribution reposera sur deux études : d'une part, l'examen de l'équilibre existant entre les deux isomères symétriques du Chloro-2 diméthyl-4, 5 dioxaphospholane-1, 3, 2 ; d'autre part, la comparaison des valeurs de couplage obtenues dans le Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane et dans les dioxaphospholanes.

## a) Etude des Chloro-2 diméthyl-4, 5 dioxaphospholane-1, 3, 2

On a vu, dans l'étude de la stéréochimie des dérivés phosphorés que l'action du butanediol méso sur le trichlorure de phosphore conduisait à un mélange de deux composés (8a et 8b) en équilibre, non séparables, et en proportion inégales dans le mélange.



Chloro-2 diméthyl-4, 5 dioxaphospholane-1, 3, 2

Avant de proposer une attribution de formule, nous désignerons par A le composé le plus abondant, et par B le composé le moins abondant, (proportions relatives 12/1 à la température ordinaire).

Le spectre de l'isomère A, dans le tétrachlorure de carbone (figure 6), donne le signal des méthyles centré à 1,2 ppm et le signal des hydrogènes du cycle centré à 4,7 ppm. L'analyse donne :

$$\begin{aligned} J_{HMe} &= 7 \text{ Hz} & {}^3J_{PH} &= 2 \text{ Hz} \\ J_{HH} &= 6 \text{ Hz} & J_{PMe} &= 0,5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

La valeur de la constante de couplage  $J_{PH}$  a été confirmée par une expérience

de double résonance, l'irradiation des méthyles transforme le signal donné par les hydrogènes du cycle en un doublet d'écart 2 Hz.

Le spectre du composé B, dans le tétrachlorure de carbone (figure 6) donne le signal des méthyles centré à 1,45 ppm ; le signal des méthylènes est difficile à analyser en raison de sa faible abondance et du grand nombre de raies sur lequel il se reporte. Il est cependant visible par un enregistrement à 100 MHz, à champ plus fort que celui de A. La constante de couplage  $J_{PH}$  a été déterminée par irradiation du signal des méthyles et donne :

$${}^3J_{PH} = 9 \text{ Hz}$$

L'analyse des composés A et B amène donc à une constatation analogue à celle faite sur les dérivés non substitués : le phosphore a deux constantes de couplage différentes avec les hydrogènes du cycle, suivant que ceux-ci sont syn ou anti par rapport au substituant porté par le phosphore. Ce sont toujours les protons à champ fort qui possèdent la plus grande constante de couplage avec le phosphore (tableau IV).

On remarquera que les constantes de couplages obtenues ont des valeurs extrêmement voisines de celles qui existent entre les protons des méthylènes et le phosphore dans les dioxaphospholanes non substitués. On est donc amené à conclure que les protons à champ fort des dioxaphospholanes non substitués ( $J_{PH_1} \sim 9,4 \text{ Hz}$ ), et les protons à champ fort du mélange A, B ( $J_{PH} = 9 \text{ Hz}$ ) ont la même disposition par rapport au substituant porté par le phosphore. Cette conclusion étant aussi valable pour les protons à champ faible des dioxaphospholanes non substitués ( $J_{PH_1} \sim 1,4 \text{ Hz}$ ) et les protons à champ faible du mélange A, B ( $J_{PH} = 2 \text{ Hz}$ ).

Tableau IV

Valeurs comparées des couplages observés dans les dioxaphospholanes non méthylés et méthylés

Composé	$J_{PH_1}$	$J_{PH_3}$	$J_{PMe_1}$	$J_{PMe_3}$
Dioxaphospholanes non méthylés (valeur moyenne)	9,4	1,4	-	-
mélange <u>8a</u> + <u>8b</u>	A	2	0,5	-
	B	9	-	0
L'indice 1 désigne l'atome ou le groupement qui résonne à champ le plus élevé.				

Nous savons, en outre, que le mélange A, B est en équilibre (voir page 37), A correspondant au composé thermodynamiquement le plus stable.

Or, de nombreuses études faites pour déterminer l'encombrement du doublet libre de l'azote (voir par exemple [ 23 ], [ 24 ], [ 25 ], [ 26 ], [ 27 ], [ 28 ]) s'accordent pour montrer que ce doublet libre a un encombrement au plus égal à celui d'un groupement méthyle. Si nous considérons comme comparable l'encombrement du doublet libre du phosphore et celui de l'azote, on doit en conclure que l'encombrement stérique sera plus faible dans le composé 8a, et qu'en raison de l'abondance relative de A et B, il faut accorder la formule 8a à A et la formule 8b à B. On doit toutefois remarquer que la proportion 1/12 correspond à une valeur de  $\Delta G$  de l'ordre de 0,8 Kcal., valeur qui est peut-être trop faible pour permettre une conclusion.

Etant donné la similitude de valeur trouvées pour les composés 8a, 8b et les dioxaphospholanes non substitués, nous serions amenés à conclure que le couplage phosphore-proton est le plus grand lorsque le proton se trouve en position anti par rapport au substituant porté par le phosphore.

c) Comparaison des couplages entre les Dioxaphospholanes et le Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane

L'examen des modèles moléculaires montre clairement que l'on peut faire un rapprochement entre les protons en position exo du Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane et les protons en position anti par rapport au substituant porté par le phosphore, ainsi qu'entre les protons en position endo du Trioxa-2, 5, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane et les protons en position syn par rapport au substituant porté par le phosphore. L'ordre des grandeurs des constantes de couplage amène dans ce cas à considérer que le proton en position syn par rapport au substituant possède la plus grande valeur de couplage ; conclusion qui est opposée à celle faite sur l'équilibre des composés 8a et 8b. Nous pensons cependant que cette dernière attribution est la plus plausible. Le choix des protons dans les composés cycliques du dioxaphospholane reste donc délicat, en raison notamment de l'absence de données sur la forme de ce cycle et de connaissance sur l'anisotropie diamagnétique de la liaison P - O, connaissance qui permettrait d'utiliser les déplacements chimiques qui n'ont pas été pris en considération dans cette étude.

L'ensemble des résultats rassemblés dans le tableau III montre que pour les dioxaphospholanes-1, 3, 2 étudiés, qui portent au niveau du phosphore des substituants de nature différente, il existe deux valeurs distinctes de couplages  $^3J_{PH}$ . Dans tous les cas, la valeur de la constante la plus élevée est associée au proton qui résonne à champ fort, et la plus petite à celui qui résonne à champ faible. Pour les dérivés non azotés (1 à 6) les valeurs obtenues ont une dispersion de faible amplitude dont les valeurs moyennes sont respectivement de 9,4 Hz et de 1,4 Hz. Le dérivé azoté 7 donne des valeurs sensiblement différentes (8,6 Hz et 4,4 Hz).

L'existence de deux couplages différents  $^3J_{PH}$ , la plus grande valeur absolue étant associée aux protons en champ faible, se rencontre également dans le cas du Chloro-2 dithiophospholane-1, 3, 2 où l'on trouve respectivement  $\pm 1,6$  Hz et  $\mp 0,5$  Hz.

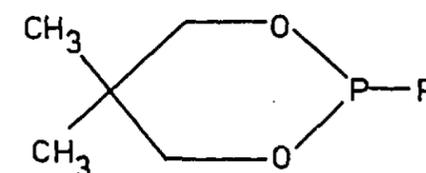
Un essai d'attribution des protons (syn ou anti) par rapport au substituant porté par le phosphore basée sur deux études distinctes ne nous a pas permis de conclure sur ce point pour les dioxaphospholanes-1, 3, 2.

IV - DIOXAPHOSPHORINANES-1, 3, 2

Dans l'étude précédente sur le Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane et sur des dioxaphospholanes diversement substitués au niveau du phosphore, on a montré, d'une part la fixité des liaisons au niveau du phosphore et d'autre part, l'influence d'un facteur géométrique sur la valeur du couplage  $^3J_{PH}$  au travers d'un fragment P-O-C-H, qui peut prendre des valeurs différentes dans une même molécule. Cependant, dans un composé cyclique à cinq chaînons, la disposition relative des atomes est connue avec une certaine imprécision en raison des déformations des liaisons qui peuvent prendre naissance, et dont ne peut rendre compte la R.M.N. Aussi, pour apporter des éléments nouveaux à cette étude, avons-nous préparé et analysé par R.M.N. un certain nombre de dérivés cycliques du même squelette : Diméthyl-5, 5 dioxaphosphorinane-1, 3, 2 portant au niveau du phosphore tricoordiné des substituants qui diffèrent par leur encombrement et leur électronégativité [ 14 ], [ 29 ], ce sont les composés :

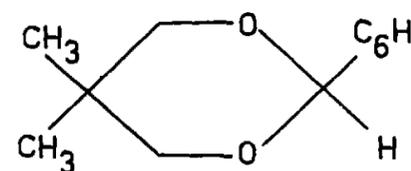
11 R = O·CH<sub>3</sub> , 12 R = O - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> , 13 R = F, 14 R = Cl,

15 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> , 16 R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



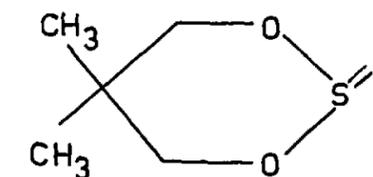
Diméthyl-5, 5 dioxaphosphorinane-1, 3, 2

Pour la détermination de la forme des cycles étudiés, nous avons été amenés à préparer et à analyser le spectre de R.M.N. de deux composés modèles du type dioxane et dioxathiane : le Phényl-2 diméthyl-5, 5 dioxane-1, 3 17 et le Diméthyl-5, 5 dioxathiane-1, 3, 18.



Phényl-2 diméthyl-5, 5 dioxane-1, 3

17



Diméthyl-5, 5 dioxathiane-1, 3

18

## 1 - METHOXY-2 DIMETHYL-5, 5 DIOXAPHOSPHORINANE-1, 3, 2

Les spectres de R.M.N. du proton des composés 11 à 15 possèdent un certain nombre de caractères communs, aussi l'étude détaillée ne sera-t-elle faite que sur l'un d'eux, le dérivé méthoxylé 11. Le composé azoté sera examiné à part.

## a) Etude du spectre

Le spectre de 11 en solution dans  $\text{CCl}_4$ , (figure 7) effectué à 100 MHz montre à  $\delta = 4,1$  ppm un doublet large (2 protons), à  $\delta = 3,5$  ppm un doublet correspondant aux trois protons du groupe méthoxy ( $^3\text{J}_{\text{POCH}_3} = 12$  Hz), à  $\delta = 3,2$  ppm un triplet de triplet (2 protons), et deux pics de hauteur inégale qui correspondent aux groupes méthyles,  $\text{Me}_a$  à 1,2 ppm et  $\text{Me}_b$  à 0,7 ppm.

Ce spectre peut être entièrement analysé par utilisation de la double irradiation et l'examen des satellites  $^{13}\text{C}$  en abondance naturelle. L'irradiation successive des deux groupements méthyles portés par un carbone du cycle, montre qu'un seul de ces méthyles est couplé à des protons du cycle : le couplage existe entre le méthyle  $\text{Me}_a$  (1,2 ppm) et les protons à champ faible (4,1 ppm).

Après irradiation du méthyle  $\text{Me}_a$  (1,2 ppm) nous obtenons pour les protons du cycle un spectre du type AA'KK'X, X désignant le noyau de phosphore, A et A' les protons à  $\delta = 4,1$  ppm, K et K' les protons à  $\delta = 3,2$  ppm. Ce spectre est la superposition de deux sous-spectres AA'KK' correspondant l'un à l'état de spin  $\alpha$  du phosphore, l'autre à son état de spin  $\beta$ . Les déplacements chimiques associés à chacun des sous-spectres sont respectivement :

$$\delta_1 = \nu_A - \nu_K + \frac{J_{\text{AX}} - J_{\text{KX}}}{2}$$

$$\delta_2 = \nu_A - \nu_K + \frac{J_{\text{KX}} - J_{\text{AX}}}{2}$$

Les noyaux AA' et KK' résonnant à des fréquences dont la différence est grande par rapport à leurs couplages avec le phosphore, les deux sous-spectres AA'KK' sont pratiquement identiques et l'absence d'effets du second ordre interdit la sélection des raies associées à chaque sous-spectre, ce qui laisse subsister une ambiguïté sur les signes relatifs de  $J_{\text{AX}}$  et  $J_{\text{KX}}$  (il en va différemment avec le composé 15 qui sera étudié plus loin. L'effet du phosphore est simplement de dédoubler chaque raie de la partie AA' de l'écart  $J_{\text{PH}_A} = J_{\text{PH}_{A'}}$  et chaque raie de la partie KK' de l'écart  $J_{\text{PH}_K} = J_{\text{PH}_{K'}}$ . La partie du spectre AA'KK'X en champ fort, qui se présente sous la forme d'un triplet de triplet aux raies bien résolues, implique que le couplage avec le phosphore soit égal à l'écart qui existe entre les raies du triplet. En réunissant alors les raies deux à deux, nous obtenons le spectre découplé du phosphore qui se présente comme un doublet (écart K) de triplets non symétriques (écart N entre les raies extrêmes), en utilisant pour K et N les notations habituelles [ 11 ]. On obtient alors :

$$K = 2,8 \text{ Hz} \quad N = 10,8 \text{ Hz}$$

Mais les composantes des triplets ne sont pas suffisamment éloignées pour que

l'on puisse savoir s'il s'agit ou non de raies uniques. Pour pousser plus loin l'analyse, l'observation des satellites  $^{13}\text{C}$  des protons (K par exemple) est nécessaire : elle permet en effet d'obtenir les valeurs  $J_{\text{KK}'}$  et  $J_{\text{AK}}$  d'où l'ensemble des paramètres recherchés. Le satellite en champ fort des protons K et K' ( $\delta = 3,2$  ppm) se présente sous forme d'un triplet d'écart 10,8 Hz dont chaque composante est elle-même dédoublée avec un écart de 2,8 Hz. Ce spectre s'interprète aisément au premier ordre (figure 8) et montre que la valeur 2,8 Hz est identique à K : cela n'est possible que s'il n'existe qu'un seul couplage autre que  $J_{\text{AK}}$  entre les quatre protons ( $J_{\text{KK}'}$  = 2,8 Hz).

Enfin, l'irradiation du méthyle  $\text{Me}_b$  permet de simplifier le signal des protons AA' par élimination d'une constante de couplage résiduelle de petite valeur. Sur le spectre obtenu, on peut alors mesurer le couplage  $J_{\text{Me}_a\text{A}}$  : chacune des raies du triplet devient un quadruplet d'écart 0,7 Hz entre raies.

On a donc, en résumé :

$$J_{\text{KK}'} = 2,8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{AK}} = 10,8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PH}_A} = J_{\text{PH}_{A'}} = 2,8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{PH}_K} = J_{\text{PH}_{K'}} = 10,8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{Me}_a\text{H}_A} = J_{\text{Me}_a\text{H}_{A'}} = 0,7 \text{ Hz}$$

Tous les autres couplages sont de valeur inférieure à 0,2 Hz.

## b) Conséquence de l'analyse précédente : attribution des protons et géométrie du cycle.

La forme du cycle et la position des protons et des méthyles peuvent être déduites des valeurs des constantes de couplage. Nous pouvons admettre, a priori, qu'il y a de très nombreuses conformations possibles pour ce cycle (indépendamment de la direction de la liaison P-R) : les formes chaise et bateau qui possèdent un plan de symétrie, la forme bateau sans plan de symétrie, la forme croisée qui, en faisant abstraction du substituant porté par le phosphore, possède un axe de symétrie, ainsi que les autres conformations flexibles.

Les résultats précédents sur les valeurs des constantes de couplage : un seul méthyle  $\text{Me}_a$  couplé aux deux protons A et A' avec une valeur  $J = 0,7$  Hz, existence entre les protons K et K', qui ne sont pas couplés aux méthyles, d'un couplage à longue distance de 2,8 Hz montrent qu'il n'existe qu'une géométrie fixe possible pour le fragment O-C-C-C-O (figure 9). Ceci ne laisse subsister que deux conformations pour le cycle ; forme bateau à plan de symétrie, ou forme chaise.

Dans l'une ou l'autre de ces formes, les hydrogènes du groupement méthyle axial occupent dans leur libre rotation autour de la liaison C-C des positions qui favorisent le couplage à longue distance avec les protons axiaux du cycle [ 30 ], [ 31 ], [ 32 ]. Le méthyle qui se trouve à  $\delta = 1,2$  ppm est donc axial. L'existence d'un couplage à longue distance entre les protons K et K' (3,2 ppm) du cycle, qui sont équatoriaux correspond à la disposition habituelle en M [ 33 ], [ 34 ], [ 35 ].

L'ensemble des attributions est résumé dans le tableau ci-après :

Tableau V

Position des protons dans le Méthoxy-2  
diméthyl-5, 5 dioxaphosphorinane-1, 3, 2

Désignation des protons	$\delta$ (ppm/TMS)	Position
Me <sub>a</sub>	1,2	axiale
Me <sub>b</sub>	0,7	équatoriale
AA'	4,1	axiale
KK'	3,2	équatoriale

Le choix entre la forme chaise et la forme bateau, ainsi que la disposition de la liaison P - R seront discutés plus loin.

## 2 - SPECTRES DE R.M.N. et VALEURS DES COUPLAGES DANS LES COMPOSES NON AZOTES (12, 13, 14, 15)

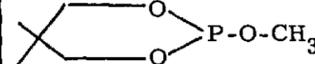
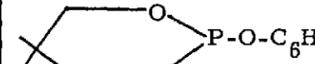
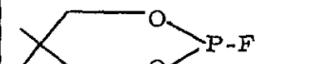
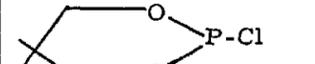
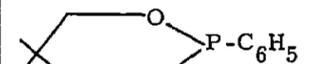
Le spectre des dioxaphosphorinanes 11, 12, 13, 14, 15 présente les caractéristiques communes suivantes :

- Existence de deux méthyles distincts par leur déplacement chimique et leur largeur ; des expériences de double irradiation montrent que seul le méthyle le plus large possède un couplage à longue distance avec les protons du cycle.
- Le méthyle couplé aux protons du cycle, qui pour la raison invoquée pour 11 est axial, est dans tous les exemples considérés, celui qui résonne au champ le plus faible.
- L'attribution des protons méthylènes, basée sur le couplage à longue distance entre les protons du cycle et les méthyles, et sur le couplage existant entre les protons méthylènes du cycle entre eux, montre que les protons axiaux résonnent à champ plus faible que les protons équatoriaux.
- Après irradiation des méthyles, les protons du cycle forment la partie AA'KK' (AA' axiaux, KK' équatoriaux) d'un système AA'KK'X, X désignant l'atome de phosphore.
- Les protons axiaux et équatoriaux présentent avec le phosphore des constantes de couplage qui sont différentes pour un même composé. Dans tous les cas, le couplage entre le phosphore et le proton axial est plus petit que celui qui existe entre le phosphore et le proton équatorial.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau VI.

Tableau VI

Déplacements chimiques (ppm) et couplages (Hz)  
dans les dioxaphosphorinanes

Composé *	H <sub>ax</sub>	H <sub>eq</sub>	Me <sub>ax</sub>	Me <sub>eq</sub>	J <sub>PH<sub>ax</sub></sub>	J <sub>PH<sub>eq</sub></sub>	$\delta P$ ppm **
 P-O-CH <sub>3</sub>	4,05	3,20	1,25	0,70	2,8	10,8	- 122,7
 P-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,25	3,35	1,30	0,80	2,8	10,8	- 115,3
 P-F	4,10	3,35	1,30	0,80	2,8	10,8	- 132,9
 P-Cl	4,30	3,45	1,25	0,80	6,0	10,8	- 146,5
 P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,45	3,2	1,10	0,40	3,0	10,2	

\* Les résultats donnés dans ce tableau se rapportent à des solutions à dilution infinie dans CCl<sub>4</sub> pour 11, 12, 13 et 14, en solution dans CS<sub>2</sub> pour 15 qui réagit avec les solvants ordinaires (CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub>). Les déplacements chimiques du phosphore sont évalués à partir d'une référence externe d'une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85 %.

\*\* Nous remercions M.A. ROUSSEAU (Laboratoire de Résonance Magnétique du C.E. N.G.) pour l'enregistrement des spectres du phosphore des composés étudiés sur appareil VARIAN DP. 60

## 3 - SIGNE RELATIF DES COUPLAGES PHOSPHORE-PROTON

En règle générale, on peut accéder aux signes relatifs des constantes de couplage phosphore-proton, soit par des expériences de double résonance, soit par des enregistrements à deux fréquences différentes, si l'analyse ne peut pas s'effectuer au premier ordre. C'est cette dernière méthode qui sera utilisée ici. Dans les composés étudiés, nous avons des spectres du type AA'KK'X, X désignant l'atome de phosphore. Un tel spectre est la superposition de deux sous-spectres AA'KK'. Ces deux sous-spectres ont pour points de base respectifs (figure 10) :

$$A_1A'_1K_1K'_1 \text{ et } A_2A'_2K_2K'_2 \text{ si } J_{PH_A} \cdot J_{PH_K} > 0$$

$$A_1A'_1K_2K'_2 \text{ et } A_2A'_2K_1K'_1 \text{ si } J_{PH_A} \cdot J_{PH_K} < 0$$

Lorsque la différence de déplacement chimique est grande par rapport aux valeurs des constantes de couplage  $J_{PH_A}$  et  $J_{PH_K}$  et de celles qui interviennent entre A, A', K et K', les quatre sous-spectres possibles correspondent à des parties AA' ou KK' pratiquement identiques ; l'effet de spin du phosphore est alors de dédoubler les raies de la partie AA' du spectre AA'KK'X de l'écart  $J_{PH_A}$  et celles de la partie KK' du spectre AA'KK'X de l'écart  $J_{PH_A}$  et celles de la partie KK' du spectre AA'KK'X de l'écart  $J_{PH_K}$ . C'est le cas qui se présente pour les composés 11, 12, 13 et 14 examinés à 60 et 100 MHz. Il en est de même dans le cas du composé phénylé 15 si le spectre est réalisé à 100 MHz avec les valeurs de couplage suivantes :

$$J_{PH_A} = J_{PH_{A'}} = 3 \text{ Hz}$$

$$J_{PH_K} = J_{PH_{K'}} = 10,2 \text{ Hz}$$

Cependant, examiné à 60 MHz, le spectre ne se présente plus sous la forme de deux sous-spectres AA'KK' identiques, du fait de la diminution du déplacement chimique  $\delta$ . En reconstruisant le spectre à 60 MHz, à partir des valeurs des couplages et des déplacements chimiques obtenus à 100 MHz, on obtient deux spectres distincts suivant les signes relatifs choisis. La comparaison avec le spectre expérimental montre que les couplages  $J_{PH_A}$  et  $J_{PH_K}$  sont de même signe.

En raison de la très forte analogie entre les valeurs trouvées pour les composés 11, 12, 13, 14 et 15, nous considérons que ce résultat est applicable pour l'ensemble de ces dioxaphosphorinanes, les couplages phosphore-proton axial et phosphore-proton équatorial sont donc de même signe dans les dioxaphosphorinanes qui portent au niveau du phosphore les restes O-CH<sub>3</sub>, O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F, Cl et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

#### 4 - CAS PARTICULIER DU COMPOSE N-DIMETHYLE 16

Le composé N-diméthylé-16, donne un spectre d'allure très différente pour la partie méthylène de celles obtenues pour les composés 11, 12, 13, 14 et 15, ceci provient de valeurs de couplage différentes. Par des raisonnements analogues à ceux du paragraphe 1, on peut attribuer les méthyles et les protons axiaux aux signaux en champ faible, en particulier par l'existence d'un couplage à longue distance de 1,8 Hz entre les protons équatoriaux du cycle. Les valeurs des couplages phosphore-proton obtenues sont :

$$^3J_{PH_{ax}} = 3,8 \text{ Hz}$$

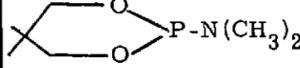
$$^3J_{PH_{eq}} = 19,6 \text{ Hz}$$

Elles diffèrent donc nettement de celles des composés 11, 12, 13, 14 et 15. L'examen du spectre à deux fréquences différentes (60 MHz et 100 MHz) montre que les

deux couplages  $J_{PH_{ax}}$  et  $J_{PH_{eq}}$  sont de même signe. L'ensemble des résultats concernant le spectre de 16 est résumé dans le tableau VII.

Tableau VII

Déplacements chimiques (ppm) et couplages (Hz) dans le composé 16

Composé *	$\delta_{H_{ax}}$	$\delta_{H_{eq}}$	$\delta_{Me_{ax}}$	$\delta_{Me_{eq}}$	$J_{PH_{ax}}$	$J_{PH_{eq}}$	$\delta_{N-\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}}$	$J_{P-N-\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}}$
	3,75	3,55	1,15	0,75	3,80	19,6	2,6	8,5
* Les conditions d'enregistrement sont les mêmes que pour les composés <u>11</u> , <u>12</u> , <u>13</u> , <u>14</u> du tableau VI.								

#### 5 - FORME DU CYCLE ET DISPOSITION DES LIAISONS

Dans un cycle du type dioxaphosphorinane, deux mouvements principaux sont à envisager : l'inversion des liaisons au niveau du phosphore et l'inversion du cycle.

##### a) Fixité des liaisons au niveau du phosphore

Les études antérieures faites sur les dioxaphospholanes amènent à rejeter la possibilité d'une inversion rapide au niveau du phosphore pour les fréquences d'observation de la R.M.N.

##### b) Influence de la température sur la forme des cycles

Pour examiner l'inversion du cycle, nous avons effectué des spectres à température variable. Le spectre de R.M.N. des composés 11, 12, 13 et 14 ne présente aucune modification apparente des constantes de couplage et des déplacements chimiques entre -40°C et +155°C (les déplacements chimiques sont repérés à partir du T.M.S. pris comme référence externe par substitution de tube). L'existence de signaux différents pour les méthyles axiaux et équatoriaux, ainsi que pour les protons axiaux et équatoriaux du cycle et l'indépendance de leur position à l'égard de la température nous amènent à conclure que les cycles des dioxaphosphorinanes étudiés sont rigides aux fréquences d'observation de la R.M.N.

Une confirmation de l'existence d'une seule conformation pour le dérivé méthoxylé 11 a été apportée par l'étude en infra-rouge de ce dérivé [36].

##### c) Etude comparée des dioxanes, dioxathianes et dioxaphosphorinanes

Afin de préciser la forme des molécules étudiées, nous avons synthétisé et étu-

dié par R.M.N. des composés de forme mieux connue : le Phényl-2 diméthyl-5,5 dioxane-1, 3 17 et le Diméthyl-5,5 dioxathiane-1, 3 18.

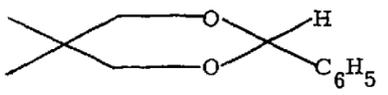
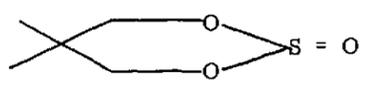
Il existe dans la littérature des données, tant sur la forme des cycles que sur l'attribution des différents protons des sulfites cycliques [ 37 ], [ 38 ], [ 39 ], [ 40 ]. Ces données ne sont pas toutes concordantes et ne font pas état de couplages à longue distance ; c'est ce qui nous a incité à reprendre les analyses en basant nos attributions axiales ou équatoriales, non sur les déplacements chimiques, mais sur les constantes de couplage. Les dioxanes ont aussi été l'objet de nombreuses études en R.M.N., sans cependant l'étude du dérivé 17.

Le spectre de R.M.N. des composés 17 et 18 présente, pour chacun deux signaux méthyles distincts, qui diffèrent par leur largeur et leur déplacement chimique. Le plus large,  $Me_a$  résonne à champ plus faible que l'autre désigné par  $Me_e$ . Une expérience de double irradiation montre, comme pour les dioxaphosphorinanes, que seul le méthyle en champ faible  $Me_a$  est couplé aux protons du cycle. Ce résultat nous montre, par un raisonnement semblable à celui fait pour 11 que le fragment O-C-C-C-O des composés 17 et 18 existe sous forme analogue à celle des dioxaphosphorinanes-1, 3, 2 et qui est représentée sur la figure 9. Le méthyle  $Me_a$ , qui a son signal en champ faible, est axial comme dans les dioxaphosphorinanes. Cette attribution est confirmée par le fait que les protons du cycle, non couplés à  $Me_a$  donc équatoriaux, possèdent entre eux un couplage à longue distance identique de 2,8 Hz dans 17 et 18 de même valeur que celle trouvée pour les dioxaphosphorinanes et mis en évidence par l'observation des satellites  $^{13}C$  comme pour le dérivé 11. Nos résultats obtenus pour le dioxane sont analogues à ceux rapportés par ANDERSON [ 41 ].

Notons que, dans le sulfite 18 et dans les dioxaphosphorinanes, les protons axiaux 4 et 6 résonnent à champ plus faible que les protons équatoriaux et que l'on a l'inverse dans le dioxane 17. Nous avons résumé les résultats de cette étude comparative dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Déplacements chimiques (ppm) et constantes de couplage (Hz)  
dans les dioxanes et dioxathianes

Composé *	$H_{ax}$	$H_{eq}$	$Me_{ax}$	$Me_{eq}$	$J_{gem}$
	3,60	3,65	1,25	0,8	10,8
	4,55	3,30	1,30	0,85	10,8
* Les déplacements chimiques sont extrapolés pour des solutions à dilution infinie dans $CCl_4$ et comptés en ppm à partir du T.M.S. pris comme référence interne.					

## d) Discussion : forme du cycle

L'étude faite sur les dioxaphospholanes et sur le comportement des dioxaphosphorinanes nous amène à considérer que la direction des liaisons est pyramidale et fixe autour du phosphore aux fréquences d'observation de la R.M.N. et que le cycle ne s'inverse pas. Afin de préciser l'influence de la disposition spatiale des liaisons du phosphore sur les constantes de couplage  $^3J_{PH}$ , il nous faut examiner la forme probable des cycles des dioxaphosphorinanes.

Notre raisonnement sera basé sur la supposition d'identité de forme et de disposition des liaisons pour les différents dioxaphosphorinanes étudiés et sur le fait que le dioxane 17 existe sous forme chaise en solution [ 42 ] et qu'il en est de même pour le dioxathiane 18 [ 43 ].

Compte tenu de ce qui a été démontré précédemment, les dioxaphospholanes peuvent exister sous quatre conformations différentes, en raison des deux formes possibles du cycle (chaise ou bateau) et des deux positions possibles du substituant extracyclique porté par le phosphore (axiale ou équatoriale). Nous désignerons ces quatre formes par A, B, C, D (figure 11) et nous allons examiner successivement à partir de chacune d'elles les raisons de notre choix.

A) Dans la forme A, l'interaction entre le groupement R et le méthyle axial est particulièrement forte, notamment dans le cas du composé 15 où le phosphore porte un groupe phényle. D'autre part, les protons axiaux et équatoriaux du cycle ont des dispositions relatives identiques par rapport au phosphore et aux liaisons qui en sont issues, notamment dans le cas du composé 11 où le phosphore est porteur des restes  $OCH_3$ ,  $OCH_2$  et  $OCH_2$ . On devrait s'attendre à des valeurs de couplage  $^3J_{PH}$  voisines, alors que l'on trouve respectivement 2,8 Hz et 10,8 Hz.

B) Dans la forme B, le substituant axial porté par le phosphore crée des interactions 1 - 3 diaxiales avec les protons axiaux en 4 et 6. Dans le cas où  $R = C_6H_5$  (dérivé 15) de telles interactions sont énergétiquement très défavorables. On doit cependant noter que la liaison P-O est plus longue (1,66 Å dans  $P_4O_6$ ) que la liaison C-C (1,54 Å), ce qui diminue les interactions 1-3 diaxiales contrairement à ce qui se passe dans les dioxanes 1-3 où la liaison C-O, plus courte (1,43 Å) les augmente.

Enfin, dans cette forme, la constante de couplage  $^3J_{PHeq}$  devrait être voisine de la valeur obtenue dans le trioxa-2, 8, 9 phospho-1 adamantane a où l'on trouve 6 Hz au lieu de 10,8 Hz. L'exclusion des deux formes A et B amène à considérer que le substituant porté par le phosphore est équatorial. La position axiale du doublet libre du phosphore serait conforme aux résultats obtenus dans le cas de l'azote, [ 23 ], [ 24 ], [ 25 ], [ 26 ], [ 27 ], [ 28 ].

C) La conformation C est plus difficile à exclure de façon certaine. Les arguments contre cette forme sont les suivants :

Les seules études faites aux rayons X sur des composés voisins concernent le Phénoxy-1 oxo-2 dioxaphosphorinane-1, 3, 2 qui a une forme chaise [ 44 ] et le Bromo-2 bromométhyl-5 méthyl-5 oxo-2 dioxaphosphorinane-1, 3, 2 [ 45 ] qui a une forme chaise légèrement déformée. On doit cependant noter que les interactions 1, 4 diaxiales qui existeraient dans ces dérivés en forme bateau, diminueraient par passage aux dérivés tricoordinés,

en raison du remplacement d'un substituant par le doublet libre du phosphore.

D'autre part, on note une grande similitude dans la valeur des déplacements chimiques des méthyles axiaux et équatoriaux des différents composés dioxaphosphorinanes, dioxanes et dioxathianes (voir tableaux VI et VIII). Pour l'examen de ce déplacement chimique, on peut faire abstraction de l'influence du groupement porté par le carbone C<sub>2</sub>, le soufre ou le phosphore, ce groupement étant éloigné des méthyles. Cette approximation se justifie par l'indépendance des positions de résonance des méthyles par rapport à la nature du substituant extracyclique porté par le phosphore dans les dioxaphosphorinanes (le composé 15, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ne doit pas être pris en considération, ses déplacements chimiques étant repérés par rapport à une référence externe). Le déplacement chimique des méthyles est essentiellement dû à l'anisotropie des liaisons P-O, qui n'est certainement pas nul [ 8 ] et différent de celui de la liaison C-C, entraînerait une différence dans la position des méthyles des dioxanes et dioxaphosphorinanes.

D) La forme D apparaît sur les modèles comme celle qui présente le moins d'interactions énergétiquement défavorables. Les valeurs obtenues tant pour les couplages que pour les déplacements chimiques ne sont pas contradictoires avec cette conformation. Nous considérerons donc que les dioxaphosphorinanes existent sous forme chaise, le substituant du phosphore étant équatorial, c'est-à-dire que nous avons la forme D, bien que des études plus précises soient nécessaires (par exemple par rayons X).

## V - DISCUSSION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre sur les valeurs des couplages <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> au travers d'un fragment P-O-C-H, confronté avec d'autres valeurs tirées de la littérature, permet d'aborder les deux problèmes posés : influence du facteur géométrique et influence de la nature des substituants sur la valeur de ce couplage.

### 1 - INFLUENCE DU FACTEUR GEOMETRIQUE

On pourrait penser, a priori, que le couplage <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> ne dépend que d'un facteur géométrique définissant la position relative des liaisons qui joignent l'atome du phosphore et le proton, par exemple l'angle dièdre des plans contenant les atomes P, O et C d'une part, et les atomes H, C et O d'autre part. L'examen de certains résultats montre que ce facteur ne suffit pas :

- les valeurs du couplage phosphore-proton exo et phosphore-proton endo dans le Trioxa-2, 6, 7 phospha-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane sont respectivement de 0,4 Hz et de 3,8 Hz, valeurs dont le signe relatif n'a pu être précisé. Or dans cette molécule rigide, les angles dièdres précédemment définis et relatifs aux protons exo et endo sont pratiquement égaux et ils donnent naissance à des valeurs différentes de couplage <sup>3</sup>J<sub>P-O-C-H</sub>.
- Quand on considère les valeurs du couplage <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> du Trioxa-2, 8, 9 phospha-1 adamantane [ 4 ], <sup>3</sup>J<sub>PHeq</sub> du Méthoxy-2 diméthyl-5, 5 dioxaphosphorinane-1, 3, 2 et <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> relatif aux protons en tête du pont du Trioxa-2, 6, 7 phospha-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane,

on trouve respectivement 6 Hz, 10,8 Hz et 15,7 Hz. Or l'ensemble de ces valeurs sont relatives à un même angle dièdre de valeur π, et à des substituants portés par le phosphore pratiquement identiques puisqu'il s'agit de groupement O-CH<sub>3</sub> ou O-CH<sub>2</sub>.

Ces exemples montrent qu'il existe une influence de la disposition spatiale des liaisons au niveau du phosphore, sur la valeur des couplages <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> au travers d'un fragment P-O-C-H, pour une même nature de liaison au niveau du phosphore, puisque dans les comparaisons faites, les substituants au niveau du phosphore sont identiques, ou ne diffèrent que par la substitution d'un groupement O-CH<sub>2</sub> par un groupement O-CH<sub>3</sub>.

Cette influence de la disposition des liaisons au niveau du phosphore est probablement à rechercher dans le rôle du doublet libre du phosphore, encore qu'il existe peu de données sur sa nature. L'influence de la disposition spatiale de paires libres d'électrons sur la valeur des constantes de couplage en R.M.N. a déjà été avancée pour un certain nombre de molécules hétéroatomiques cycliques. Les paires libres peuvent appartenir à l'un des atomes couplés [ 4 ], [ 47 ], [ 48 ] ou à un atome voisin de ceux qui sont couplés [ 49 ], [ 50 ], [ 51 ], [ 52 ], [ 53 ].

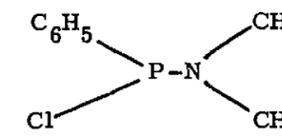
Remarquons que dans le cas présent, le doublet libre intéresse l'un des atomes couplés, le phosphore et que nous sommes aussi en présence de paires électroniques venant de l'oxygène. Les résultats obtenus sont peut-être dus à l'effet de leur orientation relative.

## 2 - INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS

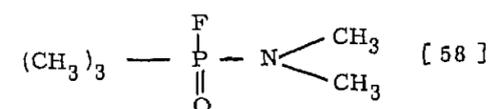
A l'exception des composés qui contiennent une liaison P-N et du Chloro-2 dioxaphosphorinane, les constantes de couplage <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> sont extrêmement peu variables pour un type donné de proton. Les constantes de couplage varient entre 1,9 et 1,2 Hz pour l'un des protons du cycle dioxaphospholane et entre 9,8 et 9,4 Hz pour l'autre. Dans le cas des dioxaphosphorinanes, la variation est de 2,8 à 3 Hz (à l'exception du composé chloré) pour le couplage phosphore-proton axial et de 10,8 à 10,2 Hz pour le couplage phosphore-proton équatorial. La variation de la nature du substituant semble donc jouer un rôle faible sur la valeur du couplage <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>, sauf en ce qui concerne les composés comprenant une liaison P-N.

Il existe dans la littérature un certain nombre de données expérimentales qui traduisent le comportement particulier de la liaison P-N. Certains résultats concernant des dérivés amino-phosphorés s'expliqueraient en faisant intervenir un caractère partiellement double de la liaison P-N [ 54 ] :

- Dans les composés trivalents à liaison P-N, la quaternisation par l'iodure de méthyle par exemple, se fait sur le phosphore dont la basicité s'accroît aux dépens de celle de l'azote. Ce fait pourrait s'expliquer par l'existence d'une liaison entre la paire libre 2p de l'azote et les orbitales vacantes 3d du phosphore [ 55 ], [ 56 ].
- Des études faites à température variable sur la diméthyl-aminochlorophénylphosphine montrent l'existence d'une rotation empêchée autour de la liaison P-N, dont le caractère de double liaison se manifeste à basse température par l'existence de deux méthyles différents [ 57 ].



- De même, l'étude du composé



montre l'existence de deux isomères qui pourraient correspondre à deux types de liaison différentes phosphore-azote. Dans l'un des isomères la valeur du couplage  $^3J_{\text{P-N-CH}_3}$  est de 8,2 Hz alors qu'elle est nulle dans l'autre.

Donc, une série de résultats expérimentaux tend à montrer qu'il existe une modification de la distribution électronique au niveau du phosphore dans une liaison P-N par rapport à ce qu'elle est dans un état tricoordiné ordinaire. Nous pensons qu'il faut rattacher à cette cause l'augmentation des valeurs du couplage phosphore-proton au travers d'un fragment P-O-C-H trouvée dans le composé 16. On peut remarquer que les valeurs trouvées dans ce composé azoté peuvent être rapprochées de celles obtenues avec le Diméthyl-5, 5 oxo-2 dioxaphosphorinane-1, 3, 2 19 où, les protons axiaux et équatoriaux étant identifiés comme pour les composés non oxydés, on trouve  $J_{\text{PHax}} = 2$  Hz et  $J_{\text{PHeq}} = 23$  Hz. Une étude plus complète de composés portant une liaison P-N serait nécessaire pour examiner la relation entre le rôle du doublet libre du phosphore et la valeur des constantes de couplage.

Remarquons enfin que le composé 15 ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) qui porte un noyau phényle directement lié au phosphore ne présente aucune particularité pour ses constantes de couplage, alors qu'il existe des données spectroscopiques expérimentales qui tendent à prouver l'existence d'une conjugaison entre les électrons  $\pi$  du phényle et les orbitales d du phosphore [59].

Pour le composé 14 ( $\text{R} = \text{Cl}$ ), une différence significative se produit sur le couplage avec le proton axial sans qu'une explication simple de ce fait puisse être donnée pour le moment.

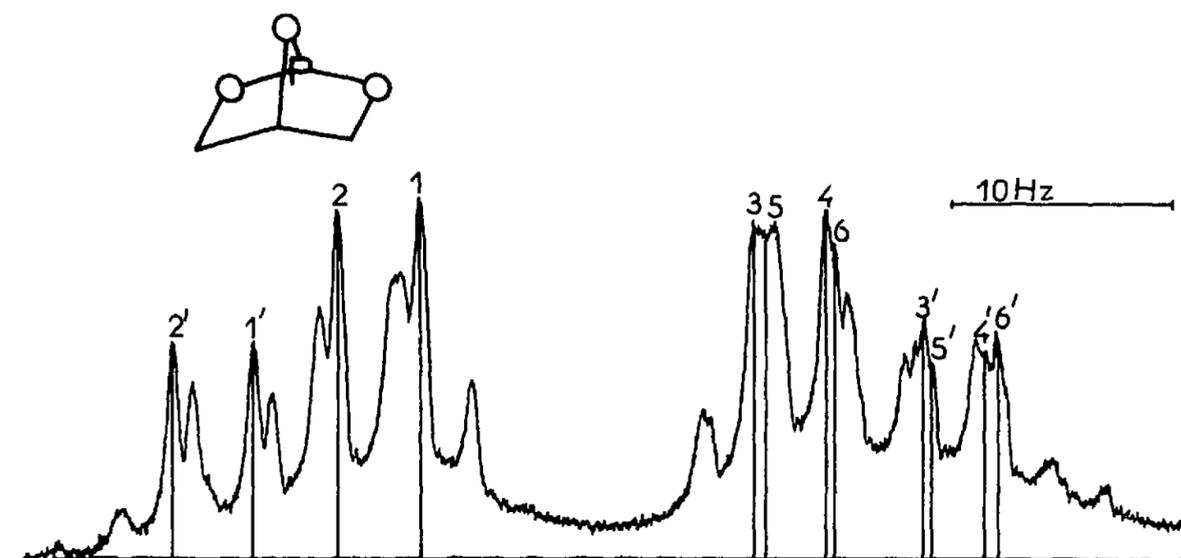


Figure 1

Spectre à 100 MHz des protons méthyléniques du  
Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane

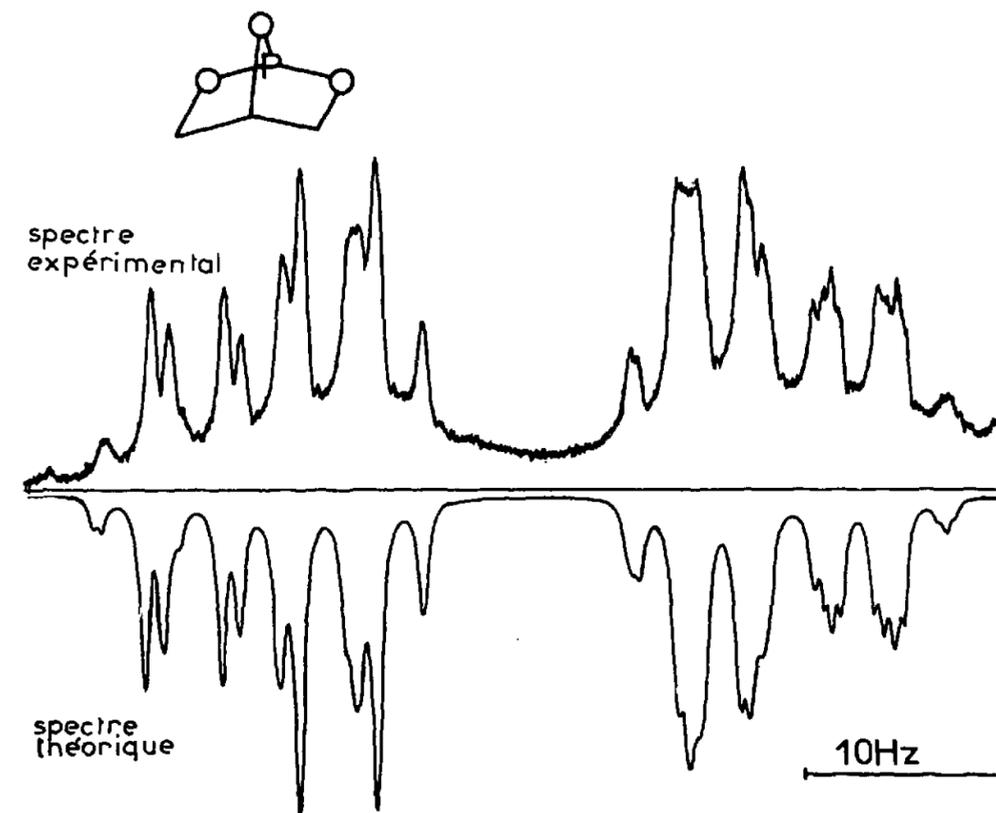


Figure 3

Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre  
calculé du Trioxa-2, 6, 7 phospho-1 bicyclo (2, 2, 1) heptane

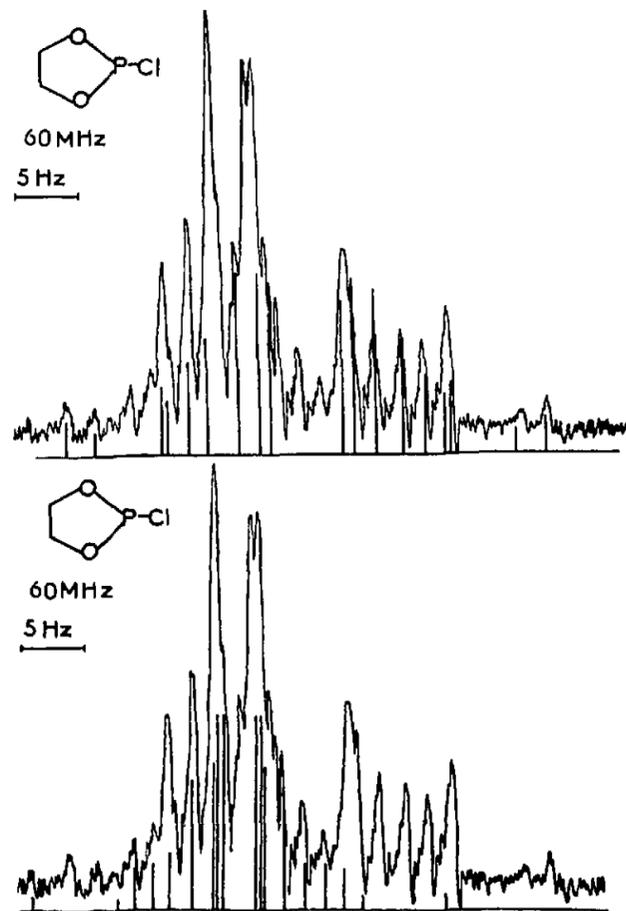


Figure 4

Spectre à 60 MHz des protons méthyléniques du Chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2

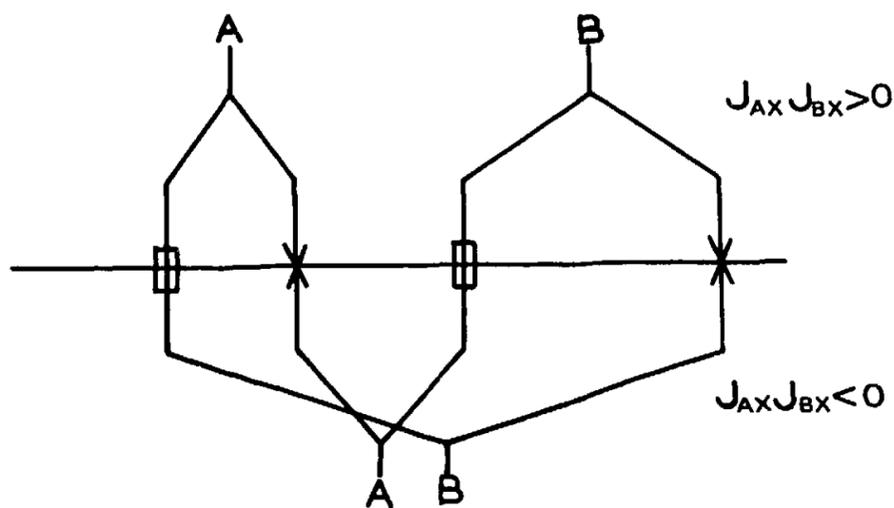


Figure 5

Valeurs des couplages  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  obtenus par analyse à une seule fréquence de la partie AA'BB' du spectre AA'BB'X d'un dioxaphospholane-1,3,2

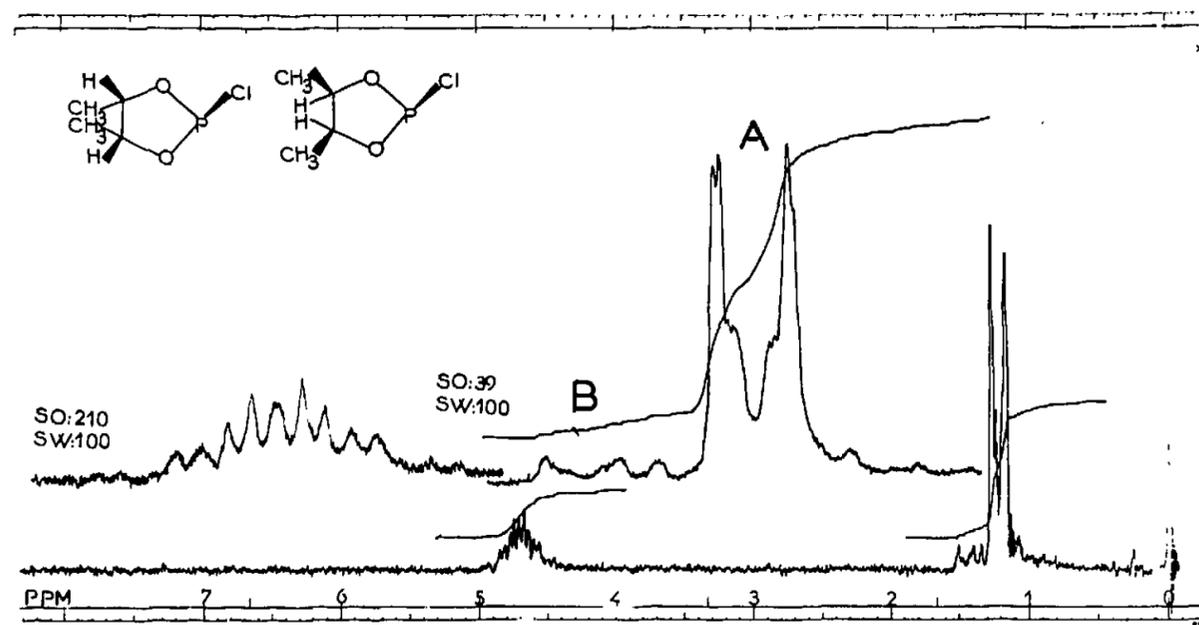


Figure 6

Spectres des isomères symétriques du Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2

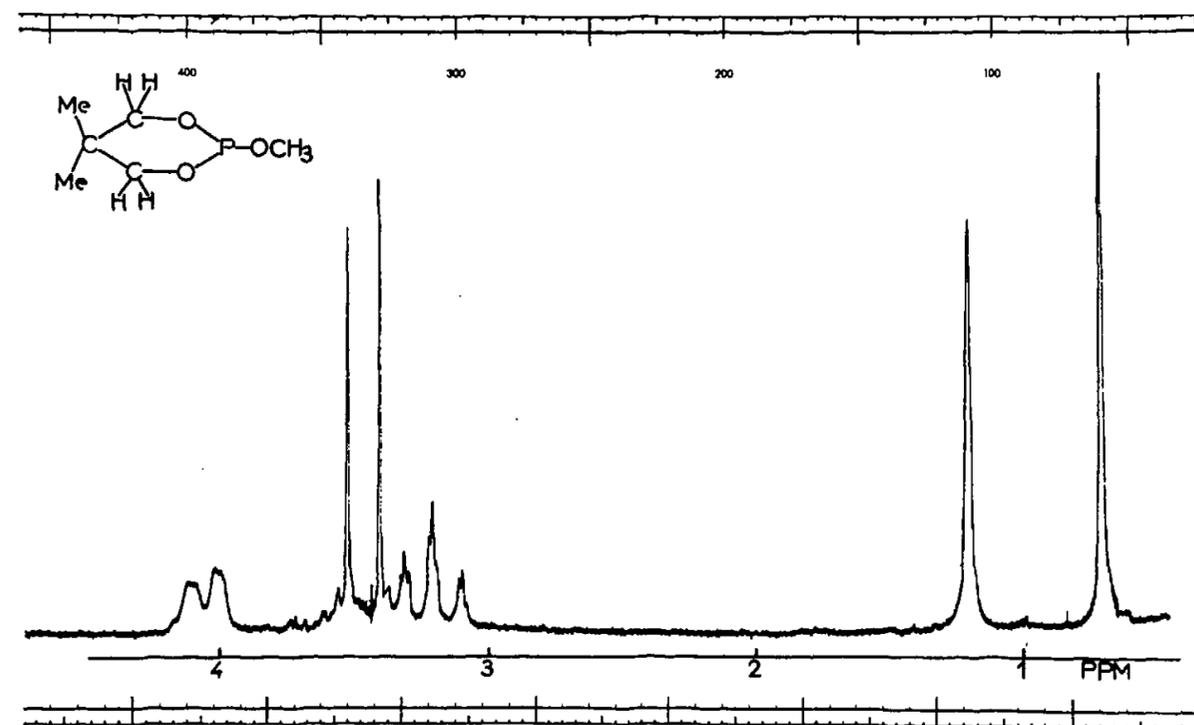


Figure 7

Spectre à 100 MHz du Méthoxy-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2

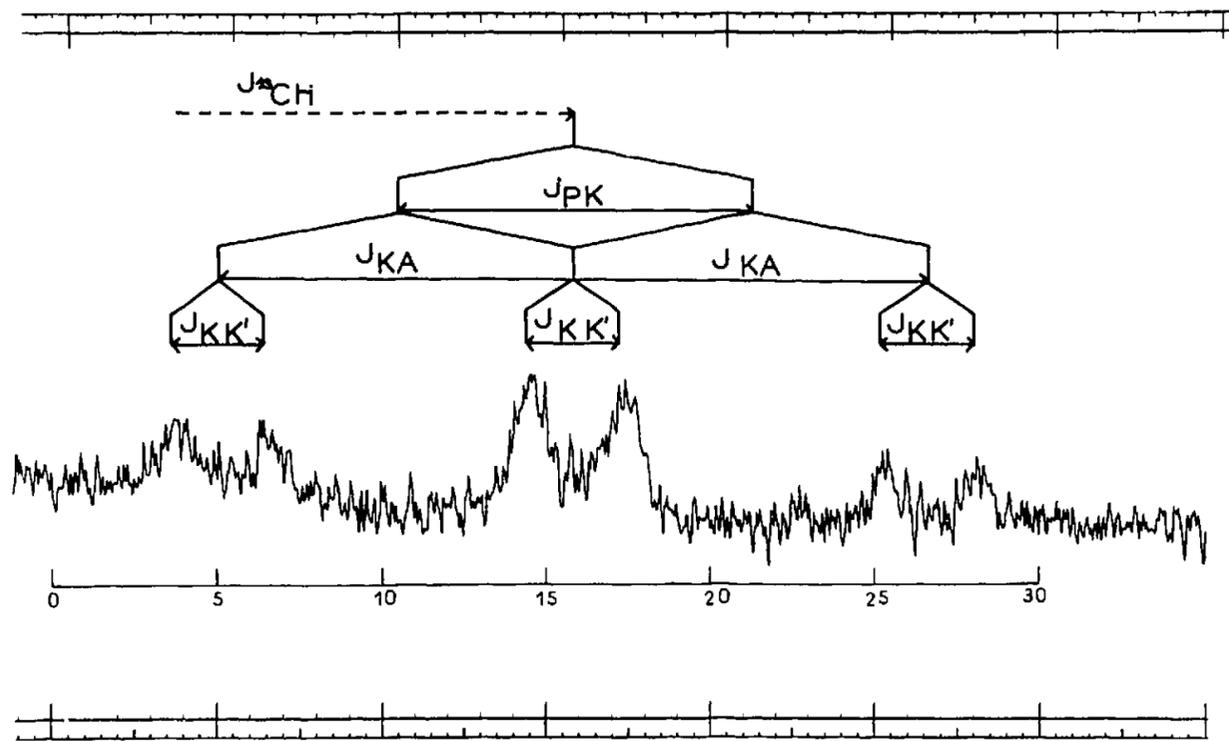


Figure 8  
Satellites <sup>13</sup>C des protons K et K'

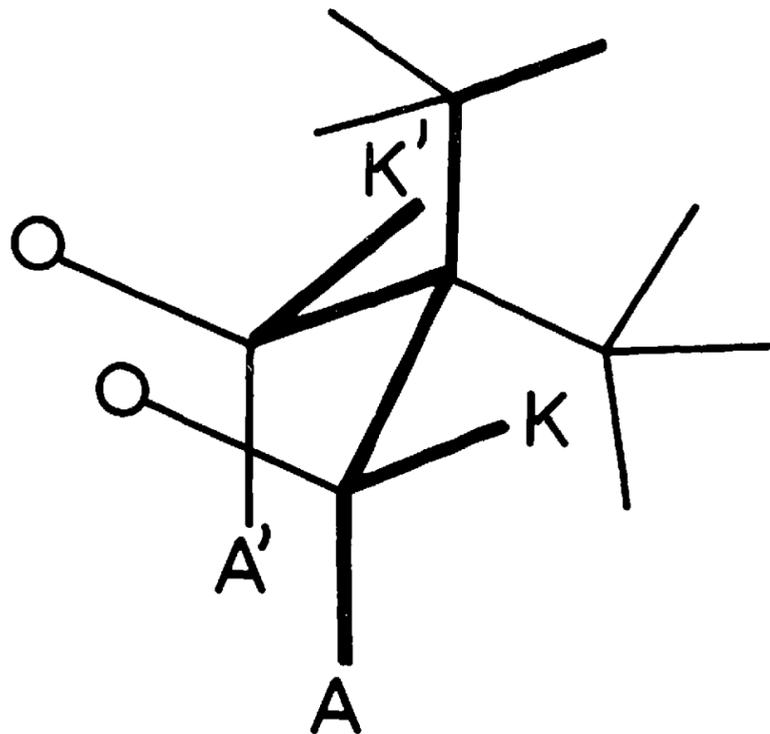


Figure 9  
Disposition des atomes du fragment  
O-C-C-C-O des dioxaphosphorinanes

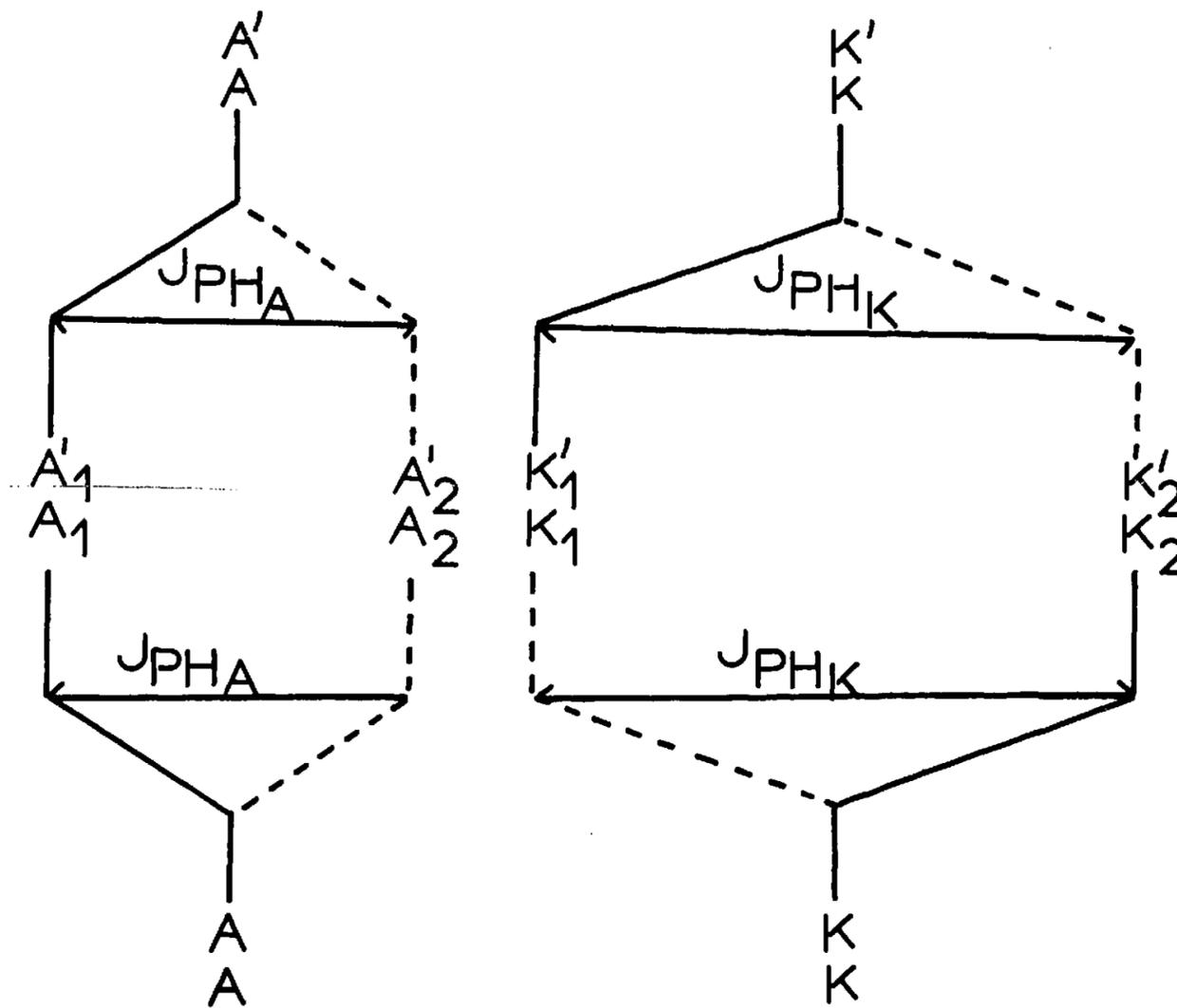


Figure 10  
Points de base possibles d'un AA'KK'X suivant  
le signe relatif de  $J_{AX}$  et de  $J_{KX}$

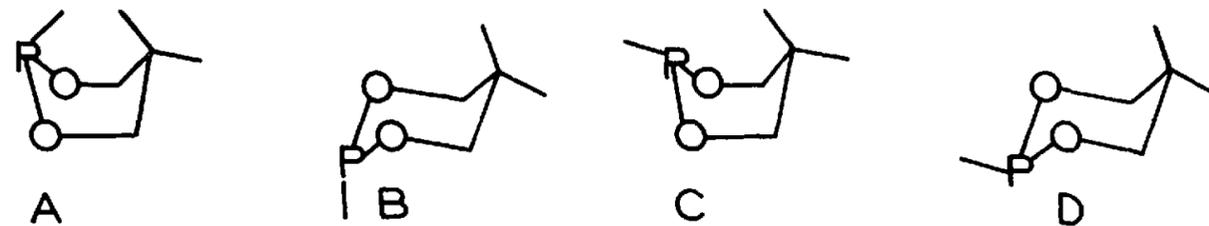


Figure 11  
Formes possibles du cycle dioxaphosphorinane-1,3,2

## CHAPITRE IV

COUPLAGES  ${}^2J_{\text{P-C-H}}$ 

## 1 - GENERALITES

Dans l'ensemble, les constantes de couplage  ${}^2J$  phosphore-proton rapportées intéressent plutôt des composés organo-phosphorés tétracoordinés : phosphinates, phosphonates, phosphines oxides, sels de phosphonium (voir par exemple [ 1 ], [ 2 ], [ 3 ], [ 4 ], [ 5 ], [ 6 ] ).

Les données concernant les constantes de couplage dans les dérivés tricoordinés sont plus rares, et aucune étude systématique n'a été faite sur leurs valeurs ; elles sont généralement faibles et nettement différenciées de celles rencontrées dans les dérivés tétracoordinés ou pentacoordinés. Quelques unes des valeurs obtenues dans les composés tricoordinés ont été rassemblées dans le tableau n° 1.

Tableau I

Valeurs des constantes de couplage  ${}^2J_{\text{P-H}}$   
dans des phosphines non cycliques

Composé	${}^2J_{\text{P-H}}$	Références
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	+ 2,7 Hz	[ 3 ] [ 4 ]
$(\text{CH}_3)_2\text{P} - \text{CH} = \text{CH}_2$	2,9 Hz (H vinylique)	[ 3 ]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	- 0,05 Hz	[ 4 ]
$\text{CH}_3 - \text{PH}_2$	+ 3,99 Hz	[ 4 ]
$(\text{CH}_3)_2\text{P} - \text{C}_6\text{H}_5$	3,0 Hz	[ 7 ]
$\text{CH}_3 - \text{P} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	3,6 Hz	[ 8 ]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P} - \text{CH}_2 - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,7 Hz	[ 9 ]

Les essais d'explication de la variation des valeurs du couplage  $^2J_{PH}$  ont consisté à ne faire usage que des valeurs obtenues pour des composés non cycliques, en tentant de faire rentrer dans un même cadre explicatif les valeurs obtenues pour les composés tricoordinés (phosphines) et tétracoordinés (phosphines oxydes, sels de phosphonium et ylures du phosphore).

La première interprétation a été donnée par HENDRICKSON [ 3 ] qui se basait sur des valeurs de couplage dont le signe n'avait pas été précisé. Il concluait à une augmentation des valeurs des couplages  $^1J_{P-H}$  et  $^2J_{P-H}$  à mesure que le caractère s de l'orbitale du phosphore engagée dans la liaison C-P augmentait. Une explication du même type, mais contradictoire et basée sur des valeurs de constantes de couplage affectées de leur signe a été fournie par MANATT [ 4 ] et peut se ramener à l'énoncé de deux règles :

- Dans le fragment P - C - H, la constante de couplage  $^2J_{PH}$  diminue, à mesure que le caractère s de l'orbitale du phosphore engagée dans la liaison C - P augmente.
- Dans le fragment P - C - H, la constante de couplage  $^2J_{PH}$  augmente, à mesure que le caractère s de l'orbitale du carbone engagée dans la liaison C - P augmente. Les auteurs illustrent ces règles par quelques exemples.

Pour la méthylphosphine, la diméthylphosphine et la triméthylphosphine on trouve les résultats expérimentaux figurés dans le tableau II. Or, des études faites sur la valeur des angles de liaison montrent que l'angle CPC augmente lors du passage de la phosphine primaire à la phosphine tertiaire, et en conséquence le caractère s de l'orbitale du phosphore engagé dans la liaison C - P. En négligeant la variation de l'état d'hybridation des liaisons au niveau du carbone, ce que semble justifier la faible dispersion des valeurs de  $J_{^{13}C-H}$ , on voit que la première règle énoncée est vérifiée.

Tableau II

Composé	$^2J_{P-H}$	$J_{^{13}C-H}$
$CH_3-PH_2$	+ 3,99 Hz	+ 128,0 Hz
$(CH_3)_2 P-H$	+ 3,37 Hz	+ 128,2 Hz
$(CH_3)_3 P$	+ 2,66 Hz	+ 125,3 Hz

La variation est plus nette, par passage d'une phosphine à un sel de phosphonium. Dans la méthylphosphine, où le pourcentage s de l'orbitale du phosphore engagée dans la liaison C-P peut être évaluée à 6,2 % [ 10 ],  $^2J_{PH}$  vaut + 3,99 Hz, alors que dans l'ion tétraméthylphosphonium où le pourcentage s de l'orbitale du phosphore engagée dans la liaison C-P est de 25 %  $^2J_{PH}$  vaut - 14,4 Hz.

L'influence de l'état d'hybridation du carbone directement lié au phosphore a été confirmée par des études sur un certain nombre de sels de phosphonium [ 11 ].

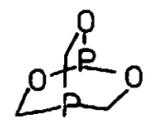
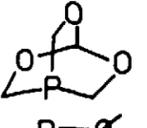
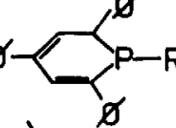
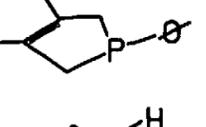
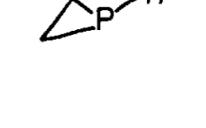
Il faut remarquer que les études précédentes, relatives à des composés en libre rotation, négligent totalement le facteur de la disposition géométrique des liaisons autour du

phosphore. Cette approximation est justifiée dans de nombreux cas. En particulier dans l'étude comparée des valeurs des constantes de couplage de  $CH_3-PH_2$ ,  $(CH_3)_2 P-H$  et  $(CH_3)_3 P$ , la libre rotation autour de la liaison phosphore-carbone donne pour chacun de ces composés trois conformations privilégiées de même énergie, qui rendent identiques la position moyenne des hydrogènes des groupements méthyles de tous ces composés par rapport aux liaisons du phosphore. L'approximation considérée ne serait plus valable pour un cas comme celui de la triéthylphosphine.

La dispersion des valeurs des constantes de couplage  $^2J_{PH}$  est beaucoup plus grande dans le cas des phosphines cycliques. Les valeurs connues sont rassemblées dans le tableau III.

Tableau III

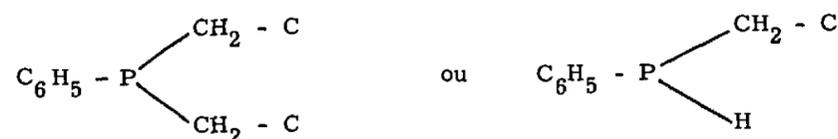
Valeurs des constantes de couplage  $^2J_{PH}$   
dans des phosphines cycliques

Composé	$^2J_{P-H}$	Références
	9,3 Hz	[ 12 ]
	8,3 Hz	[ 12 ]
	18,3 Hz	[ 12 ]
	2,2 Hz	[ 13 ]
	13 Hz R = $C_6H_5$	[ 14 ]
	8 Hz R = n butyl	[ 14 ]
	± 25 Hz	[ 15 ]
	± 6 Hz	[ 15 ]
	+ 16,48 Hz - 2,67 Hz	[ 16 ]

Dans un composé tel que le Phényl-1 phosphacyclopentène-3, nous avons obtenu deux constantes  $^2J_{PH}$  [ 15 ], dont les valeurs diffèrent de 31 Hz, alors qu'elles sont relatives à un même atome de phosphore couplé à deux protons dont les liaisons sont pratiquement identiques, et qui ne diffèrent que par leur disposition spatiale par rapport aux liaisons portées par le phosphore. Même dans le cas des hydrogènes d'un même groupement méthylène en libre rotation, il peut exister deux valeurs différentes pour les constantes de couplage  $^2J_{PH}$ , ainsi dans le cas de l'Éthylphénylphosphine, on trouve les deux valeurs distinctes suivantes :

$$^2J_{PH} = +1 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad ^2J_{PH} = +5,5 \text{ Hz} \quad [ 17 ]$$

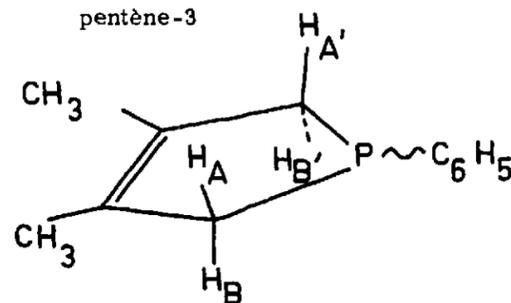
Ces résultats impliquent qu'en raison de l'importance du facteur spatial sur les couplages  $^2J_{PH}$ , toute étude sur l'influence de la nature des liaisons dans les composés phosphorés tricoordinés ne pourra être faite que par comparaison de couplages qui intéressent des protons de même disposition spatiale par rapport aux liaisons du phosphore ou, en connaissant préalablement le rôle du facteur spatial, C'est pour connaître l'influence de ce facteur géométrique sur les couplages  $^2J_{PH}$  que nous avons analysé le spectre de R.M.N. d'un certain nombre de dérivés cycliques ou non cycliques, mais à conformation bloquée, donc où la disposition relative des atomes de phosphore et d'hydrogène est fixe, en prenant soin de conserver des substituants de même nature au niveau du phosphore. Les composés étudiés possèdent tous un fragment du type :



## 2 - VALEURS DES CONSTANTES DE COUPLAGE $^2J_{PH}$ DANS LES COMPOSÉS ETUDIÉS

Les exemples choisis pour préciser l'importance du facteur spatial sur le couplage  $^2J_{P-C-H}$  sont de deux types : d'une part des composés cycliques, d'autre part des dérivés non cycliques en rotation empêchée. Les dérivés cycliques sont des dérivés à 4, 5 et 6 chaînons. Dans un premier temps, nous donnerons les résultats de l'analyse des spectres sans faire attribution pour les protons considérés, celle-ci sera discutée plus loin.

a) Dérivé cyclique à cinq chaînons : Phényl-1 diméthyl-3, 4 phosphacyclopentène-3



Phényl-1 diméthyl-3, 4 phosphacyclopentène-3

Le choix d'un composé cyclique saturé aurait conduit à un spectre d'analyse trop difficile (du type AA'BB'CC'DD'X) en raison notamment du faible déplacement chimique causé par le phosphore sur les protons méthyléniques situés en  $\alpha$  par rapport à lui. L'exemple étudié est celui d'un cycle non saturé symétrique : phosphacyclopentène-3, qui porte en outre deux méthyles sur les carbones vinyliques pour simplifier le spectre de R.M.N. Le spectre de ce composé est du type AA'BB'K<sub>3</sub>K'<sub>3</sub>X. AA' et BB' sont les protons du groupe méthylène qui possèdent deux à deux même déplacement chimique. L'existence de deux déplacements chimiques pour ces protons traduit la fixité des liaisons au niveau du phosphore. K<sub>3</sub> et K'<sub>3</sub> désignent les protons des groupes méthyles et X le noyau de phosphore.

Afin de supprimer les couplages qui existent entre les protons des groupes méthyles et ceux des groupes méthylènes, l'analyse du spectre a été faite en irradiant les méthyles. Le spectre du proton après découplage des méthyles est la partie AA'BB' d'un spectre AA'BB'X (figure 1), donc formé de la superposition de deux spectres AA'BB' définis par les mêmes valeurs de couplage et ne différant que par leur déplacement chimique. Chaque sous-spectre AA'BB' contient lui-même un sous-spectre AB, dont le déplacement chimique est égal à celui du spectre AA'BB' dont il est issu, et dont la constante de couplage a pour valeur  $J = J_{AB} + J_{AB'}$ . Ces deux sous-spectres AB, qui représentent chacun 1/4 de l'intensité totale du spectre, sont aisément repérables. Ils sont indiqués sur la figure 1 l'un en traits pleins, l'autre en pointillés. De ces deux sous-spectres on retire la valeur des déplacements chimiques apparents, d'où deux jeux de valeurs possibles pour  $J_{AX} = J_{A'X}$  et  $J_{BX} = J_{B'X}$  (figure 2).

Les deux jeux de valeurs possibles sont :

$$J_{AX} = J_{A'X} = \pm 25 \text{ Hz}$$

$$J_{BX} = J_{B'X} = \mp 6 \text{ Hz}$$

$$\delta_{AB} = 0,31 \text{ ppm}$$

$$J_{AX} = J_{A'X} = \pm 40,5 \text{ Hz}$$

$$J_{BX} = J_{B'X} = \mp 21,5 \text{ Hz}$$

$$\delta_{AB} = 0,16 \text{ ppm}$$

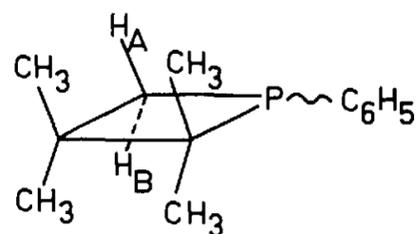
En reconstruisant à partir de ces données obtenues à 100 MHz le spectre théorique que l'on obtiendrait à 60 MHz et en faisant la comparaison avec le spectre expérimental obtenu à cette fréquence (figure 3) le choix peut être fait sans ambiguïté et l'on obtient, en désignant par A et A' les protons en champ faible :

$$J_{PH_A} = J_{PH_{A'}} = \pm 25 \text{ Hz} \text{ protons à champ faible}$$

$$J_{PH_B} = J_{PH_{B'}} = \mp 6 \text{ Hz} \text{ protons à champ fort}$$

A ce stade nous ne faisons aucune attribution des protons méthyléniques : syn ou anti par rapport au substituant phényle porté par le phosphore. Des protons sont dits syn s'ils sont situés du même côté que le substituant extracyclique porté par le phosphore par rapport au plan moyen du cycle, ils sont dits anti dans le cas contraire.

b) Dérivé cyclique à quatre chaînons



Tétraméthyl-2,2,3,3 phényl-1 phosphétane

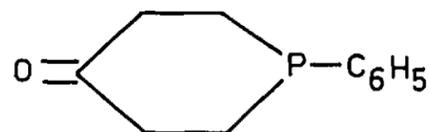
Le composé étudié est le Tétraméthyl-2,2,3,3 phényl-1 phosphétane [ 18 ], dont le spectre nous a été aimablement communiqué par le Docteur S.E. CREMER que nous remercions ici. Les couplages entre les protons du groupe méthylène et les protons des groupes méthyles étant de valeur négligeable, le spectre est du type A B X, X désignant le phosphore. Le spectre du proton est donc constitué de deux sous-spectres AB. A 60 MHz l'un de ces sous-spectres est dégénéré et se réduit à une raie unique. Les deux sous-spectres obtenus sont indiqués sur la figure 4, l'un en traits pleins l'autre en pointillés. Du fait de cette dégénérescence l'analyse donne la valeur des couplages  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sans ambiguïté. Les valeurs obtenues A désignant le proton en champ faible sont :

$${}^2J_{PH_A} = \pm 20 \text{ Hz} \quad \text{proton à champ fort}$$

$${}^2J_{PH_B} = \mp 5,8 \text{ Hz} \quad \text{proton à champ faible}$$

c) Dérivé cyclique à six chaînons : Phényl-1 phosphorinanone-4

Phényl-1 phosphorinanone-4



Un composé du type phosphorinane non substitué (composé cyclique à six chaînons contenant un atome de phosphore) aurait conduit à un spectre trop compliqué. La Phényl-1 phosphorinanone-4 conduit à un spectre plus simple (AA'BB'CC'DD'X), mais encore trop complexe pour être analysé, cependant ce composé possède en position  $\alpha$  d'une fonction cétone quatre hydrogènes dont la mobilité a permis la préparation, par échange, de la Phényl-1 tétra deutéro-3, 3, 5, 5 phosphorinanone-4. Le spectre de R.M.N. du proton est alors du type AA'BB'X et donne comme valeurs de couplage :

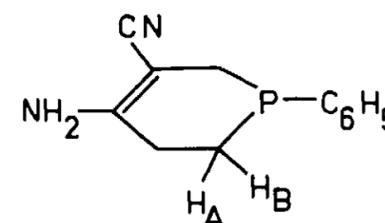
$${}^2J_{PH_A} = {}^2J_{PH_{A'}} = \pm 11 \text{ Hz} \quad \text{protons à champ fort}$$

$${}^2J_{PH_B} = {}^2J_{PH_{B'}} = \mp 1 \text{ Hz} \quad \text{protons à champ faible}$$

La préparation du composé précédent nécessite celle d'un autre composé cyclique à six chaînons, l'Amino-4 carbonitrile-3 phényl-1 tétrahydrophosphorine dont l'analyse donne :

$${}^2J_{PH_A} = \pm 10 \text{ Hz} \quad \text{proton à champ faible}$$

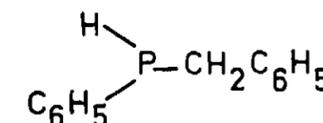
$${}^2J_{PH_B} = \mp 1 \text{ Hz} \quad \text{proton à champ fort}$$



Amino-4 carbonitrile-3 phényl-1 tétrahydrophosphorine-1,2,4,6

d) Benzylphénylphosphine

Benzylphénylphosphine



Dans une étude sur l'Ethylphénylphosphine [ 8 ], nous avons montré que l'inversion des liaisons au niveau du phosphore était lente pour le temps d'observation de la R.M.N., l'atome de phosphore se comporte alors comme un centre d'asymétrie. Conformément à ce résultat le fragment H - P - CH<sub>2</sub> de la Benzylphénylphosphine donne lieu à un spectre du type ABMX, A et B désignant les protons du groupe méthylène, M le proton lié au phosphore et X l'atome de phosphore.

L'analyse de ce spectre a été présentée en détail dans d'autres travaux [ 19 ], [ 20 ], et donne comme résultats :

$${}^2J_{PH_A} = + 5,7 \text{ Hz} \quad {}^2J_{PH_B} = - 0,3 \text{ Hz} \quad {}^1J_{PH_M} = 207,4 \text{ Hz}$$

$${}^2J_{H_A H_B} = - 13,3 \text{ Hz} \quad {}^3J_{H_A H_M}^* = \pm 7,5 \text{ Hz} \quad {}^3J_{H_B H_M}^* = \pm 7,1 \text{ Hz}$$

$$\delta_{H_A H_B} = 0,06 \text{ ppm}$$

\* On remarquera que les couplages  ${}^3J_{AM}$  et  ${}^3J_{BM}$  sont pratiquement égaux, bien que correspondant à des angles dièdres définis par les plans des atomes  $H_M$ , P, C et  $H_A$  ou  $H_B$ , P, C différents.

La figure 5 permet de comparer à titre de vérification le spectre expérimental obtenu à 60 MHz et le spectre calculé à partir des paramètres obtenus dans l'analyse à 100 MHz (en multipliant les déplacements chimiques obtenus à 100 MHz par le rapport  $\frac{60}{100}$ ). Dans toute cette analyse, les couplages des protons méthyléniques avec ceux du cycle benzénique ont été négligés, ils entraînent un élargissement des raies, d'où une erreur difficile à apprécier mais inférieure à 0,3 Hz.

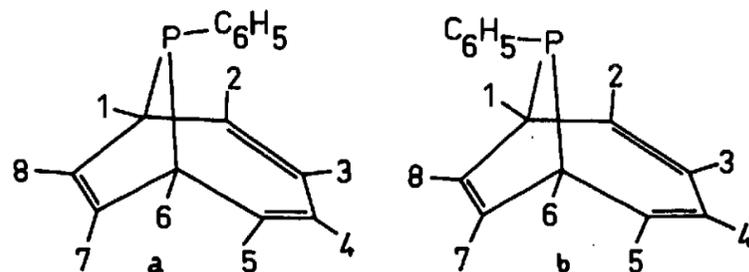
### 3 - ATTRIBUTION DES PROTONS ET ETUDE DES SIGNES ABSOLUS DES CONSTANTES $^2J_{PH}$

Le but de cette étude est de trouver une relation traduisant la variation du couplage  $^2J_{PH}$  en fonction de la disposition relative de l'atome d'hydrogène considéré et des liaisons autour du phosphore. En possession des valeurs des constantes de couplage précédemment trouvés dans les dérivés étudiés ici ou préalablement connus il faut donc :

- Faire une attribution des protons
- Déterminer le signe des constantes de couplage dans le cas où il ne résulte pas de l'analyse.

#### a) Composé cyclique à quatre et cinq chaînons

L'attribution des protons syn ou anti par rapport au groupement phényle sera faite en utilisant le travail de T.J. KATZ sur le Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4,2,1) nonatriène [13]. Les deux isomères possibles de ce composé, a et b ont été isolés et une attribution a été proposée en se basant sur trois types de données expérimentales : examen des déplacements chimiques, considérations

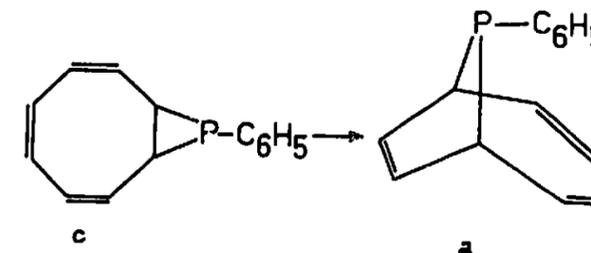


Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4, 2, 1) nonatriène

stéréochimiques sur la formation de a et b, examen du spectre U.V. de a et b.

La différence de déplacement chimique, que l'on doit rencontrer par passage de a à b pour les couples de protons isochrones d'un même isomère (2,5), (3,4) et (7,8), calculée à l'aide de la formule de JOHNSON et BOVEY [21], qui permet de trouver en tout point le champ dû à un noyau phényle, montre un accord très acceptable entre les valeurs expérimentalement mesurées et les valeurs calculées.

La transformation du Phényl-9 phospho-9 bicyclo (6, 1, 0) nonatriène c en Phényl-9 bicyclo (4, 2, 1) nonatriène est une réaction stéréospécifique qui présente les caractères d'un réarrangement interne et ne conduit qu'à un seul des deux isomères : a. Cette stéréospécificité est prévisible lorsque le réarrangement est examiné et discuté à l'aide de modèles moléculaires.



Le spectre U.V. des deux composés a et b présente une différence notable. Le maximum d'absorption est à 286 m $\mu$  pour a et à 240 m $\mu$  pour b. Cette différence peut s'expliquer par la stéréochimie des deux composés. a et b possèdent un plan de symétrie qui passe par le milieu des liaisons C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub> et C<sub>7</sub> - C<sub>8</sub>. L'orbitale du doublet libre du phosphore est également symétrique par rapport à ce plan, or la plus basse orbitale libre du système butadiénique est symétrique par rapport à ce plan et la plus basse orbitale libre du système éthylénique est antisymétrique par rapport à ce plan. Il en résulte qu'une interaction par transfert de charge entre le doublet et l'un des systèmes d'électrons  $\pi$  ne peut avoir lieu qu'avec le système butadiénique, ce qui explique la diminution de la longueur d'onde d'absorption par passage de a à b.

L'attribution des deux isomères du Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4, 2, 1) nonatriène étant faite, l'analyse de leur spectre de R.M.N. montre des constantes de couplage  $^2J_{PH}$  différentes. Dans le composé a où les protons H<sub>1</sub> et H<sub>6</sub> sont anti par rapport au groupement phényle :

$$^2J_{PH_1} = ^2J_{PH_6} = 18,3 \text{ Hz} \quad \text{isomère } \underline{a}$$

dans le composé b où les protons en 1 et 6 sont syn par rapport au groupement phényle :

$$^2J_{PH_1} = ^2J_{PH_6} = 2,2 \text{ Hz} \quad \text{isomère } \underline{b}$$

Ces deux valeurs, dont le signe n'a pas été déterminé, doivent être rapprochées de celles trouvées dans le phosphacyclopentène étudié :

$$^2J_{PH_A} = ^2J_{PH_{A'}} = 25 \text{ Hz}$$

$$^2J_{PH_B} = ^2J_{PH_{B'}} = 6 \text{ Hz}$$

et nous amènent à attribuer A et A' aux protons anti par rapport au groupement phényle et B et B' aux protons syn par rapport au groupement phényle. Nous remarquerons qu'avec cette attribution dans le composé étudié par T.J. KATZ et dans le phosphacyclopentène étudié, les protons anti par rapport au groupement phényle résonnent à champ plus faible que les protons syn. La différence est de 0,22 ppm dans le Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4,2,1) nonatriène et de 0,31 ppm dans le Phényl-1 diméthyl-3, 4 phosphacyclopentène-3.

Le choix du signe des valeurs des constantes du couplage du Phényl-1 diméthyl-3, 4 phosphacyclopentène-3 sera fait en se basant sur l'étude de H. GOLWHITE sur le phosphirane [ 22 ], composé analogue aux aziridines, où l'atome d'azote a été remplacé par un atome de phosphore qui porte comme substituant extracyclique un atome d'hydrogène. Dans ce composé, dans lequel l'inversion des liaisons au niveau du phosphore est lente, l'analyse du spectre de R.M.N. donne deux valeurs de couplage  $^2J_{PH}$  qui valent respectivement :

$$^2J_{PH_1} = + 16,48 \text{ Hz} \quad ^2J_{PH_2} = - 2,67 \text{ Hz} \quad [ 16 ]$$

Ces valeurs, de signe absolu connu, peuvent être rapprochées de celles obtenues pour le diméthyl-3,4 phényl-1 phosphacyclopentène-3 ( $\pm 25 \text{ Hz}$  et  $\mp 6 \text{ Hz}$ ), dont seul le signe relatif a pu être déterminé. Dans ce rapprochement, deux objections peuvent être faites, mais seront rejetées. Premièrement, le substituant extracyclique porté par le phosphore est un atome d'hydrogène dans le phosphirane et un noyau phényle dans le phosphacyclopentène-3 étudié, d'où une modification des liaisons au niveau du phosphore, mais cette modification n'entraîne qu'une faible variation sur la valeur des constantes de couplage  $^2J_{PH}$  : en effet, par passage de la diméthylphosphine à la diméthylphénylphosphine, la variation du couplage  $^2J_{PH}$  n'est que de 0,23 Hz [ 4 ], [ 7 ]. Deuxièmement, la valeur du couplage mesuré dans le cas du phosphirane est en fait la contribution de deux couplages, l'un  $^2J_{PH}$  l'autre  $^3J_{PH}$ . La contribution  $^3J_{PH}$  peut être évaluée comme faible en valeur absolue, du fait que, dans les 2 isomères du pentaméthyl-2,2,3,4,4 phényl-1 phosphétane, pour des dispositions géométriques voisines de celle du phosphirane les valeurs du couplage  $^3J_{PH}$  sont respectivement de 3,5 Hz et de 0 Hz.

Ces deux remarques, remplacement d'un hydrogène par un noyau phényle, et existence d'une contribution  $^3J_{PH}$  impliquent des variations dont la valeur est faible par rapport à la différence entre les couplages  $^2J_{PH}$  rencontrés respectivement dans le phosphétane et le diméthyl-3,4 phényl-1 phosphacyclopentène-3. Le rapprochement entre les valeurs trouvées dans le phosphirane et le phosphacyclopentène étudié est donc justifié et nous amène à la conclusion suivante :

$$\begin{aligned} ^2J_{PHA} &= ^2J_{PHA'} = + 25 \text{ Hz} && \text{protons anti} \\ ^2J_{PHB} &= ^2J_{PHB'} = - 6 \text{ Hz} && \text{protons syn} \end{aligned}$$

Les valeurs voisines rencontrées dans le Phénylphosphétane étudié amènent à faire l'attribution suivante :

$$^2J_{PHA} = + 20 \text{ Hz} \quad \text{A proton anti}$$

$$^2J_{PHB} = - 5,8 \text{ Hz} \quad \text{B proton syn}$$

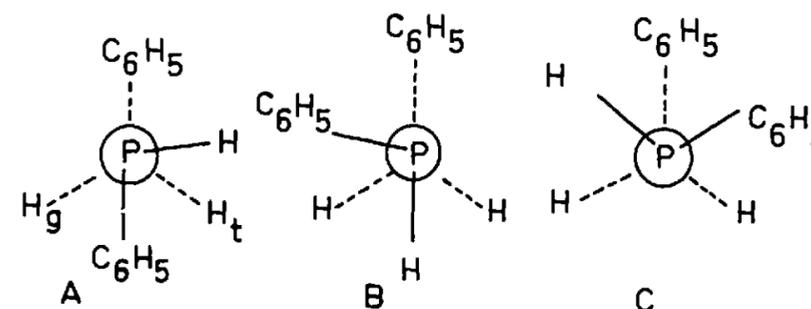
#### b) Benzylphénylphosphine

L'analyse du spectre de la Benzylphénylphosphine nous a fourni deux valeurs :

$$^2J_{PHA} = + 5,7 \text{ Hz}$$

$$^2J_{PHB} = - 0,3 \text{ Hz}$$

Seule distingue les deux protons  $H_A$  et  $H_B$  leur position par rapport aux liaisons du phosphore. Le spectre de ce composé demeurant inchangé par effet de température de  $+ 30^\circ\text{C}$  à  $- 50^\circ\text{C}$ , on peut admettre qu'il existe dans sa conformation la plus stable (A).



Conformation de la Benzylphénylphosphine

Nous désignerons les deux protons qui sont relatifs à un couplage  $^2J_{PH}$  par  $H_t$  et  $H_g$  dans cette conformation A ;  $H_t$  étant voisin de la bissectrice des liaisons issues du phosphore en projection de NEWMAN. En désignant par  $J_t$  et  $J_g$  les couplages  $^2J_{PH}$  associées à  $H_t$  et  $H_g$  nous avons deux possibilités :

$$\begin{aligned} (1) \quad J_g &= + 5,7 \text{ Hz} && J_t = - 0,3 \text{ Hz} \\ (2) \quad J_g &= - 0,3 \text{ Hz} && J_t = + 5,7 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Pour lever l'ambiguïté existante, on peut examiner la valeur de  $^2J_{PH}$  dans un composé en libre rotation, la méthylphénylphosphine où  $^2J_{PH} = + 3,6 \text{ Hz}$  [ 8 ]. Dans ce cas,  $^2J_{PH} = \frac{2J_g + J_t}{3}$ . En supposant que les valeurs de  $J_g$  et  $J_t$  sont peu modifiées quand on remplace  $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$  par  $-\text{CH}_3$ , la première hypothèse conduit à  $^2J_{PH} = 3,7 \text{ Hz}$  et la seconde à  $^2J_{PH} = +1,7 \text{ Hz}$ , ce qui amène donc à prendre :

$$J_g = + 5,7 \text{ Hz}$$

$$J_t = -0,3 \text{ Hz}$$

## c) Phényl-1 phosphorinanone-4

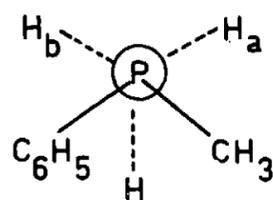
Ce composé sera étudié ultérieurement, lorsque les résultats précédents auront été rationalisés en une loi qui traduit la dépendance de la valeur de  ${}^2J_{PH}$  avec la disposition des liaisons autour du phosphore.

#### 4 - RELATION ENTRE LA VALEUR DE LA CONSTANTE DE COUPLAGE ${}^2J_{PH}$ ET LA DISPOSITION DES LIAISONS AUTOUR DU PHOSPHORE DANS LES COMPOSÉS DU TYPE PHOSPHINE

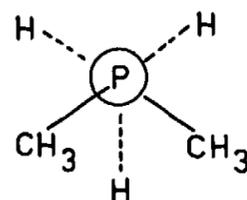
## a) Fixation du paramètre géométrique

Les attributions précédentes étant faites, on peut traduire la variation de la constante de couplage  ${}^2J_{PH}$  en fonction d'un paramètre géométrique, qui définira la position de l'atome d'hydrogène considéré par rapport à la direction des liaisons qui partent du phosphore. Un problème est donc le choix de ce paramètre. A priori, toute direction  $\Delta$  issue du phosphore peut servir à la détermination d'un paramètre angulaire, défini en représentation de Newman par l'angle  $\alpha$  de la projection de  $\Delta$  et de la direction C-H. L'angle  $\alpha$  ainsi choisi devra varier entre 0 et 360°. Nous choisirons comme direction  $\Delta$  l'axe ternaire des liaisons issues du phosphore supposées former une pyramide régulière.

La faible variation qui existe entre la valeur des constantes de couplage  ${}^2J_{PH}$  de la diméthylphénylphosphine (+ 3,0 Hz [ 7 ] ) et de la triméthylphosphine (+ 2,7 Hz [ 4 ] ) montre que le remplacement du groupement phényle par un groupement méthyle ne modifie que faiblement la valeur du couplage  ${}^2J_{PH}$ . Cette remarque permet de penser que le couplage phosphore-proton est le même pour les protons  $H_a$  et  $H_b$ , d'où le choix d'un domaine de variation de 0 à 180° pour l'angle  $\alpha$ .



Diméthylphénylphosphine



Triméthylphosphine

Le paramètre ainsi introduit peut également être défini comme l'angle dièdre  $\alpha$  déterminé par le plan des atomes P, C, H et le plan contenant la liaison P-C et l'axe ternaire des liaisons issues du phosphore supposées former une pyramide régulière (figure 6). Notons que cette direction est celle qui est généralement admise comme l'axe de l'orbitale

du doublet libre de phosphore.

La détermination de l'angle  $\alpha$  pour chacun des exemples étudiés nécessite d'abord la connaissance des angles des liaisons issues du phosphore. Il existe peu de données sur la valeur de ces angles dans les phosphines [ 23 ], mais dans les composés tricoordinés où elle est connue, elle montre une remarquable constance malgré la diversité des substituants comme le montre le tableau suivant.

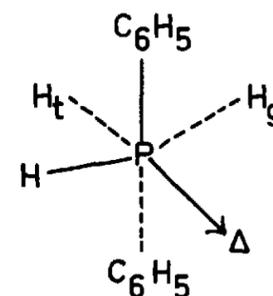
Composé	Angle des liaisons issues du phosphore	Références
P (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	99°,1 ± 0,2°	[ 24 ]
	98°,6 ± 0,2°	[ 25 ]
P F <sub>3</sub>	104° ± 4°	[ 26 ]
PCl <sub>3</sub>	100°,1 ± 0,3°	[ 27 ]
PBr <sub>3</sub>	100° ± 2°	[ 28 ]
P (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	102° ± 1°	[ 29 ]

On pourra aussi se reporter à la discussion effectuée par K. MISLOW sur la variation angulaire des liaisons dans les phosphines [ 30 ]. Pour l'ensemble de la discussion nous prendrons pour l'angle CPC la valeur commune de 100° pour les trois liaisons issues du phosphore et ce pour tous les exemples étudiés. En projection de NEWMAN l'angle des liaisons issues du phosphore est alors de 102°.

b) Détermination des valeurs de  $\alpha$ 

## 1 - Benzylphénylphosphine

En admettant comme cela a été justifié antérieurement que la seule conformation de la Benzylphénylphosphine est celle où les liaisons carbone-phényle et phosphore-phényle sont alignées, on obtient les deux valeurs de  $\alpha$  : 69° et 171° d'où :

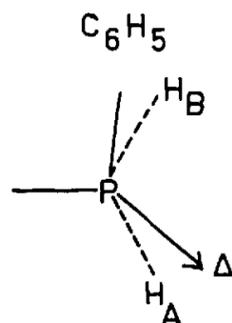


$$\alpha = 69^\circ \quad {}^2J_{PH_g} = + 5,7 \text{ Hz}$$

$$\alpha = 171^\circ \quad {}^2J_{PH_t} = - 0,3 \text{ Hz}$$

## 2 - Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3

En supposant le cycle plan, on obtient les deux valeurs de  $\alpha$  suivantes :  $\alpha = 9^\circ$  et  $\alpha = 111^\circ$ . Ce qui, avec les attributions faites antérieurement donne :



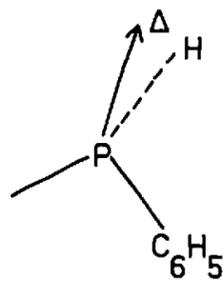
$$\alpha = 9^\circ \quad {}^2J_{\text{PHA}} = + 25 \text{ Hz}$$

$$\alpha = 111^\circ \quad {}^2J_{\text{PHB}} = - 5 \text{ Hz}$$

Les valeurs d'angle  $\alpha$  données ici ne peuvent être considérées comme exactes puisqu'elles résultent d'une hypothèse sur la planéité du cycle. Cependant, l'imprécision qui en résulte est limitée du fait que les valeurs obtenues correspondent comme on le verra à des extremums de la courbe  ${}^2J_{\text{PH}} = f(\alpha)$ .

## 3 - Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4,2,1) nonatriène

La mesure de l'angle  $\alpha$  associé aux protons 1 et 6 de l'isomère a du Phényl-9 phospho-9 bicyclo (4,2,1) nonatriène, à l'aide d'un modèle Dreiding de cette molécule rigide donne  $\alpha = 22^\circ$  d'où :



$$\alpha = 22^\circ \quad {}^2J_{\text{PH}} = 18,3 \text{ Hz}$$

L'isomère b où  $\alpha$  est voisin de  $78^\circ$  n'a pas été pris en considération, car la faible valeur absolue de J ne permet pas d'en déduire le signe.

c) Courbe  ${}^2J_{\text{PH}} = f(\alpha)$

L'ensemble des résultats obtenus permet de construire une courbe  ${}^2J_{\text{PH}} = f(\alpha)$ . En raison de la définition de  $\alpha$ , et de la remarque faite sur l'influence analogue de la direction des liaisons P - CH<sub>2</sub> et P - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $\alpha$  est pris dans un domaine de variation égal à  $180^\circ$ , et la courbe  ${}^2J_{\text{PH}} = f(\alpha)$  est telle que  $f(180^\circ + \alpha) = f(180^\circ - \alpha)$ . Cette courbe

présente donc deux extremums, l'un pour  $\alpha = 0^\circ$  et l'autre pour  $\alpha = 180^\circ$ . Les cinq valeurs expérimentales obtenues et les deux conditions d'extremum permettent le tracé d'une courbe régulière que montre la figure 7. Cette courbe présente un maximum voisin de + 26 Hz pour  $\alpha = 0^\circ$ , un autre maximum voisin de 0 Hz pour  $\alpha = 180^\circ$  et un minimum voisin de - 6 Hz pour  $\alpha = 110^\circ$ .

5 - UTILISATION DE LA COURBE  ${}^2J_{\text{PH}} = f(\alpha)$ 

Attribution des protons et forme du cycle dans la Phényl-1 phosphorinanone-4

La courbe précédente peut être utilisée pour préciser la forme du cycle de la phényl-1 phosphorinanone-4 et pour l'identification des protons présentant un couplage  ${}^2J_{\text{PH}}$ . En l'absence de données sur la forme des cycles phosphorinanones, nous pouvons envisager essentiellement trois formes pour ce cycle : forme croisée, forme chaise et forme bateau avec, pour ces deux dernières formes, le substituant axial ou équatorial au niveau du phosphore.

- Dans la forme bateau à substituant axial, forme énergétiquement très défavorable, et dans la forme chaise à substituant axial, elle aussi défavorable, on devrait avoir des valeurs de  ${}^2J_{\text{PH}}$  sensiblement égales, correspondant à  $f[60]$ , soit deux valeurs voisines de + 5 Hz, ce qui est en contradiction avec les valeurs absolues obtenues, qui sont  $\pm 11$  Hz et  $\mp 1$  Hz.

- Dans la forme croisée, la molécule qui existerait sous deux formes de même énergie en équilibre devrait donner pour  ${}^2J_{\text{PH}}$  des valeurs qui seraient respectivement :

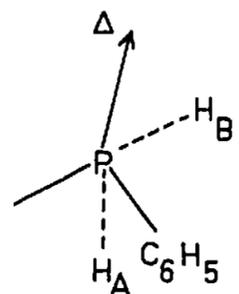
$${}^2J_{\text{PH}_1} = \frac{f(180^\circ) + f(120^\circ)}{2} \quad \text{et} \quad {}^2J_{\text{PH}_2} = \frac{f(0^\circ) + f(60^\circ)}{2}$$

soit approximativement -2,5 Hz et + 17 Hz, valeurs qui ne sont pas en accord avec les données expérimentales.

- Les deux possibilités qui subsistent sont donc une forme chaise avec substituant équatorial au niveau du phosphore ou une forme bateau avec substituant équatorial au niveau du phosphore. Dans ces deux formes, la disposition des atomes C<sub>2</sub>, P et C<sub>6</sub> ainsi que celle des substituants qu'ils portent sont les mêmes.

L'examen des modèles moléculaires montre que dans ces deux formes la liaison du substituant équatorial porté par le phosphore se projette en faisant un angle de  $38^\circ$  avec la direction de la liaison axiale des carbones 2 et 6. Cette conclusion est analogue à celle faite par QUIN [31], quand il admet que les phosphorinanones-4 peuvent exister sous forme chaise avec le substituant équatorial au niveau du phosphore.

On en déduit alors les valeurs de  $\alpha$ ,  $47^\circ$  et  $167^\circ$ , ce qui par examen de la courbe  ${}^2J_{\text{PH}} = f(\alpha)$  (figure 7) donne deux valeurs de couplage en accord avec les résultats expérimentaux :



$$\alpha = 47^\circ \quad {}^2J_{\text{PH}_A} = + 11 \text{ Hz}$$

$$\alpha = 167^\circ \quad {}^2J_{\text{PH}_B} = - 1 \text{ Hz}$$

Le Phényl-1 phosphorinanone-4 existe donc en solution soit sous forme chaise, soit sous forme bateau avec le substituant extracyclique équatorial au niveau du phosphore. Le proton axial porté par les carbones en  $\alpha$  de l'atome de phosphore a un couplage  ${}^2J_{\text{PH}}$  égal à - 1 Hz et résonne à champ plus faible que le proton équatorial dont le couplage  ${}^2J_{\text{PH}}$  vaut 11 Hz.

Dans le cas de l'Amino-4 carbonitrile-3 phényl-1 tétrahydrophosphorine-1, 2, 4, 6 où les valeurs des couplages  ${}^2J_{\text{PH}}$  relatives aux hydrogènes portés par le carbone 2 sont en valeur absolue 1 Hz et 10 Hz on est amené à la conclusion suivante :

$${}^2J_{\text{PH}_{\text{ax}}} = - 1 \text{ Hz}$$

$${}^2J_{\text{PH}_{\text{eq}}} = + 10 \text{ Hz}$$

Le proton axial résonnant à champ fort.

Cette étude permet donc une traduction chiffrée de l'influence de la disposition des liaisons autour du phosphore sur la valeur des constantes de couplage  ${}^2J_{\text{P-C-H}}$  dans les phosphines. Une telle influence de la position des substituants a déjà été notée dans le cas de couplages  ${}^2J_{13\text{CH}}$  des isomères cis et trans du dichloréthylène où ils valent respectivement 16 Hz et 0,8 Hz [ 32 ]. Bien qu'aucune explication théorique ne soit donnée de cette influence, on peut penser qu'elle traduit le rôle du doublet libre du phosphore sur les couplages  ${}^2J_{\text{P-C-H}}$ . Remarquons que l'influence de la direction du doublet libre de l'azote sur les couplages  ${}^2J_{15\text{NH}}$  a été mise en évidence [ 33 ].

En conséquence de cette étude, toute recherche de l'influence de la nature des substituants, donc de la nature des liaisons au niveau du phosphore et de l'hydrogène sur les couplages  ${}^2J_{\text{P-C-H}}$  devra tenir compte du facteur spatial. En effet, ce facteur spatial introduit une amplitude de variation de plus de 31 Hz sur la valeur du couplage  ${}^2J_{\text{P-C-H}}$  pour un même état des liaisons au niveau du phosphore et du proton et peut donc, de ce fait, masquer les petites variations dues aux modifications d'hybridation rencontrées dans les dérivés phosphorés tricoordinés.

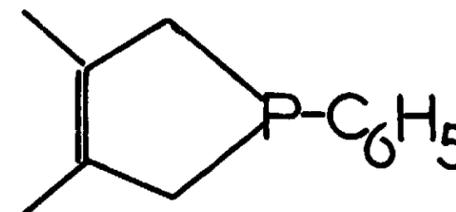
La courbe  ${}^2J_{\text{P-C-H}} = f(\alpha)$  obtenue peut avoir diverses applications :

- Dans l'identification des protons portés par un atome de carbone situé en  $\alpha$  d'un atome de phosphore tricoordiné.

- Dans l'identification d'isomères de composés organo-phosphorés cycliques tri-

coordonés qui ne diffèrent que par la disposition relative de la liaison C - H d'un atome de carbone situé en  $\alpha$  d'un atome de phosphore et de la liaison extracyclique de l'atome de phosphore.

- Dans la distinction des protons d'un groupe méthylène en  $\alpha$  d'un atome de phosphore asymétrique.



{Me}  
20 Hz

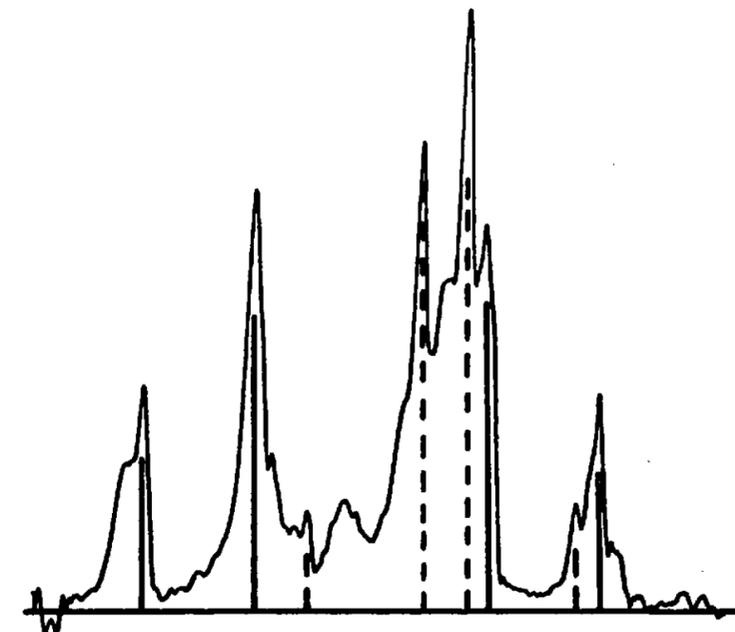


Figure 1  
Spectre à 100 MHz des protons méthyléniques du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3, avec irradiation des protons méthyliques.

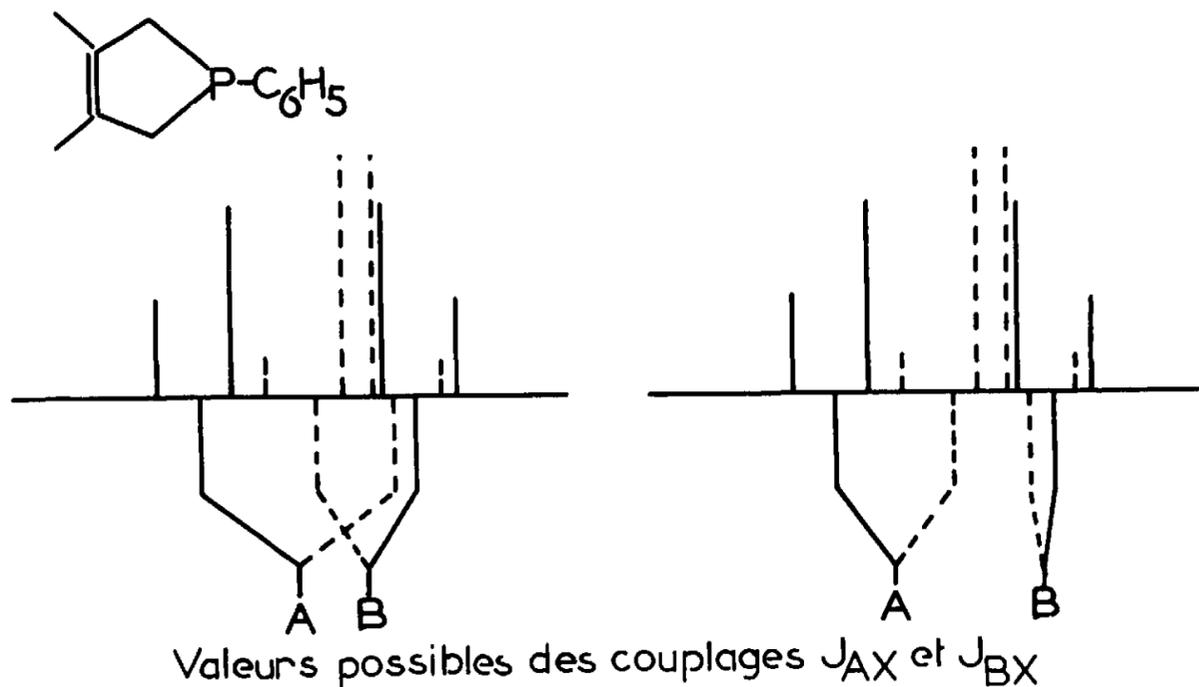


Figure 2

Valeurs possibles des couplages phosphore-protons méthyléniques du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3, par examen du spectre des protons à 100 MHz

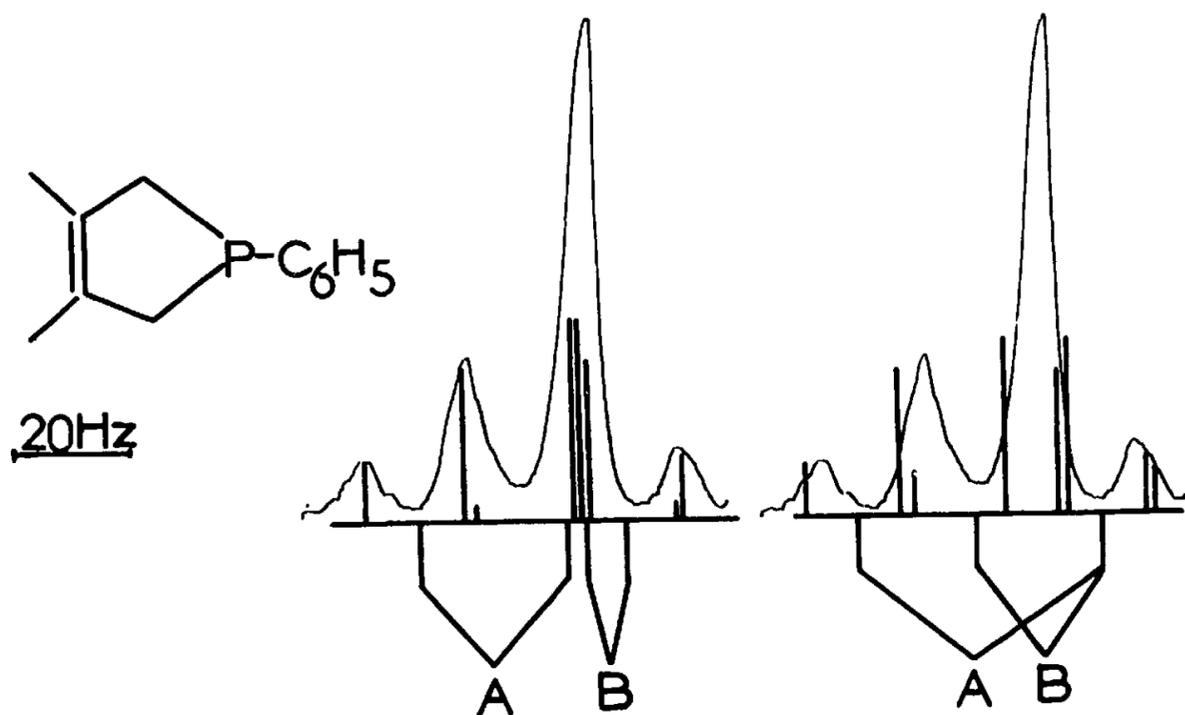


Figure 3

Reconstitution du Spectre des protons méthyléniques du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3 a 60 MHz, à partir des données obtenues à 100 MHz et comparaison avec le spectre expérimental.

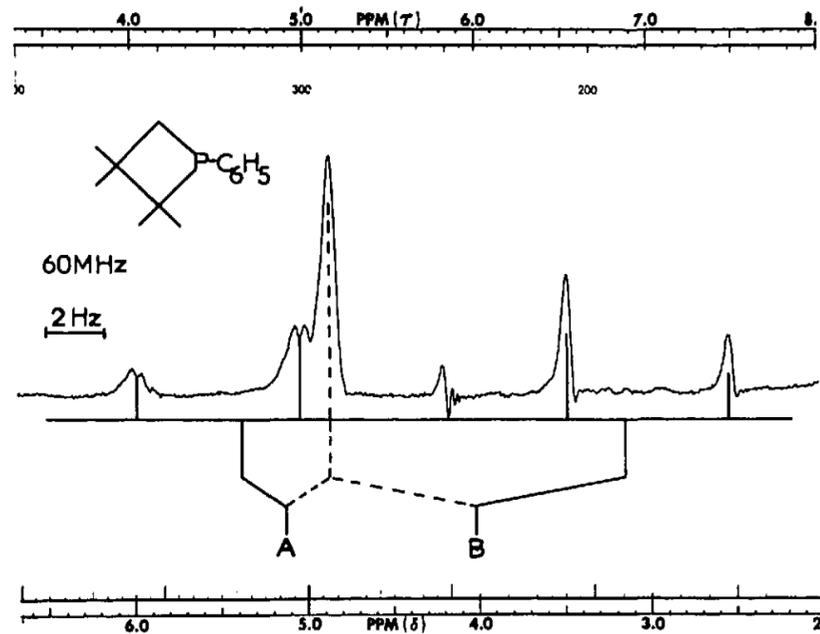


Figure 4

Spectre à 60 MHz des protons méthyléniques du Tetraméthyl-2,2,3,3 phényl-1 phosphétane.

10 Hz

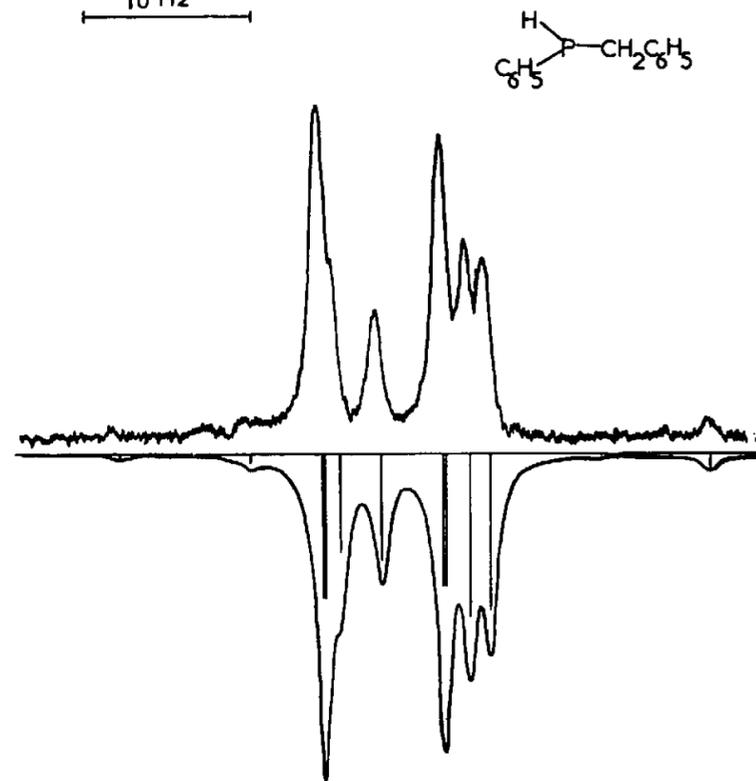


Figure 5

Comparaison du spectre calculé et expérimental des protons méthyléniques de la Benzylphénylphosphine.

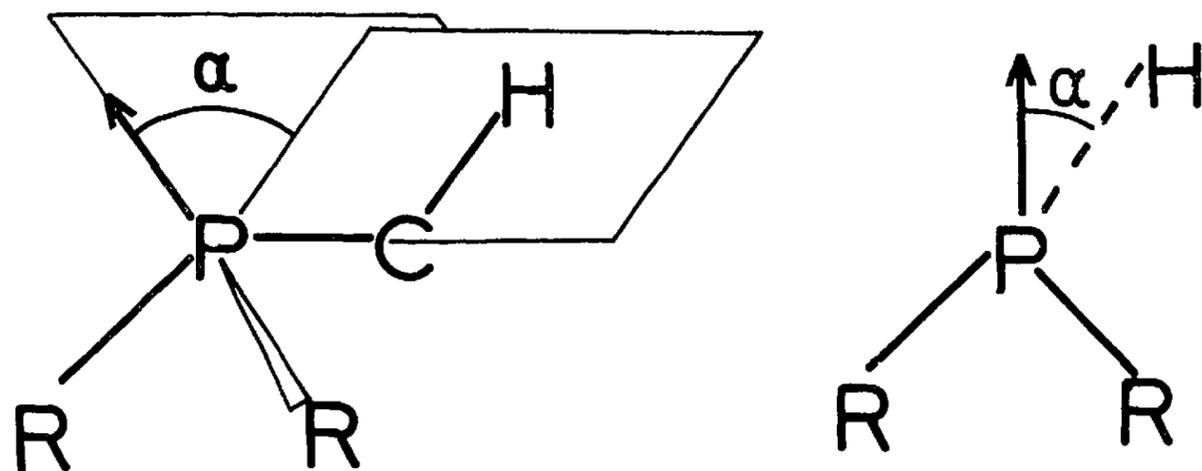


Figure 6

Représentation du paramètre  $\alpha$  dans l'espace et en projection de NEWMAN

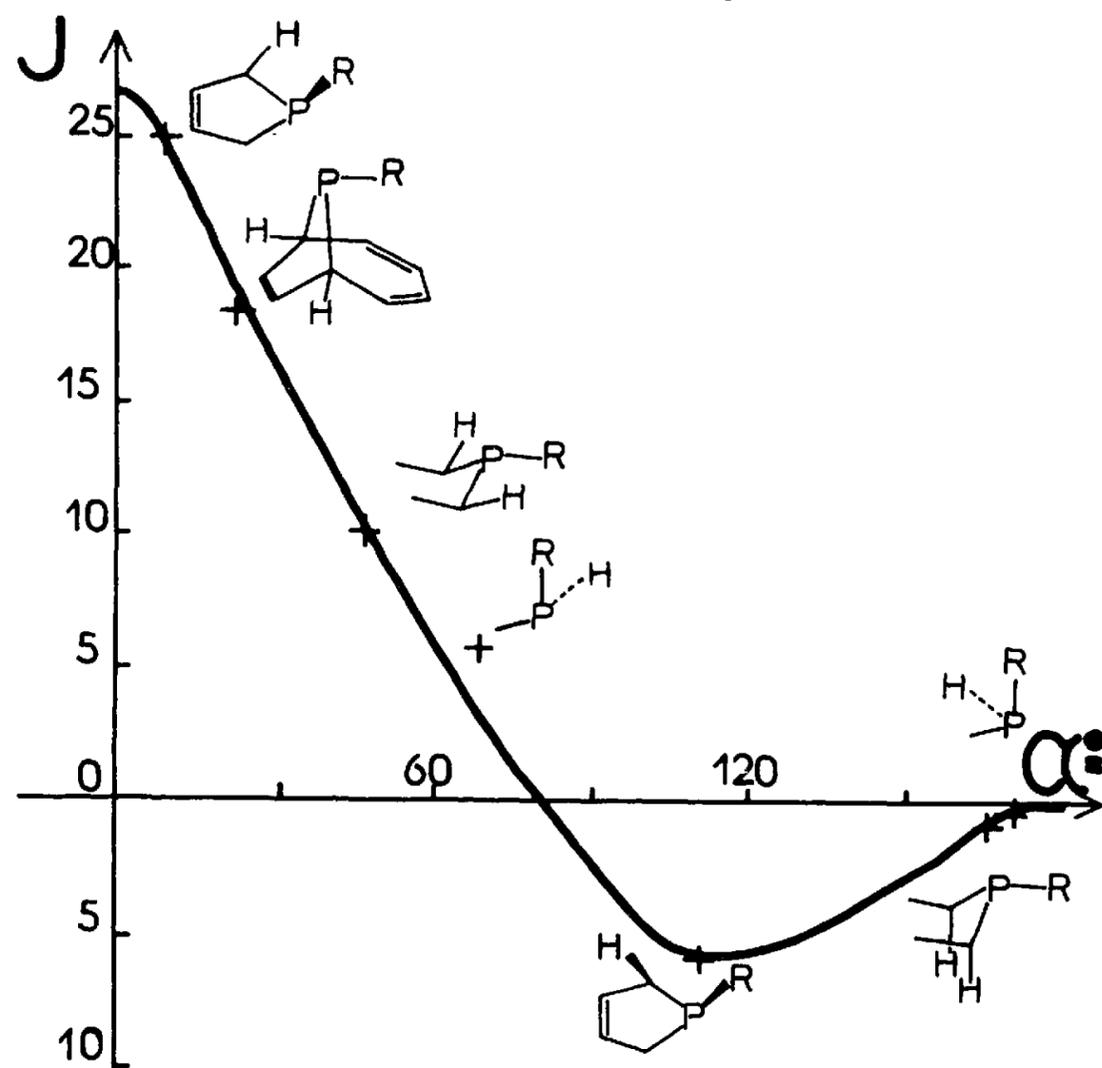


Figure 7

Courbe  ${}^2J_{P-C-H}$  en fonction de l'angle  $\alpha$ .

## CHAPITRE V

COUPLAGES  ${}^3J_{P-C-C-H}$ 

## 1 - GENERALITES

L'étude des couplages  ${}^2J_{PH}$  nous a amenés à préparer et à examiner en R.M.N. des composés cycliques possédant des couplages  ${}^3J_{P-C-C-H}$  dont les valeurs seront discutées dans ce chapitre. Les données sur la valeur des constantes de couplage  ${}^3J_{P-C-C-H}$  dans les phosphines sont extrêmement peu nombreuses. Cela se comprend aisément car la différence de déplacement chimique entre des protons situés en  $\alpha$  et en  $\beta$  d'un atome de phosphore est très faible, ce qui implique la nécessité de l'analyse d'un spectre qui n'est pas du premier ordre dans toute molécule contenant un fragment  $P-CH_2-CH_2$ .

On peut donner comme valeur de couplage celle de la triéthylphosphine :

${}^3J_{PH} = 13,7$  Hz [1], valeur qui a été ensuite légèrement modifiée et surtout dont le signe a été précisé :  ${}^3J_{PH} = +13,65$  Hz [2]. Dans l'éthylphénylphosphine [3], on trouve une valeur très voisine :  ${}^3J_{PH} = +13,1$  Hz. Ces deux signes ont été déterminés par comparaison avec le couplage vicinal  ${}^3J_{H-C-C-H}$  pris positif. Dans le cas de composés non saturés, les couplages de la trivinylphosphine ont été déterminés [4] et donnent :

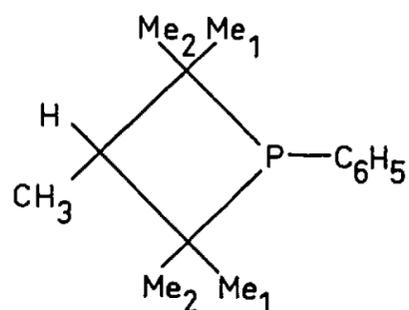
$${}^3J_{PH_{trans}} = 30,21 \text{ Hz}, \quad {}^3J_{PH_{cis}} = 13,62 \text{ Hz}$$

Ces valeurs ont été déterminées à  $\pm 0,04$  Hz. Tous ces couplages sont de même signe.

Dans le cas de composés cycliques, d'intéressantes données ont été fournies par le travail de CREMER et CHORVAT [5] sur les phosphétanes. Dans les isomères du pentaméthyl-2,2,3,4,4 phényl-1 phosphétane, on trouve les résultats consignés dans le tableau I.

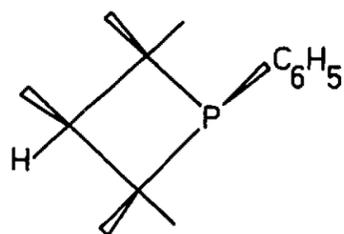
Tableau I  
Valeurs des constantes de couplage dans les isomères du  
Pentaméthyl-2,2,3,4,4 phényl-1 phosphétane

isomère a			isomère b	
$^3J_{PH}$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$^3J_{PH}$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	
Me <sub>1</sub>	19,5	19,5	1,32	1,32
Me <sub>2</sub>	6,5	6,0	1,10	1,10
H <sub>3</sub>	non observé	3,5	2,30	2,30

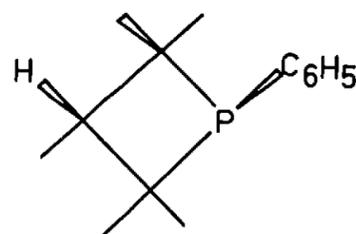


Pentaméthyl-2,2,3,4,4 phényl-1 phosphétane

En se basant sur l'équilibre qui peut être réalisé expérimentalement entre ces deux isomères, les auteurs suggèrent une attribution représentée par les deux dessins ci-dessous :



isomère a



isomère b

On peut encore citer les résultats obtenus sur les phosphacyclopentènes-3. Dans les deux isomères du diméthyl-1,2 phosphacyclopentène-3 [ 6 ], les couplages  $^3J_{PH}$  entre le phosphore et les hydrogènes des groupements méthyles donnent respectivement :  $^3J_{PH} = 18$  Hz et  $^3J_{PH} = 10$  Hz, sans qu'une attribution des isomères ait été faite. Les couplages entre le phosphore et les protons éthyléniques des phosphacyclopentènes sont particuliers car ils sont le résultat d'une valeur qui est à la fois  $^3J_{PH}$  et  $^4J_{PH}$ , l'un des chemins se faisant par l'intermédiaire d'une double liaison dont l'effet est généralement important dans la transmission des couplages. Les valeurs obtenues sont de 6,5 Hz dans le composé étudié par QUIN, et nous avons trouvé 48 Hz dans le Méthyl-3 phényl-1 phosphacyclopentène-3 valeur particulièrement élevée.

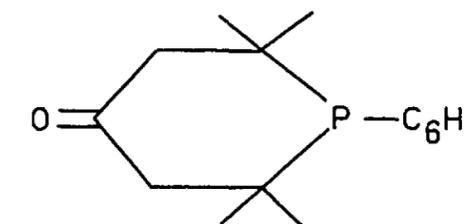
On voit donc que la dispersion des valeurs des couplages  $^3J_{P-C-C-H}$  est grande et ce, pour des composés qui portent des groupements semblables au niveau du phosphore :

-  $\text{CH}_2 \searrow$   
-  $\text{CH}_2 \nearrow$   $\text{P} - \text{C}_6\text{H}_5$  donc qu'il existe certainement une dépendance géométrique de la valeur des couplages  $^3J_{P-C-C-H}$ . Une relation, se traduisant par une courbe analogue à celle indiquée par KARPLUS pour les couplages  $^3J_{HH}$  a été proposée dans le cas des phosphonates [ 7 ]. La valeur du couplage dans les phosphonates s'exprime en fonction de l'angle dièdre  $\phi$  défini par les plans P - C - C et C - C - H, et présente un maximum pour  $\phi = 0$  et  $\phi = \pi$ , et un minimum au voisinage de  $\phi = \pi/2$ . Cependant, l'existence de l'influence de l'orientation des liaisons autour du phosphore tant pour les couplages  $^3J_{PH}$  au travers d'un fragment P-O-C-H que pour les couplages  $^2J_{PH}$  au travers d'un fragment P-C-H amène à penser que l'angle dièdre précédemment défini n'est peut-être pas le seul facteur dont dépend le couplage  $^3J_{PH}$  dans les phosphines, en conservant évidemment des substituants identiques au niveau du phosphore.

## 2 - ETUDE DE LA TETRAMETHYL-2,2,6,6 PHENYL-1 PHOSPHORINANONE-4

### a) Description du spectre

Tétraméthyl-2,2,6,6 phényl-1 phosphorinanone-4



Le spectre de R.M.N. du proton de la Tétraméthyl-2,2,6,6 phényl-1 phosphorinanone-4 (figure 1), dans le chloroforme deutérié et avec le T.M.S. comme référence interne, montre entre 7,8 et 7,2 ppm le signal non analysé des protons du groupe phényle. Les protons méthyléniques forment un système ABX (X noyau de phosphore) dont l'analyse donne :

$$\delta_A = 2,93 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = 2,28 \text{ ppm}$$

$$J_{AX} = 1,8 \text{ Hz}$$

$$J_{BX} = 5,2 \text{ Hz}$$

Les protons des groupements méthyles se présentent sous forme de deux doublets,  $Me_a$  et  $Me_b$  avec :

$$\begin{aligned} \delta_{Me_a} &= 1,32 \text{ ppm} & \delta_{Me_b} &= 0,92 \text{ ppm} \\ J_{PMe_a} &= 17,5 \text{ Hz} & J_{PMe_b} &= 11,7 \text{ Hz} \end{aligned}$$

b) Attribution des signaux

L'étude du chapitre précédent nous a amenés à considérer que la Phényl-1 phosphorinanone-4 existait soit sous forme chaise avec le substituant phényle en position équatoriale, soit sous forme bateau avec le substituant phényle en position équatoriale. L'examen des interactions qui existeraient dans la forme bateau amènent à penser que l'on a une forme chaise. Nous admettrons qu'il en est de même dans le cas du dérivé tétraméthylé étudié, avec cependant une déformation en raison des interactions 1,3 diaxiales entre les méthyles. Une étude aux rayons X, faite sur la Dibromo-2,6 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone [ 8 ], montre que ce composé existe sous la forme d'une chaise déformée, en raison de l'écartement des méthyles axiaux. Dans le cas d'un dérivé phosphoré, cette interaction est diminuée en raison de l'allongement de liaison (0,33 Å environ) par passage de C-C à C-P. Sans pouvoir chiffrer la déformation du cycle par rapport à une forme chaise telle qu'elle se présente sur les modèles de DREIDING, nous considérerons qu'elle en est voisine, et qu'en particulier, les qualificatifs axial et équatorial sont justifiés.

L'attribution de la position des substituants sera faite en se basant sur les effets de solvant, et l'existence de couplage à longue distance. Les différences de déplacement chimique qui existent, par passage du chloroforme au benzène dans les cyclohexanones ont fait l'objet de nombreuses études [ 9 ], [ 10 ], [ 11 ], [ 12 ]. De ces études, on conclut que le signal des protons en  $\alpha$  du groupement carbonyle, repéré à partir du T.M.S. pris comme référence interne, subit un déplacement vers les champs forts pour les protons axiaux, et est peu changé pour les protons équatoriaux, par passage du chloroforme au benzène. Les déplacements chimiques, pour une solution de 100 mg de Tétraméthyl-2,2,6,6 phényl-1 phosphorinanone-4 dans 400  $\mu$ l de solvant ont les valeurs indiquées dans le tableau II.

Tableau II

Variation des déplacements chimiques par passage du chloroforme au benzène

solvant	$\delta_{H_A}$ (ppm)	$\delta_{H_B}$ (ppm)	$\delta_{Me_a}$ (ppm)	$\delta_{Me_b}$ (ppm)
$CDCl_3$	2,93	2,18	1,32	0,92
$C_6D_6$	2,64	2,03	1,25	0,76
$CDCl_3 - C_6D_6$	+ 0,29	+ 0,15	+ 0,07	+ 0,16

L'effet de solvant constaté amène donc à attribuer le signal à champ faible ( $H_A$ ) aux protons axiaux, et le signal à champ fort ( $H_B$ ) aux protons équatoriaux.

L'attribution des méthyles est basée sur l'examen des couplages à longue distance. Le spectre montre que les signaux des méthyles  $Me_a$  et  $Me_b$  sont de hauteur et de largeur à mi-hauteur ( $\Delta$ ) inégale. On trouve respectivement :

$$\Delta_{Me_a} = 1,5 \text{ Hz} \quad \Delta_{Me_b} = 1 \text{ Hz}$$

Par irradiation des protons méthyléniques à champ faible ( $H_A$ ) le signal du méthyle  $Me_a$  s'affine. La différence de largeur à mi-hauteur est donc due à des couplages à longue distance, or ceux-ci existent essentiellement entre méthyle axial et proton axial [ 13 ], [ 14 ]. Le méthyle  $Me_a$  ( $\delta_{Me_a} CDCl_3 = 1,32$  ppm) est donc axial, le méthyle  $Me_b$  ( $\delta_{Me_b} CDCl_3 = 0,92$  ppm) est donc équatorial. La différence de couplage à longue distance entre méthyle axial et méthyle équatorial est diminuée ici à cause des interactions 1-3 diaxiales entre les méthyles, qui déforment le cycle. L'attribution faite est confirmée par l'effet de solvant. En effet, les règles empiriques établies amènent à conclure que, par passage du chloroforme au benzène, le déplacement vers les champs forts est plus sensible pour le méthyle équatorial, ce qui est le cas pour le composé étudié ici.

L'ensemble de cette discussion permet donc de donner les valeurs résumées dans le tableau III ci-dessous :

Tableau III

Valeur des couplages et attribution des protons dans la Tétraméthyl-2,2,6,6 phényl-1 phosphorinanone-4

Protons	$\delta_{H_A}$ (axial)	$\delta_{H_B}$ (équatorial)	$\delta_{Me_a}$ (axial)	$\delta_{Me_b}$ (équatorial)
$\delta$ (ppm) dans $CDCl_3$	2,93	2,18	1,32	0,92
J (Hz) couplage avec le phosphore	1,8	5,2	17,5	11,7

### 3 - DISCUSSION : RELATION ENTRE VALEUR DES COUPLAGES ET DISPOSITION GEOMETRIQUE DES ATOMES

L'ensemble des résultats obtenus sur une seule molécule, donc pour un état donné de la nature des liaisons au niveau du phosphore, montre clairement l'influence d'un facteur géométrique sur la valeur du couplage  $^3J_{PH}$ , ce qui était évident a priori. On peut caractériser la position relative des atomes de phosphore et d'hydrogène couplés par l'angle

dièdre défini par les plans P-C-C et H-C-C (figure 2), comme cela a été fait dans le cas des phosphonates [7], caractérisation qui ne tient pas compte de l'orientation des liaisons autour du phosphore. Il faut donc examiner la valeur de l'angle dièdre associé à chacun des protons du cycle. Pour cela, on ne tiendra pas compte de la déformation de la molécule, qui sera donc considérée comme ayant une forme chaise parfaite. Les méthyles en libre rotation seront supposés avec trois positions d'équilibre correspondant aux positions décalées habituelles.

L'angle dièdre  $\phi_i$  associé à chacun des protons 1, 2 ... i, .. 8, numérotés comme cela est indiqué sur la figure 3 est :

$$\phi_1 = \phi_3 = \phi_5 = \phi_6 = \phi_8 = \pi/3$$

$$\phi_2 = \phi_4 = \phi_7 = \pi$$

Si donc on admet une loi où  ${}^3J_{PH}$  est une fonction du seul angle dièdre  $\phi$ ,  $J = f(\phi)$ , on devrait avoir en désignant par  $Me_a$  le méthyle axial et par  $Me_b$  le méthyle équatorial :

$${}^3J_{PMe_a} = \frac{2f(\pi/3) + f(\pi)}{2}$$

$${}^3J_{PMe_b} = \frac{2f(\pi/3) + f(\pi)}{3}$$

soit  ${}^3J_{PMe_a} = {}^3J_{PMe_b}$ , ce que contredit l'expérience puisque les deux couplages obtenus sont respectivement :

$${}^3J_{PMe_a} = 17,5 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad {}^3J_{PMe_b} = 11,7 \text{ Hz}$$

L'angle dièdre  $\phi$  ne suffit donc pas à caractériser le couplage  ${}^3J_{PH}$  pour une phosphine donnée.

Les protons 1 et 3 ainsi que 2 et 4 se correspondent dans une opération de symétrie locale par rapport au plan défini par l'atome de phosphore, le carbone 2 et le carbone porteur du méthyle axial. C'est-à-dire que les protons 1 et 3 d'une part, et 2 et 4 d'autre part, correspondent au même angle dièdre  $\phi$  et ont même disposition par rapport à la direction définie comme celle du doublet libre du phosphore. On peut donc, en considérant, comme cela a été montré dans le cas des couplages  ${}^2J_{PH}$  que la direction du doublet permet de définir l'influence de la disposition des liaisons autour du phosphore, écrire que :

$${}^3J_{PH_1} = {}^3J_{PH_3} \quad \text{et que} \quad {}^3J_{PH_2} = {}^3J_{PH_4}$$

La valeur absolue de  ${}^3J_{PH_1}$  et  ${}^3J_{PH_2}$  étant connue par analyse du spectre :

${}^3J_{PH_1} = 1,8 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J_{PH_2} = 5,2 \text{ Hz}$  ainsi que celle de  ${}^3J_{PMe_e}$  ( ${}^3J_{PMe_e} = 11,7 \text{ Hz}$ ) de la relation

$${}^3J_{PMe_e} = \frac{{}^3J_{PH_3} + {}^3J_{PH_4} + {}^3J_{PH_5}}{3}$$

on tire quatre valeurs absolues possibles de  ${}^3J_{PH_5}$ , suivant les signes relatifs de  ${}^3J_{PH_1}$ ,

${}^3J_{PH_2}$  et  ${}^3J_{PM}$ . Ces valeurs sont respectivement :

$$28,1 \text{ Hz}, 31,7 \text{ Hz}, 38,5 \text{ Hz} \text{ et } 42,1 \text{ Hz}$$

et sont relatives à un même angle dièdre  $\pi/3$  pour lequel on connaît déjà la valeur  ${}^3J_{PH} = 1,8 \text{ Hz}$ . On voit donc que pour un même angle dièdre, il peut y avoir une grande dispersion des valeurs du couplage.

Cette étude, qui nécessiterait des résultats plus nombreux et sur des composés de forme mieux connue, montre que l'angle dièdre  $\phi$  défini par les plans P-C-C et C-C-H qui caractérise la position des atomes de phosphore et d'hydrogène séparés par trois liaisons ne suffit pas à définir la valeur de la constante de couplage  ${}^3J_{PH}$  qui existe entre eux, pour un état donné des liaisons au niveau du phosphore. Il faut adjoindre une dépendance géométrique caractérisant la disposition des liaisons au niveau de l'atome de phosphore.

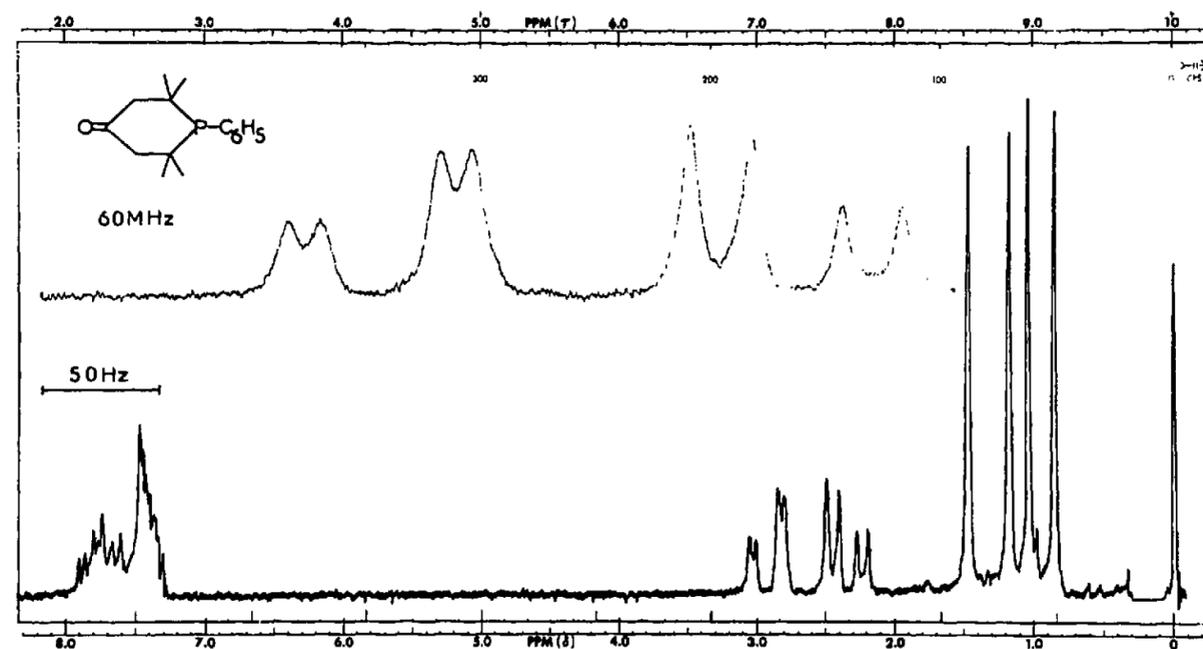


Figure 1

Spectre de R.M.N. à 100 MHz de la Tétraméthyl-2,2,6,6 phényl-1 phosphorinane-4

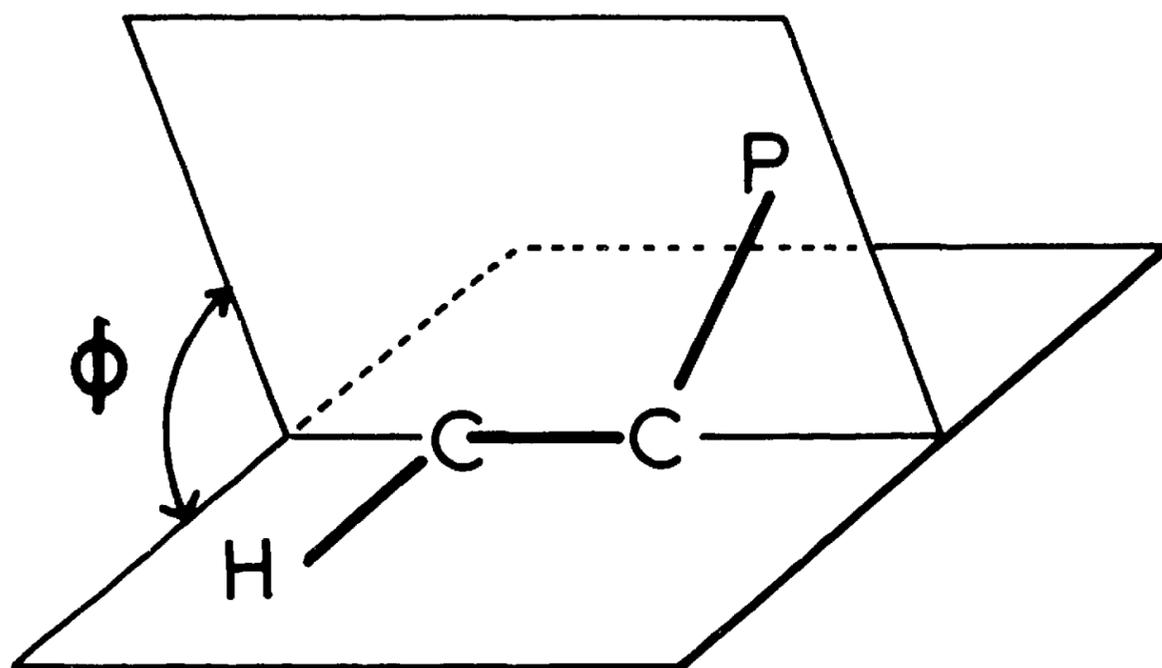


Figure 2

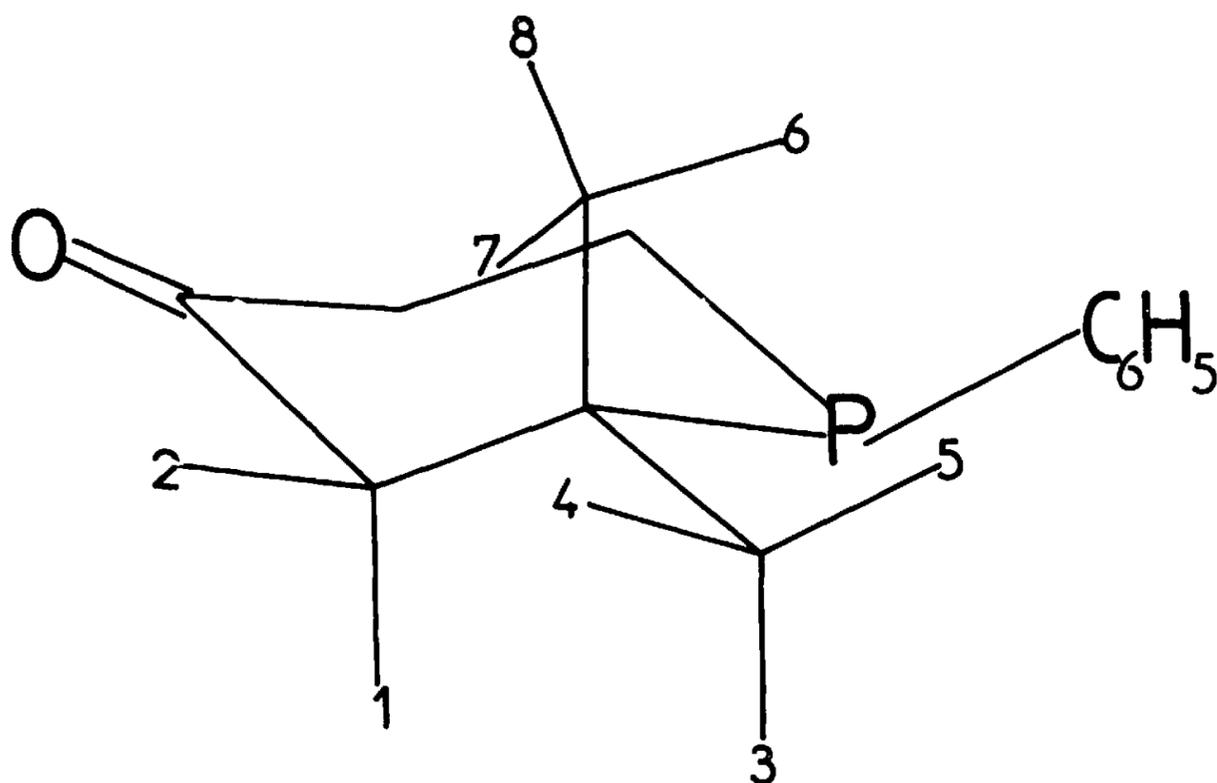
Représentation de l'angle dièdre  $\phi$ 

Figure 3

Désignation et représentation des protons  
dans les positions d'équilibre

## CONCLUSION

L'ensemble de ce travail, qui a porté sur l'analyse par résonance magnétique nucléaire d'un certain nombre de dérivés organo-phosphorés tricoordinés, a amené à préciser quelques résultats concernant les facteurs dont dépend la valeur des constantes de couplage phosphore-proton et la stéréochimie de ces dérivés.

Pour les temps d'observation de la R.M.N., la disposition des liaisons au niveau du phosphore dans l'ensemble des composés étudiés (dioxaphospholanes-1,3,2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 phosphacyclopentènes-3, phosphorinanes-4) qui portent des substituants variés au niveau du phosphore, est pyramidale et fixe, ce qui était prévisible compte tenu des résultats antérieurement connus. Mais ce résultat s'applique également aux phosphines secondaires au sujet desquelles aucune donnée n'existait concernant leur fréquence d'inversion. Notons que ce résultat s'étend également aux phosphines primaires [1]. L'étude des dioxaphospholanes portant un atome de chlore au niveau du phosphore montre cependant un comportement particulier de ces composés, car l'atome de chlore peut s'échanger d'une molécule à une autre à une fréquence inférieure aux fréquences d'observation de la R.M.N. Il s'agit d'un processus d'échange chimique, analogue à l'inversion de l'ammoniac du point de vue stéréochimique, mais différent dans son mécanisme.

L'étude des constantes de couplage a surtout été envisagée sous l'angle de leur dépendance à l'égard des facteurs géométriques. Dans le cas des couplages  $^3J_{P-O-C-H}$  et  $^3J_{P-C-C-H}$ , l'angle dièdre du type Karplus, défini par les plans des atomes P, C, C et O, C, H dans le premier cas et par les plans des atomes P, C, C et H, C, C dans le second cas, ne suffit pas à caractériser la dépendance spatiale de la constante de couplage phosphore-proton pour un type donné de substituants au niveau du phosphore. L'influence de la disposition des liaisons autour du phosphore a été mise en évidence, mais son rôle n'a pu être précisé quantitativement en raison du trop petit nombre de composés de structure connue utilisables pour cette étude. La comparaison des couplages  $^3J_{PH}$  au travers de fragments P-O-C-H de même disposition géométrique, pour des atomes de phosphore portant les mêmes substituants et le comportement particulier des composés qui portent au niveau du phosphore une liaison phosphore-azote suggèrent le rôle de l'orientation du doublet libre du phosphore sur la valeur des constantes de couplage.

Dans le cas des couplages  $^2J_{P-C-H}$ , l'ensemble des résultats obtenus peut être traduit par une courbe  $J = f(\alpha)$  qui montre l'influence de la direction du doublet libre du phosphore, définie comme celle de l'axe ternaire des liaisons issues du phosphore, sur la

valeur de la constante  ${}^2J_{P-C-H}$ . Cette valeur est maximum quand l'orbitale du doublet et la liaison C-H sont parallèles et minimum lorsque ces deux directions font un angle voisin de  $110^\circ$ .

On voit donc qu'à la suite de ces résultats, l'étude de l'influence de la nature des substituants au niveau du phosphore sur la valeur des couplages  $J_{PH}$  devra prendre en considération les facteurs géométriques. En particulier, toute étude de ce type devra, soit connaître la part de l'influence du facteur spatial, soit utiliser, pour les comparaisons, des molécules où les liaisons qui joignent phosphore et hydrogène ont des dispositions analogues.

Pour une disposition donnée des atomes P, O, C et H, la constante de couplage  ${}^3J_{P-O-C-H}$  demeure remarquablement constante pour les divers substituants utilisés au niveau du phosphore, avec cependant une exception pour les composés comportant une liaison phosphore-azote.

Ce travail permet d'envisager quelques prolongements théoriques et expérimentaux :

- Le rôle supposé du doublet libre du phosphore devra recevoir une explication théorique. Cependant, le calcul des constantes de couplage phosphore-proton risque d'être complexe en raison du nombre d'orbitales à faire intervenir. On peut alors penser commencer une telle étude par celle du calcul de constantes  ${}^2J_{15NH}$  qui montrent du point de vue expérimental, une dépendance spatiale avec l'orientation du doublet libre de l'azote [ 2 ].

- Le comportement particulier des dérivés phosphoazotés pourra peut-être par des études plus nombreuses, faisant notamment varier le caractère donneur ou accepteur des substituants liés à l'azote, apporter quelques données supplémentaires sur la nature de la liaison P - N dont le comportement est souvent inexplicable.

- Les règles énoncées sur la variation des couplages avec le caractère des liaisons au niveau du phosphore et du carbone [ 3 ] pourra être vérifiée par la construction de courbes  ${}^2J_{PH} = f(\alpha)$  en prenant au niveau du phosphore d'autres substituants que le substituant phényle utilisé dans ce travail.

- Ces courbes établies permettront, comme cela a été fait dans ce travail, dans le cas où le phosphore porte un noyau phényle, de résoudre certains problèmes stéréochimiques. Ainsi, pourront être effectuées l'attribution d'isomères dans des composés cycliques qui ne diffèrent que par la disposition d'un proton par rapport au substituant extracyclique porté par le phosphore, comme cela se trouve pour des phosphétanes [ 4 ], des phospholènes [ 5 ], [ 6 ] ou des phosphorinols [ 7 ]. Ces courbes pourront également être utilisées à l'identification de protons dans des composés cycliques.

- La connaissance de la loi de variation du couplage  ${}^2J_{PH}$  par rotation autour de la liaison phosphore-carbone permettra d'accéder à la valeur de barrière de rotation dans des phosphines en faisant l'étude de la constante de couplage en fonction de la température.

## CHAPITRE VI

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### PREPARATION DES COMPOSES ETUDIES

Ce travail ne comporte pas de véritable recherche du point de vue synthèse. Nombre de composés que nous avons étudiés en R.M.N. avaient déjà fait l'objet de préparation ; elles ont été reprises avec parfois de légères modifications expérimentales. Certains composés sont cependant nouveaux. Nous allons passer en revue l'ensemble des composés étudiés dans ce travail, en indiquant la ou les références décrivant leur préparation pour les dérivés déjà connus. Pour les composés nouveaux, le mode opératoire de préparation est décrit. Pour tous les composés la description du spectre de R.M.N. est donnée. Sauf indication contraire, les déplacements chimiques sont évalués à partir du T.M.S. pris comme référence interne. Les composés étudiés sont classés en deux familles :

- Les produits non phosphorés qui ont servi de modèle dans l'analyse des spectres de R.M.N.

- Les dérivés phosphorés de cette étude.

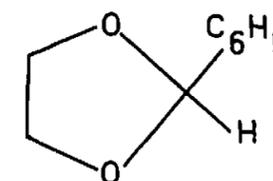
Dans chacune de ces deux familles un classement est établi en fonction de la taille du cycle.

#### A) DERIVES NON PHOSPHORES

##### 1 - CYCLES A 5 CHAINONS

###### 1. Dioxolanne 1-3

Phényl-2 dioxolanne 1,3



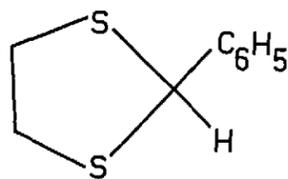
Phényl-2 dioxolanne 1,3

On utilise la méthode habituelle de préparation des dioxolannes [ 1 ]. 10 g de benzaldéhyde (0,094 mole) et 5,8 g d'éthylène glycol (0,094 mole) additionnés d'acide sulfurique normal (2 mm<sup>3</sup>), servant de catalyseur sont portés à 90°C pendant 10 heures. Le mélange réactionnel est extrait à l'éther, lavé par une solution de carbonate de potassium saturée et par une solution de chlorure de sodium saturée, puis filtré sur carbonate de potassium. Après distillation moléculaire on obtient alors 8,5 g de Phényl-2 dioxolanne-1,3.

Le spectre de R.M.N. dans CCl<sub>4</sub> donne un groupe de raies (cinq protons) attribuées au groupe phényle entre 7,1 et 7,6 ppm, un pic (un proton) à 5,66 ppm et centré à 3,84 ppm le système AA'BB' dû aux protons portés par les carbones 4 et 5.

## 2. Dithiolanne 1-3

## Phényl-2 dithiolanne-1,3



Phényl-2 dithiolanne-1,3

On utilise la méthode habituelle de préparation des dithiolannes ([ 1 ], p. 334). 9,4 g d'éthanedithiol (0,1 mole) et 10,6 g d'aldéhyde benzoïque (0,1 mole) additionnés d'acide sulfurique normal (2 mm<sup>3</sup>) servant de catalyseur sont portés à 90°C pendant 24 heures. Le mélange réactionnel, extrait à l'éther, est lavé par une solution de carbonate de potassium et une solution de chlorure de sodium saturées, puis filtré sur carbonate de potassium. Après distillation moléculaire on obtient 10 g de Phényl-2 dithiolanne-1,3.

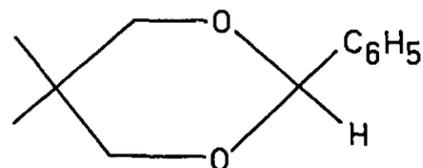
Le spectre de R.M.N. dans CCl<sub>4</sub> donne un groupe de raies (cinq protons), attribuées au groupe phényle entre 7,1 et 7,7 ppm, un pic (un proton) à 5,55 ppm et, centré à 3,25 ppm le système AA'BB' dû aux protons portés par les carbones 4 et 5.

Analyse : C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub> Calc. : C 59,28 H 5,53 S 35,17  
Tr. : 59,09 5,45 35,19

## 2 - CYCLES A 6 CHAINONS

## 1. Dioxanes -1,3

## Diméthyl-5,5 phényl-2 dioxane-1,3



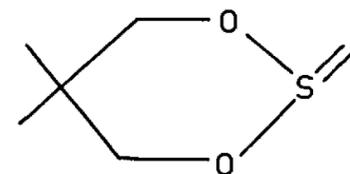
Diméthyl-5,5 phényl-2 dioxane-1,3

Ce dérivé a été préparé suivant une méthode déjà décrite [ 2 ]. Le spectre de R.M.N., en solution dans CCl<sub>4</sub>, donne entre 6,9 et 7,4 ppm le signal des protons du noyau phényle, à 5,06 ppm le signal du proton porté par le carbone 2, centré à 3,38 ppm, le signal AA'BB' des protons portés par les carbones 4 et 6, à 1,08 ppm un signal méthyle légèrement élargi (existence de couplages à longue distance et à 0,54 ppm l'autre signal méthyle).

Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Calc. % : C 74,97 H 8,39  
Tr. : 74,74 8,32

## 2. Dioxathiane-1,3

## Diméthyl-5,5 dioxathiane-1,3



° Figure E.4 1

Diméthyl-5,5 dioxathiane-1,3

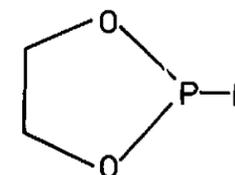
Ce dérivé a été préparé par la méthode décrite dans Organic Syntheses [ 3 ]. Le spectre de R.M.N. en solution dans CCl<sub>4</sub> montre un signal (deux protons) centré à 4,56 ppm (doublet large en première approximation), un doublet de triplet (deux protons) centré à 3,33 ppm, à 1,30 ppm un signal méthyle légèrement élargie (existence de couplages à longue distance) et à 0,86 ppm l'autre signal méthyle.

Analyse : C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S Calc. % : C 39,98 H 6,71 S 21,35  
Tr. : 40,01 6,71 21,26

## B) DERIVES PHOSPHORÉS

## 1 - CYCLES A 5 CHAINONS

## 1. Dioxaphospholanes-1,3,2



Dioxaphospholane-1,3,2

Ce sont des composés dont la structure est représentée ci-dessus et qui possèdent au niveau du phosphore divers substituants R. La préparation utilisée pour les composés

déjà décrits est indiquée par la première référence qui suit le nom du produit.

#### Fluoro-2 dioxaphospholane-1,3,2 [ 4 ]

Le spectre de R.M.N. dans le benzène deutérié donne un signal complexe (AA'BB'KX) dû aux protons portés par les carbones 4 et 5 entre 4,2 et 3,4 ppm.

Analyse :  $C_2H_4O_2PF$  Calc. % : C 21,83 H 3,66  
Tr. : 21,86 3,61

#### Chloro-2 dioxaphospholane-1,3,2 [ 5 ]

Le spectre de R.M.N. en solution dans  $CCl_4$  donne un signal complexe dû aux protons portés par les carbones 4 et 5 entre 4,6 et 3,9 ppm.

Analyse :  $C_2H_4O_2PCl$  Calc. % : C 18,99 H 3,19 P 24,49 Cl 28,15  
Tr. : 18,93 3,25 24,21 28,80

#### Méthoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 [ 6 ]

Le spectre de R.M.N. en solution dans  $CCl_4$  donne entre 4,7 et 3,8 ppm un signal complexe dû aux protons portés par les carbones 4 et 5 et, centré à 3,43 ppm le signal des protons du groupement méthoxy ( $J_{P-O-CH_3} = 11$  Hz)

#### Phénoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2

Le produit utilisé est un produit commercial Aldrich : le Phénylèthylenephosphite. Il a été simplement redistillé. Le spectre de R.M.N. en solution dans la pyridine donne le signal des protons du groupe phényle entre 6,9 et 7,7 ppm et le signal des protons portés par les carbones 4 et 5 entre 4,3 et 3,6 ppm.

#### Acétoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 [ 7 ]

Ce composé nous a été fourni par Monsieur R. WOLF de la Faculté des Sciences de Toulouse. Le spectre de R.M.N., en solution dans  $CCl_4$ , montre le signal porté par les carbones 4 et 5 entre 3,9 et 4,4 ppm et le signal des protons du groupe méthyle sous forme d'un doublet ( $J_{P-O-C(=O)-CH_3} = 2$  Hz) centré à 2,53 ppm.

#### Benzoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2 [ 8 ]

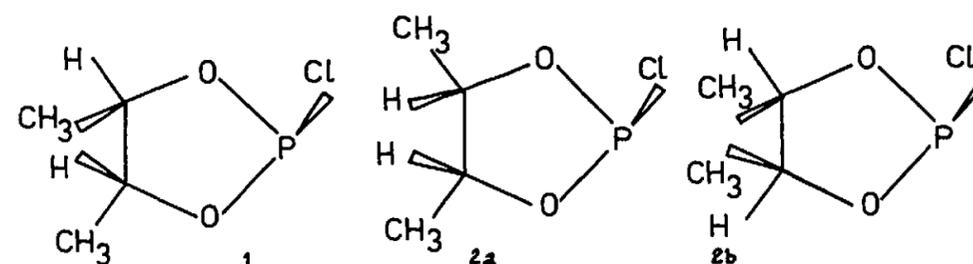
Ce composé nous a été fourni par Monsieur R. WOLF de la Faculté des Sciences de Toulouse. Le spectre de R.M.N., en solution dans  $CCl_4$ , montre le signal des protons du noyau phényle entre 8,2 et 7,2 ppm et le signal des protons portés par les carbones 4 et 5 entre 4,5 ppm et 3,7 ppm.

#### Diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 [ 9 ]

Le spectre de R.M.N. en solution dans  $CCl_4$  montre le système des raies dues aux protons portés par les carbones 4 et 5 entre 3,5 et 4,2 ppm et un doublet dû aux méthyles portés par l'atome d'azote ( $J_{P-N-CH_3} = 8$  Hz).

#### Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholanes-1,3,2

Ces dérivés ont été préparés suivant une méthode analogue à celle décrite par LUCAS [ 5 ] mais les auteurs de cet article ne s'étaient intéressés qu'au produit obtenu à partir du butanediol méso, sans signaler l'existence de deux composés en équilibre.



#### Chloro-2 diméthyl-4,5 dioxaphospholanes-1,3,2

Le dérivé non symétrique 1 peut être préparé seul en partant du butanediol racémique ( $Eb_{17} = 87^\circ C$ ). Le mélange des produits qui possèdent un plan de symétrie (2a et 2b) peut être préparé à partir du butanediol méso ( $Eb_{17} = 90^\circ C$ ).

En partant du butanediol brut (mélange du racémique d, l et du méso), on obtient le mélange des composés 1, 2a et 2b dont la séparation peut être effectuée par distillation à la bande tournante. On obtient en tête le composé 1 ( $Eb_{31} = 74^\circ C$ ) et ensuite le mélange de 2a et 2b ( $Eb_{31} = 84^\circ C$ ) non séparables. Le rapport des quantités de 2a et 2b dans le mélange peut être évalué par intégration en R.M.N. du signal des méthyles. On obtient un rapport de 1/12 (2a prépondérant) à la température de  $30^\circ C$ .

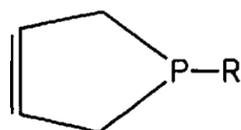
Le spectre de 1 dans le benzène donne deux signaux correspondant chacun à l'un des protons portés par les carbones 4 et 5, entre 3,9 et 4,3 ppm pour l'un et entre 3,2 et 3,6 ppm pour l'autre. L'un des méthyles donne un doublet ( $J_{H-CH_3} = 6$  Hz) centré à 1,15 ppm et l'autre un doublet de doublet ( $J_{H-CH_3} = 6$  Hz,  $J_{P-CH_3} = 0,8$  Hz) centré à 0,98 ppm.

Le spectre du mélange de 2a et 2b en solution dans  $CCl_4$ , montre deux signaux méthyles centrés l'un à 1,23 ppm, l'autre à 1,45 ppm. Le rapport d'intensité de ces deux signaux est égal à 1/12 à  $30^\circ C$  (le signal à 1,23 ppm étant le plus abondant). Le signal dû aux protons du cycle de l'isomère le plus abondant est situé entre 4,5 et 5 ppm.

Analyse :  $C_4H_8O_2PCl$  Calc. % : C 31,09 H 5,22 P 20,08 Cl 22,95  
Tr. : 31,61 5,36 19,73 23,19

Chloro-2 dithiophospholane-1,3,2 [ 10 ]

## 2. Phosphacyclopentènes-3



Phosphacyclopentène-3

Ce sont des composés dont la structure est représentée ci-dessus qui, dans les exemples étudiés portent tous un noyau phényle au niveau du phosphore.

Diméthyl-3,4 phényl-1 phosphacyclopentène-3 [ 11 ], [ 12 ]

Le composé obtenu a été identifié par son spectre de R.M.N. (l'intégration des différents signaux est en accord avec la formule proposée) et par son spectre I.R., analogue à celui publié par D. MATHEWES, en particulier l'absence de bande P = O [ 13 ] (intense et située entre  $1.200\text{ cm}^{-1}$  et  $1.300\text{ cm}^{-1}$ ) permet d'affirmer que nous ne sommes pas en présence du composé oxydé au niveau du phosphore ce que ne permet pas de prévoir la R.M.N.

Le spectre de R.M.N. du Phényl-1 diméthyl-3,4 phosphocyclopentène-3 dans le chloroforme deutérié montre entre 7,1 et 7,6 ppm le signal dû aux protons du groupement phényle, entre 3,2 et 2,1 ppm les signaux des protons portés par les carbones 2 et 5 (système AA'BB'K<sub>3</sub>K'<sub>3</sub>X et à 1,65 ppm un pic non simple dû aux protons des méthyles.

Diméthyl-3,4 oxo-1 phényl-1 phosphacyclopentène [ 12 ]

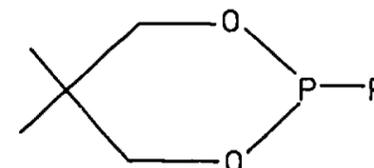
En fin de distillation du produit précédent, on obtient le Phényl-1 oxo-1 diméthyl-3,4 phosphacyclopentène-3. Le spectre de R.M.N. dans le chloroforme deutérié montre entre 7,3 et 7,9 ppm le signal dû aux protons du groupe phényle, entre 3,1 et 2,5 ppm le signal des protons portés par les carbones 2 et 5 et à 1,8 ppm un pic non simple dû aux protons des méthyles.

Méthyl-3 phényl-1 phosphacyclopentène-3 [ 11 ] [ 12 ]

Le spectre de R.M.N. en liquide pur montre entre 7,4 et 6,7 ppm le signal dû aux protons du groupe phényle, centré à 5,35 ppm un doublet (écart 42 Hz) possédant une structure fine, qui correspond aux protons éthyléniques, entre 2,5 et 1 ppm un système complexe qui correspond au signal des protons portés par les carbones 2 et 5 et aux protons du groupe méthyle.

## 2 - CYCLES A 6 CHAINONS

## 1. Dioxaphosphorinanes-1,3,2



Diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2

Ce sont des composés dont la structure est représentée ci-dessus et qui possèdent au niveau du phosphore divers substituants. Dans tous les dioxaphosphorinanes étudiés, le carbone 5 porte en outre deux méthyles, ce qui permet d'une part l'attribution des protons du cycle et d'autre part une simplification des spectres.

Méthoxy-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2

Ce composé a été préparé en transposant la méthode décrite dans [ 14 ]. Dans un ballon muni d'une petite colonne à distiller, on mélange à froid 10,4 g (0,1 mole) de diméthyl-2,2 propanediol-1,3 et 12,4 g (0,1 mole) de triméthylphosphite. Le mélange est porté à 40°C, et on distille l'alcool méthylique qui se forme. La réaction est poursuivie pendant 12 heures. Le mélange réactionnel recueilli est distillé à la bande tournante et donne 9,5 g de Méthoxy-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2 (Eb<sub>25</sub> = 81°C, 82°C).

Le spectre de R.M.N. en liquide pur montre un doublet large à 4,08 ppm (protons axiaux), un doublet à 3,52 ppm (protons du groupe Méthoxy  $J_{\text{P-O-CH}_3} = 12,5\text{ Hz}$ ), un triplet de triplet à 3,23 ppm (protons équatoriaux) et deux pics méthyles l'un à 1,23 ppm (méthyle axial) élargi par des couplages à longue distance et l'autre à 0,73 ppm (méthyle équatorial).

Analyse	: C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> P	Calc. %	: C 43,90	H 7,98	P 18,88
		Tr.	: 43,81	8,22	18,52

Phénoxy-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2

On a utilisé un produit Aldrich redistillé (Diméthyl-2,2 triméthylène-phénylphosphite).

Fluoro-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2

Nous avons transposé la méthode décrite dans [ 4 ] pour le Fluoro-2 dioxaphospholane-1,3,2. Dans un ballon parcouru par un courant d'azote sec, muni d'un agitateur magnétique, d'une ampoule à addition de solide et d'un réfrigérant, on introduit, par l'intermédiaire d'une ampoule à brome 5 g de Chloro-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2. Puis, la température du ballon étant maintenue à 70°C, on ajoute par l'ampoule à solide 2 g de SbF<sub>3</sub>; l'addition se fait pendant 1 h 30. Après l'addition de SbF<sub>3</sub>, le ballon est maintenu

30 minutes à 70°C. Le produit obtenu, de couleur brune, est distillé moléculairement deux fois et donne un liquide incolore.

Le spectre de R.M.N. en liquide pur montre un doublet large à 3,96 ppm (protons axiaux), un triplet de triplet à 3,26 ppm (protons équatoriaux), deux pics méthyles, l'un à 1,20 (méthyle axial), l'autre à 0,73 ppm (méthyle équatorial).

Analyse :  $C_5H_{10}O_2PF$  Calc. % : C 39,48 H 6,63 P 20,36  
Tr. : 39,61 6,60 20,14

#### Chloro-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2 [ 5 ]

Le spectre de R.M.N. en liquide pur présente un doublet de doublet à 4,23 ppm (protons axiaux), un triplet de triplet à 3,49 ppm (protons équatoriaux), les deux pics méthyles, l'un à 1,21 ppm (méthyle axial) et l'autre à 0,80 (méthyle équatorial). La pureté de l'échantillon utilisé a été vérifiée au spectrographe de masse où l'on obtient les pics moléculaires 168 et 170 correspondant aux isotopes  $^{35}Cl$  et  $^{37}Cl$ .

Analyse :  $C_5H_{10}O_2PCl$  Calc. % : C 35,62 H 5,98 P 18,38  
Tr. : 35,70 6,00 18,30

#### Diméthyl-5,5 phényl-2 dioxaphosphorinane-1,3,2

Nous avons transposé la méthode décrite par B. FONTAL et H. GOLDWHITE [ 15 ] pour la préparation du phényl-2 tétraméthyl-4,5 dioxaphospholane-1,3,2.

Dans un ballon muni d'un agitateur, on mélange 20 g de diméthyl-2,2 propanediol-1,3, 38 g de triéthylamine, et 50 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène. Le ballon est refroidi par un bain d'eau et de glace. La réaction se fait sous atmosphère d'azote. On ajoute, goutte à goutte, par l'intermédiaire d'une ampoule à brome 34,3 g de dichlorophénylphosphine. Après addition, on filtre pour éliminer le chlorhydrate d'amine. On concentre la solution qui laisse cristalliser un produit qui est purifié par recristallisation dans le pentane. Rendement : 25 %. Le produit est très sensible à l'action des agents atmosphériques ; il devient déliquescence rapidement et doit être manipulé en atmosphère contrôlée.

Les solvants ordinairement utilisés en R.M.N. ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $C_6D_6$ ,  $CD_3COCD_3$ ) réagissent sur ce composé, le sulfure de carbone s'est révélé être un solvant inerte. Le spectre dans le sulfure de carbone avec le T.M.S. comme référence externe montre les signaux des méthyles à 0,6 ppm (méthyle équatorial) et à 1,3 ppm (méthyle axial), le signal des protons méthylènes entre 3,25 et 3,83 ppm, le signal des phényles centré à 7,35 ppm.

Analyse :  $C_{11}H_{15}O_2P$  Calc. % : C 62,89 H 7,19 P 14,74  
Tr. : 62,81 7,27 14,64

#### Diméthyl-5,5 diméthylamino-2 dioxaphosphorinane-1,3,2

Nous avons utilisé la méthode décrite par R. BURGADA [ 9 ] pour la préparation du Diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2. Dans un ballon muni d'un agitateur et d'une ampoule à brome, on place 6,51 g de diméthylamine dans 80 cm<sup>3</sup> de benzène. La solution est

refroidie par un bain d'eau et de glace et on ajoute lentement par l'ampoule à brome 12 g de Chloro-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2 dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de benzène. L'addition terminée, on filtre le chlorhydrate d'amine et on lave le précipité au benzène. On évapore le benzène jusqu'à obtenir une solution de 20 cm<sup>3</sup>, de laquelle cristallise le produit. Après plusieurs recristallisations dans le benzène, on obtient 6 g d'un solide blanc.

Le spectre dans  $CCl_4$  donne le signal des protons du cycle entre 3,4 et 3,9 ppm, un doublet à 2,6 ppm (méthyles liés à l'azote  $J_{P-N-CH_3} = 8,5$  Hz) et le signal des méthyles l'un à 1,15 ppm (méthyle axial) et l'autre à 0,78 ppm (méthyle équatorial).

Analyse :  $C_7N_{16}NO_2P$  Calc. % : C 47,41 H 9,10 P 17,48 N 7,90  
Tr. : 47,40 9,07 16,45 7,85

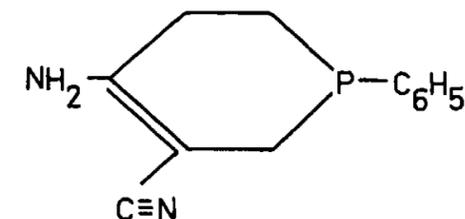
#### Diméthyl-5,5 oxo-2 phénoxy-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 [ 16 ]

Le spectre de R.M.N. dans le chloroforme deutérié montre entre 7,4 et 7,1 ppm le signal des protons du groupe phényle, entre 4,4 et 3,6 ppm le signal des protons portés par les carbones 4 et 6 et le signal dû aux pics méthyles l'un à 1,30 ppm (méthyle axial) et l'autre à 0,85 ppm (méthyle équatorial).

Analyse :  $C_{11}H_{15}O_4P$  Calc. % : C 54,54 H 6,24 P 12,79  
Tr. : 54,40 6,19 13,39

## 2) Phosphines cycliques

#### Amino-4 carbonitrile-3 tétrahydrophosphorine-1,2,4,6 phényl-1 [ 17 ]



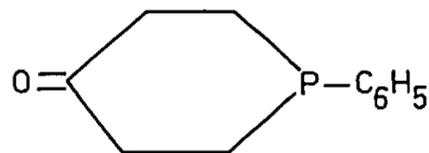
Amino-4 carbonitrile-3 tétrahydrophosphorine-1,2,4,6 phényl-1

Le spectre de R.M.N. dans le chloroforme deutérié montre le signal des protons du groupement phényle entre 7,3 et 7,1 ppm, le signal des protons du groupement amino à 4,2 ppm (signal large), à 4,5 ppm les raies dues aux protons portés par le carbone 2 (partie AB d'un système ABX) et entre 2,2 et 1,8 ppm le signal des protons portés par les carbones 5 et 6.

Le produit est identifié par son point de fusion ( $F = 140^\circ C$ , litt 139,5 - 140°C), et par son spectre infra-rouge qui présente des bandes à 2.170 cm<sup>-1</sup> (groupe nitrile en  $\alpha$  d'une liaison double portant un groupement  $NH_2$ ), à 3.400 cm<sup>-1</sup>, 3.320 cm<sup>-1</sup> et 1.645 cm<sup>-1</sup> (groupement  $NH_2$ ) et à 1.605 cm<sup>-1</sup> (double liaison).

Analyse :  $C_{12}H_{13}N_2P$  Calc. % : C 66,66 H 6,08 N 12,96  
Tr. 66,66 6,26 12,81

Phényl-1 phosphorinanone-4 [ 17 ], [ 18 ]



Phényl-1 phosphorinanone-4

Le produit est identifié par son spectre infra-rouge (bande C = O intense à  $1695\text{ cm}^{-1}$ ) et son point de fusion (F =  $43^\circ\text{C}$ , litt  $44^\circ\text{C}$ ).

Le spectre de R.M.N. dans le chloroforme deutérié montre entre 7,6 ppm et 7 ppm les protons du groupement phényle et entre 2,9 et 1,9 ppm le signal des protons portés par les carbones 2, 3, 5 et 6.

Tétradeutéro-3,3,5,5 phényl-1 phosphorinanone-4

A  $20\text{ cm}^3$  d'eau lou. de amenée à pH 13 par addition de carbonate de sodium on ajoute 200 mg de Phényl-1 phosphorinanone-4, puis  $10\text{ cm}^3$  de dioxane afin de solubiliser la phosphorinanone. Après 24 heures d'agitation à température ordinaire, on obtient la Tétradeutéro-3,3,5,5 phényl-1 phosphorinanone-4 deutériée à un taux supérieur à 98 % (dosage par R.M.N.).

Tétraméthyl-2,2,6,6 Phényl-1 phosphorinanone-4 [ 19 ]

Le composé est identifié par son point de fusion (F  $91^\circ\text{C}$ , litt  $91-92^\circ\text{C}$ ) et son spectre infra-rouge.

Le spectre de R.M.N. dans le chloroforme deutérié montre le signal des protons du groupement phényle entre 7,9 et 7,2 ppm, un système AB ( $\delta_A = 2,93\text{ ppm}$ ,  $\delta_B = 2,28\text{ ppm}$ ) dont chaque raie est dédoublée par un écart de 1,8 Hz pour les protons à champ faible et par un écart de 5,2 Hz pour les protons à champ fort.

### 3 - DERIVES BICYCLIQUES

#### 1. Trioxa-2,6,7 phospha-1 bicyclo (2,2,1) heptane [ 20 ]

Obtention des spectres de R.M.N.

Enregistrement des spectres. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN H.A. 100 ou A. 60. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du phosphore ont été enregistrés sur un appareil VARIAN D.P. 60 du laboratoire de Résonance Magnétique du C.E.N. de Grenoble. Pour l'un des produits étudiés (Fluoro-2 dioxaphosfonale-1,3,2) l'enregistrement a été fait sur un spectromètre PERKIN-

ELMER de type R 10.

Découplage du proton. Les expériences de découplage de spin ont été faites sur VARIAN H.A. 100, l'irradiation étant obtenue à l'aide d'un générateur SCHOMANDL D.N. 99 K.

Découplage du phosphore. Le découplage du phosphore a été réalisé en utilisant un appareil N.M.R. Specialities monté sur VARIAN H.A. 100. La modulation étant réalisée par un générateur SCHOMANDL D.N. 99 K.

Découplage du deutérium. Le découplage du deutérium a été réalisé en utilisant le même appareil que pour le découplage du phosphore.

Spectres à température variable. Les spectres à température variable ont été effectués en utilisant une sonde VARIAN V. 6057 sur A. 60.

#### Calculs numériques

L'analyse des spectres de R.M.N. a été faite en utilisant le programme LAOCOON II (première et deuxième partie) [ 21 ], utilisé sur I.B.M. 360 au Laboratoire de calcul numérique du C.E.N. de Grenoble.

## REFERENCES

## INTRODUCTION

- [ 1 ] R.F. HUDSON.  
Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press,  
London, 1965, chap. 2.
- [ 2 ] W. KLYNE et P.B.D. DE LA MARE.  
Progress in Stereochemistry. Butterworths Scientific Publications, London,  
1958, vol. 2, chap. 6.
- [ 3 ] L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, A. MENTRUP, H. HOFFMAN et P. BECK.  
Tetrahedron Letters, 1961, p. 161.
- [ 4 ] M. KARPLUS.  
J. chem. Phys., 1960, 33, 1842.
- [ 5 ] M. KARPLUS.  
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2870.
- [ 6 ] J. MEINWALD et A. LEWIS.  
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2769.
- [ 7 ] J.C. JOCHIMS, G. TAIGEL, A. SEELIGER, P. LUTZ et H.E. DRIESEN.  
Tetrahedron Letters, 1967, p. 4363.
- [ 8 ] SOON N.G. et C.H. SEDERHOLM.  
J. chem. Phys., 1964, 40, 2090.
- [ 9 ] N. BODEN, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE.  
J. chem. Soc., 1965, p. 3482.
- [ 10 ] A.B. FOSTER, R. HEMS, L.D. HALL et J.F. MANVILLE.  
Chemical Communications, 1968, p. 158.
- [ 11 ] K.L. WILLIAMSON, Y.F. LI, F.H. HALL et S. SWAGER.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5678.

- [ 12 ] Y. TERUI, K. AONO et K. TORI.  
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 1069.
- [ 13 ] C. BENEZRA et G. OURISSON.  
Bull. Soc. chim., 1966, p. 1825.
- [ 14 ] C. BENEZRA, S. NSEIČ et G. OURISSON.  
Bull. Soc. chim., 1967, p. 1140.
- [ 15 ] M. TSUBOI, F. KURIYAGAWA, K. MATSUO et Y. KYOGOKU.  
Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 1813.
- [ 16 ] L.D. HALL et R.B. MALCOLM.  
Chem. and Ind., 1968, p. 92.
- [ 17 ] J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER et J.H. BERNSTEIN.  
High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New-York, 1959.
- [ 18 ] J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE.  
High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Pergamon Press, vol. 1 et 2, London, 1966.
- [ 19 ] VON HARALD SUHR.  
Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
- [ 20 ] J.A. POPLÉ et A.A. BOTHNER-BY.  
J. chem. Phys., 1965, 42, 1339.
- [ 21 ] J.B. HENDRICKSON, M.L. MADDOX, J.J. SIMS et H.D. KAESZ.  
Tetrahedron, 1964, 20, 449.
- [ 22 ] S.L. MANAFT, G.L. JUVINALL, R.I. WAGNER et D.D. ELLEMAN.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2689.

## CHAPITRE I

- [ 1 ] D.R. WHITMAN.  
Journal of Molecular Spectroscopy, 1963, 10, 250.
- [ 2 ] A. ABRAGAM.  
The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, New-York, 1961, p. 480.
- [ 3 ] J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER and H.J. BERNSTEIN.  
High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc GRAW-Hill Book Company, Inc., New-York, 1959, chap. 10

- [ 4 ] P.L. CORIO.  
Structure of High-Resolution NMR Spectra, Academic Press, New-York, 1966, Chap. 5.
- [ 5 ] C.N. BANWELL et H. PRIMAS.  
Molecular Physics, 1963, 6, 225.
- [ 6 ] H.S. GUTOWSKY et O.W. Mc CALL.  
Phys. Rev., 1951, 82, 748.
- [ 7 ] E.L. HANN et D.E. MAXWELL.  
Phys. Rev., 1951, 82, 1246.
- [ 8 ] D.M. GRANT et H.S. GUTOWSKY.  
J. chem. Phys., 1961, 34, 699.
- [ 9 ] P.L. CORIO.  
Chem. Rev., 1960, p. 363.
- [ 10 ] K.B. WIBERG et J.B. NISI.  
Interpretation of NMR Spectra, Benjamin, New-York, 1962.
- [ 11 ] E. LUSTIG, E.P. RAGELIS et J.A. FERRETTI.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 3955.
- [ 12 ] D.R. WHITMAN.  
J. chem. Phys., 1962, 36, 2085.
- [ 13 ] B.O. GESTHOLM et S. RODMAR.  
Acta chem. Scand., 1964, 18, 1767.

## CHAPITRE II

- [ 1 ] J. Chem. Soc., 1952, p. 1522, Nomenclature of compounds containing one atom of phosphorus.
- [ 2 ] W. KLYNE et P.B.D. DE LA MARE.  
Progress in Stereochemistry, Butterworths Scientific Publications, London, 1958, vol. 2, chap. 6.
- [ 3 ] Organo-Phosphorus compounds - Special Lectures presented at the Symposium on Organo-Phosphorus compounds held in Heidelberg, Germany, 20-22 may 1964. Butterworths, London, 1964.
- [ 4 ] R.F. HUDSON.  
Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus chemistry, Academic Press, London, 1965.

- [ 5 ] Topics in Phosphorus Chemistry, John Wiley and sons, London, 1966, vol. 3, chap. 2.
- [ 6 ] G. HERZBERG.  
Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Inc. New-York, 1945, vol. II, p. 221 et sq.
- [ 7 ] J.F. KINCAID et F.G. HENRIQUES Jr.  
J. amer. chem. Soc., 62, 1474.
- [ 8 ] C.C. COSTAIN et G.B.M. SUTHERLAND .  
J. Phys. chem. 1952, 56, 321.
- [ 9 ] R.E. WESTON Jr.  
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2645.
- [ 10 ] A.T. BOTTINI et J.D. ROBERTS.  
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 5203.
- [ 11 ] A. LOEWENSTEIN, J.F. NEUMER et J.D. ROBERTS.  
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 3599.
- [ 12 ] D.L. GRIFFITH et J.D. ROBERTS .  
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4089.
- [ 13 ] T.J. BARDOS, C. SZANTAY et C.K. NAVADA .  
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5796.
- [ 14 ] V.F. BYSTROV, R.G. KOSTYANOVSKII, O.A. PANSHIN, A.V. STEPANYANTS et O.A. YUZHAKOVA .  
Optics and Spectroscopy, 1965, 19, 122 .
- [ 15 ] J.M. LEHN et J. WAGNER .  
Chemical Communications, 1968, p. 148.
- [ 16 ] S.J. BROIS .  
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 508.
- [ 17 ] D. FELIX et A. ESCHENMOSER.  
Angew. Chem. Intern. Edit., 1968, p. 224 .
- [ 18 ] R.E. WESTON Jr.  
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2645.
- [ 19 ] G.W. KOEPL, D.S. SAGATYS, G.S. KRISHNAMURTHY et S.I. MILLER .  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 3396.
- [ 20 ] D.P. YOUNG, W.E. Mc EWEN, D.C. VELEZ et C.A. VANDERWERF.  
Tetrahedron Letters, 1964, p. 359.

- [ 21 ] I.G.M. CAMPBELL et J.K. WAY.  
J. Chem. Soc., 1960, p. 5034.
- [ 22 ] L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, A. MENTRUP, H. HOFFMAN et P. BECK .  
Tetrahedron Letters, 1961, p. 161.
- [ 23 ] L. HORNER.  
Pure and Applied Chemistry, 1964, 9, 225.
- [ 24 ] L.D. QUIN, J.P. GRATZ et R.E. MONTGOMERY.  
Tetrahedron Letters, 1965, p. 2187.
- [ 25 ] L.D. QUIN et H.E. SHOOK.  
Tetrahedron Letters, 1965, p. 2193.
- [ 26 ] H.E. SHOOK Jr et L.D. QUIN.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1841.
- [ 27 ] H.E. SHOOK Jr.  
Ph. D. Dissertation, Duke University, 1966, Diss. Abs. 1966.
- [ 28 ] T.J. KATZ, G.R. NICHOLSON et C.A. REILLY.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3832.
- [ 29 ] J.A. POPLÉ, H.J. SCHNEIDER, W.G. BERNSTEIN.  
High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw-Hill Book company, Inc. New-York, 1959.
- [ 30 ] H. GOLDWHITE .  
Chem. and Ind., 1964, p. 494.
- [ 31 ] R. FOSTER et C.A. FYFE.  
Spectrochimica Acta, 1965, 21, 1785 .
- [ 32 ] D.Z. DENNEY et D.B. DENNEY.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 1830.
- [ 33 ] R.K. HARRIS.  
Can ad. J. Chem., 1964, 42, 2275 .
- [ 34 ] D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT, J. VERRIER et R. WOLF.  
Bull. Soc. chim., 1966, p. 3719.
- [ 35 ] R. FONTAL et H. GOLDWHITE .  
Tetrahedron, 1966, 22, 3275.
- [ 36 ] E. FLUCK, J.R. VAN WAZER et L.C .D. GROENWEGHE.  
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 6363.

- [ 37 ] K. MISLOW.  
Introduction to Stereochemistry, W.A. Benjamin Inc. New-York, 1965, p. 73 et sq.
- [ 38 ] J.P. ALBRAND.  
Thèse de IIIe cycle, Grenoble 1968.
- [ 39 ] J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, J. MARTIN et J.B. ROBERT.  
Bull. Soc. Chim., soumis à publication.
- [ 40 ] J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE et J.B. ROBERT.  
Journal of Molecular Spectroscopy, 1968, 27, 428.
- [ 41 ] R.I. WAGNER, L.D. FREEMAN, H. GOLDWHITE et D.G. ROWSELL.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1102.

## CHAPITRE III

- [ 1 ] J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE.  
Progress in Magnetic Resonance, Pergamon Press, New-York, 1966, vol. 1 chap. 4 par G. MAVEL.
- [ 2 ] E. DUVAL, J. RANFT et G.J. BENE.  
Molecular Physics, 1965, 9, 427.
- [ 3 ] K. TAKAHASHI, T. YAMASAKI et G. MIYASIMA.  
Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, 39, 2787.
- [ 4 ] E.J. BOROS, K.J. COSKRAN, R.W. KING et J.G. VERKADE.  
J. amer. chem. Soc., 1968, 88, 1140.
- [ 5 ] K.J. COSKRAN et J.G. VERKADE.  
In organic Chemistry, 1965, 4, 1655.
- [ 6 ] D.B. DENNEY et S.L. VARGA.  
Tetrahedron Letters, 1966, p. 4935.
- [ 7 ] E. DUVAL et E.A.C. LUCKEN.  
Molecular Physics, 1966, 5, 499.
- [ 8 ] G. MAVEL et G. MARTIN.  
J. Chim. phys., 1962, p. 762.
- [ 9 ] M. TSUBOI, F. KURIYAGAWA, K. MATSUO et Y. KYOGOKU.  
Bull. chem. Soc., Jap., 1967, 40, 1813.
- [ 10 ] L.D. HALL et R.B. MALCOLM.  
Chem. and Ind., 1968, p. 92.

- [ 11 ] J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN.  
High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw-Hill Book company, Inc., New York, 1959, p. 139.
- [ 12 ] J. MEINWALD et A. LEWIS.  
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2769.
- [ 13 ] J. STERNHELL  
Pure and Appl. Chem., 1964, 14, 15.
- [ 14 ] D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT, J. VERRIER et R. WOLF.  
Bull. Soc. chim. 1968, p. 3719.
- [ 15 ] P. HAAKE, J.P. Mc NEAL et E.J. GOLDSMITH.  
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 715.
- [ 16 ] G.M. BLACKBURN, J.S. COHEN et Lord TODD.  
Tetrahedron Letters, 1964, p. 2973.
- [ 17 ] R. FOSTER et C.A. FYFE.  
Spectrochim. Acta, 1965, 21, 1785.
- [ 18 ] D. GAGNAIRE et J.B. ROBERT.  
Bull. Soc. chim., 1965, p. 3646.
- [ 19 ] A.C. REILLY et J.D. SWALEN.  
J. chem. Phys., 1962, 37, 21.
- [ 20 ] G.S. REDDY et R. SCHMUTZLER.  
Z. Naturforsch., 1965, 206, 104.
- [ 21 ] T.A. STEITZ et W.N. LIPSCOMB.  
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2488.
- [ 22 ] M. GARY NEWTON, J.R. COX Jr et J.A. BERTRAND.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 1503.
- [ 23 ] M.J. ARONEY et R.J.W. LE FEVRE.  
J. chem. Soc., 1958, p. 3002.
- [ 24 ] M.J. ARONEY, C.Y. CHEN, R.J.W. LE FEVRE et J.D. SAXBY.  
J. chem. Soc., 1964, p. 4269.
- [ 25 ] T.M. MOYNEMAN, K. SCHOFIEL, R.A.Y. JONES et A.R. KATRITZKY.  
Proc. chem. Soc., 1961, p. 218.
- [ 26 ] N.L. ALLINGER, J.G.D. CARPENTER et F.M. KARKOWSKI.  
Tetrahedron Letters, 1964, p. 3345.

- [ 27 ] J.B. LAMBERT et R.G. KESKE.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 820.
- [ 28 ] J.B. LAMBERT, R.G. KESKE, R.E. CARHART et A.P. JOVANOVICH.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 3761.
- [ 29 ] D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT et J. VERRIER.  
Bull. Soc. chim., 1968, p. 2392.
- [ 30 ] K.L. WILLIAMSON, T. HOWELL et T.A. SPENCER.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 325.
- [ 31 ] C.W. SHOPPEE, F.P. JOHNSON, R.E. LACK et S. STERNHELL.  
Chemical Communications, 1965, p. 347.
- [ 32 ] K.D. BARTLE, R.S. EDMUNDSON et D.W. JONES.  
Tetrahedron, 1967, 23, 1701.
- [ 33 ] J. MEINWALD et A. LEWIS.  
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2769.
- [ 34 ] A. RASSAT, C.W. JEFFORD, J.M. LEHN et B. WAEGELL.  
Tetrahedron Letters, 1964, p. 233.
- [ 35 ] S. STERNHELL.  
Pure and Appl. chem., 1964, 14, 15.
- [ 36 ] M. HAEMERS, R. OTTINGER et J. REISSE.  
Communication personnelle.
- [ 37 ] D.G. KELLIER, J.G. TILLET, H.F. VAN WOERDEN et R.F.M. WHITE.  
Chem. and Ind., 1963, p. 1956.
- [ 38 ] R.S. EDMUNSON.  
Tetrahedron Letters, 1965, p. 1649.
- [ 39 ] Yu. Yu. SAMITOV.  
Dokl. Akad. S.S.S.R., 1965, 164 (2), 347.
- [ 40 ] G. WOOD et M. MISKOW.  
Tetrahedron Letters, 1966, p. 4433.
- [ 41 ] J.E. ANDERSON.  
J. chem. Soc., 1967, (B), p. 712.
- [ 42 ] E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL, G.A. MORRISON.  
Conformational Analysis, Interscience Publishers, 1965, p. 249.

- [ 43 ] C. ALTONA, H.J. GEISE et C. ROMERS.  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1966, 85, 1197.
- [ 44 ] H.J. GEISE.  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 362.
- [ 45 ] T.A. BEINEKE.  
Chemical Communications, 1966, p. 860.
- [ 46 ] L.M. JACKMAN.  
Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in organic Chemistry,  
Pergamon Press, New-York, 1959.
- [ 47 ] J.P. KINTZINGER et J.M. LEHN.  
Chemical Communications, 1967, p. 660.
- [ 48 ] D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT et J. VERRIER.  
Chemical Communications, 1967, p. 819.
- [ 49 ] R.J. ABRAHAM et W.A. THOMAS.  
Chemical Communications, 1965, p. 431.
- [ 50 ] M. ANTEUNIS, D. TAVERNIER et F. BOREMANS.  
Bull. Soc. Chim. belges, 1966, 75, 396.
- [ 51 ] M. ANTEUNIS.  
Bull. Soc. Chim. belges, 1966, 75, 413.
- [ 52 ] J.E. ANDERSON et J.M. LEHN.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 81.
- [ 53 ] E.L. ALLRED, C.L. ANDERSON, R.L. MILLER et A.L. JOHNSON.  
Tetrahedron Letters, 1967, p. 525.
- [ 54 ] A.H. COWLEY et R.P. PINNELL.  
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4454.
- [ 55 ] W.A. HART et H.H. SISLER.  
Inorg. Chem. 1964, 3, 617.
- [ 56 ] G. EWART, D.S. PAYNE, A.L. PORTE et A.P. LANE.  
J. chem. Soc., 1962, p. 3984.
- [ 57 ] M.P. SIMONNIN, J.J. BASSELIER et C. CHARRIER.  
Bull. Soc. chim., 1967, p. 3544.
- [ 58 ] G.S. REDDY et R. SCHMUTZLER.  
international Symposium on Nuclear Magnetic Resonance, Preliminary Report,  
Tokyo, Sept. 1965.

- [ 59 ] J.E. BISSEY et M. GOLDWHITE.  
Tetrahedron Letters, 1966, p. 3247.

## CHAPITRE IV

- [ 1 ] R.A.Y. JONES et A.R. KATRITZKY.  
Angew. Chem. International Edition, 1962, p. 32.
- [ 2 ] H. DAVID, G. MARTIN, G. MAVEL et G. STURTZ.  
Bull. Soc. chim., 1962, p. 1616.
- [ 3 ] J.B. HENDRICKSON, M.L. MADDOX, J.J. SIMS et H.D. KAESZ.  
Tetrahedron, 1964, p. 449.
- [ 4 ] S.L. MANATT, G.L. JUVINALL, R.I. WAGNER et D.D. ELLEMAN.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2689.
- [ 5 ] J.F. NIXON et R. SCHMUTZLER.  
Spectrochimica Acta, 1966, 22, 565.
- [ 6 ] J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE.  
Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1966, vol. 1, chap. 2, par G. MAVEL.
- [ 7 ] W. Mc FARLANE.  
Chemical Communications, 1967, p. 58.
- [ 8 ] J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE et J.B. ROBERT.  
Bull. Soc. chim., 1968, p. 479.
- [ 9 ] A.J. CARTY et R.K. HARRIS.  
Chemical Communications, 1967, p. 234.
- [ 10 ] L. PAULING.  
The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New-York, 1960, chap. 4.
- [ 11 ] D.W. ALLEN, I.T. MILLAR.  
Tetrahedron Letters, 1968, p. 745.
- [ 12 ] K.J. COSKRAN et J.G. VERKADE.  
Inorganic Chemistry, 1965, 4, 1655.
- [ 13 ] T.J. KATZ, C.R. NICHOLSON et C.A. REILLY.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3882.
- [ 14 ] G. MARKL, F. LIEB et A. HERZ.  
Angew. Chem., International Edition, 1967, 6, 87.

- [ 15 ] D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT et J. VERRIER.  
Chemical communications, 1967, p. 819.
- [ 16 ] M. BOWERS, H. GOLDWHITE et S.L. MANATT.  
Communication personnelle.
- [ 17 ] J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE et J.B. ROBERT.  
Journal of Molecular Spectroscopy, 1968, 27, 428.
- [ 18 ] S.E. CHEMER et R.J. CHORVAT.  
J. org. Chem., 1967, 32, 4066.
- [ 19 ] J.P. ALBRAND.  
Thèse de IIIe cycle, Grenoble 1968.
- [ 20 ] J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, J. MARTIN et J.B. ROBERT.  
Bull. Soc. Chim., soumis à publication.
- [ 21 ] C.L. JOHNSON Jr, et F.A. BOVEY.  
J. chem. Phys., 1958, 29, 1012.
- [ 22 ] R.I. WAGNER, L.D. FREEMAN, H. GOLDWHITTE et D.G. ROWSELL.  
J. amer. chem. Soc., 89, 1102.
- [ 23 ] R.F. HUDSON.  
Structure and Mechanism in Organo-phosphorus Chemistry, Academic Press, New-York, 1965, chap. 2.
- [ 24 ] D.R. LIDE Jr et D.E. MANN.  
J. chem. Phys., 1958, 29, 914.
- [ 25 ] L.S. BARTELL.  
J. chem. Phys., 1960, 32, 832.
- [ 26 ] I. PAULING et L.O. BROCKWAY.  
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 2884.
- [ 27 ] P. KISLIUK et G.H. TOWNES.  
J. chem. Phys., 1950, 18, 1109.
- [ 28 ] A.H. GREGG, G.C. HAMPSON, G.I. JENKINS, P.L.F. JONES et L.E. SUTTON.  
Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 852.
- [ 29 ] J.J. DALY.  
J. chem. Soc., 1964, p. 3799.
- [ 30 ] E.J. HALPERN et K. MISLOW.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 5224.

- [ 31 ] H.E. SHOOK et L.D. QUIN.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1841.
- [ 32 ] G. GOVIL.  
J. chem. Soc. (A), p. 1420.
- [ 33 ] J.P. KINTZINGER et J.M. LEHN.  
Chemical Communications, 1967, p. 661.

## CHAPITRE V

- [ 1 ] D. GAGNAIRE et M. SAINT-JACQUES.  
A paraître.
- [ 2 ] J.P. KINTZINGER et J.M. LEHN.  
Chemical Communications, 1967, p. 661.
- [ 3 ] S.L. MANATT, G.L. JUVINALL, R.I. WAGNER et D.D. ELLEMAN.  
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2689.
- [ 4 ] S.E. CREMER et R.J. CHORVAT.  
J. org. Chem., 1967, 32, 4066.
- [ 5 ] L.D. QUIN, J.P. GRATZ et R.E. MONTGOMERY.  
Tetrahedron Letters, 1965, p. 2187.
- [ 6 ] L.D. QUIN et H.E. SHOOK Jr.  
Tetrahedron Letters, 1965, p. 2193.
- [ 7 ] H.E. SHOOK et L.D. QUIN.  
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1841.

## CHAPITRE VI

- [ 1 ] E.H. RODD.  
Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier Publishing Company, London, 1957  
vol. IV, part A, p. 332.
- [ 2 ] J.W. HILL et W.H. CAROTHERS.  
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 925.
- [ 3 ] Organic Syntheses, Collective volume 2, John Wiley and sons, Inc., New-York,  
1943, p. 112.
- [ 4 ] R. SCHMUTZLER.  
Chem. Ber., 1963, 96, 2435.
- [ 5 ] H.J. LUCAS, F.W. MITCHELL Jr et C.N. SOULLY.  
J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5491.

- [ 6 ] B.A. ARBUZOV et V.M. ZOROASTROVA.  
Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk., 1952, p. 770.
- [ 7 ] D. HOUALLA, M. SANCHEZ et R. WOLF.  
Bull. Soc. Chim., 1965, p. 2368.
- [ 8 ] D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT, J. VERRIER et R. WOLF.  
Bull. Soc. chim., 1966, p. 3719.
- [ 9 ] R. BURGADA.  
Thèse, Paris, 1963, p. 9.
- [ 10 ] B.A. ARBOUZOV et V.M. ZOROASTROVA.  
Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk., 1953, p. 453.
- [ 11 ] L.D. QUIN et D.A. MATHEWES.  
J. org. Chem., 1964, 29, 836.
- [ 12 ] D.A. MATHEWES.  
Ph. D. Dissertation, Duke University, 1963 (Diss. Abs., 1963, 24, 977).
- [ 13 ] L.J. BELLAMY.  
The Infrared Spectra of Complex Molecules, John Wiley and sons, 1960, New  
York, p. 312.
- [ 14 ] W.S. WADSWORTH et W.D. EMMONS.  
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 610.
- [ 15 ] B. FONTAL et H. GOLDWHITE.  
Tetrahedron, 1966, p. 3275.
- [ 16 ] D.C. AYRES et H.N. RYDON.  
J. chem. Soc., 1957, p. 1109.
- [ 17 ] R.P. WELCHER, G.A. JOHNSON, V.P. WYSTRACH.  
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 4437.
- [ 18 ] H.E. SHOOK Jr.  
Ph. D. Dissertation, Duke University, 1966 (Diss. Abs., 1966, 12, 750).
- [ 19 ] R.P. WELCHER et N.E. DAY.  
J. org. Chem., 1962, 27, 1824.
- [ 20 ] D.B. DENNEY et S.L. VARGA.  
Tetrahedron Letters, 1966, p. 4935.
- [ 21 ] S. CASTELLANO et A.A. BOTHNER-BY.  
J. chem. Phys., 1964, 41, 3863.

**FIN**