

STRUCTURE ET ORIENTATION DE BENZÈNES MONOSUBSTITUÉS

C_6H_5X ($X = SeCl, SnCl_3, PCl_2, POCl_2, PSCl_2$) PAR R.M.N. EN PHASE NÉMATIQUE

T. TURKI et E. HALOUI

Faculté des sciences, Département de chimie, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

RÉSUMÉ : Les spectres RMN du proton d'une série de benzènes monosubstitués C_6H_5X ($X = SeCl, SnCl_3, PCl_2, POCl_2, PSCl_2$) dissous dans la phase nématique Merck IV ont été analysés. L'effet du substituant X sur la géométrie a été discuté. Les structures déterminées sont en bon accord avec celles déterminées par diffraction électronique quand celles-ci existent, en particulier la longueur de la liaison C-P.

1. Introduction.

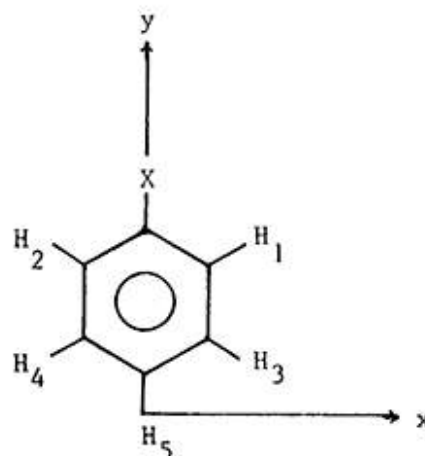
La résonance magnétique nucléaire dans les cristaux liquides est devenue une méthode assez courante de détermination de structures moléculaires [1]. Dans des travaux antérieurs, nous avons entrepris l'étude systématique de benzènes monosubstitués C_6H_5X orientés dans la phase nématique Merck IV [2]. Nous poursuivons cette étude en présentant les résultats relatifs aux substituants X suivants : $SeCl, SnCl_3, PCl_2, POCl_2$ et $PSCl_2$. Les trois derniers composés présentent un intérêt particulier. En effet, nous avons indiqué précédemment que les spectres des benzènes monosubstitués ne dépendent séparément des couplages D_{12} et D_{34} que dans le cas où X est/ou comporte un noyau résonnant ($X = F, COH, CH_3, \dots$ NC exceptionnellement) ; autrement c'est la somme $D_{12} + D_{34}$ qui est expérimentalement accessible. De même pour certaines orientations, les spectres de ces benzènes à X non résonnant ne dépendent pas séparément des couplages directs D_{15} et D_{35} , mais de leur somme [3]. Ceci limite le nombre d'observables permettant d'accéder aux différents paramètres de structure et d'orientation. L'intérêt de l'étude du phényldichlorophosphine, du phényldichlorophosphine oxyde et du phényldichlorophosphine sulfide apparaît donc évident : la sous-détermination ci-dessus n'a pas lieu et la géométrie protonique et l'orientation que nous déterminons seront complètes et précises.

2. Résultats expérimentaux.

Les composés que nous avons étudiés sont de provenance commerciale (STREM). Les échantillons

ont été préparés à 8 % molaire dans la phase nématique Merck IV. Ils sont constitués de tubes capillaires placés au centre d'un tube de cinq millimètres de diamètre contenant de l'eau lourde dont le signal du deutérium assure la stabilisation champ-fréquence (lock externe).

Les spectres en phase isotrope et en phase nématique ont été enregistrés à 25 °C à l'aide d'un spectromètre Bruker WH-90/DS opérant en mode à transformée de Fourier. La figure 1 montre le spectre du phényldichlorophosphine.



L'analyse des spectres a été effectuée avec une version modifiée du programme LAOCN3 [4] qui tient compte des couplages directs. Dans le cas des compo-

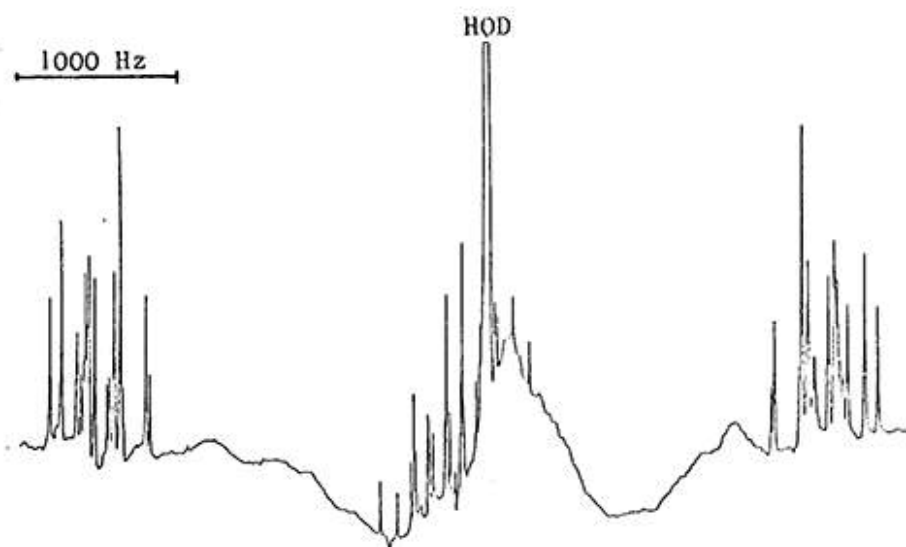


Fig. 1 - Spectre protonique du phényldichlorophosphine (8 % mol. dans la phase nématique Merck IV, 25 °C).

sés phosphorés, les paramètres de structure et d'orientation ont été obtenus à l'aide du programme itératif SHAPE [5], alors que dans le cas du trichlorophénylétain et du chlorophénylsélénium pour lesquels les couplages directs ne sont pas tous accessibles séparément, les paramètres ont été extraits à partir de la résolution du système d'équations relatives aux observables.

Les spectres des composés étudiés sont du type AA'BB'C pour X = SeCl, SnCl₃ et du type AA'BB'CX pour X = PCl₂, POCl₂, PSCl₂ bien que ces derniers substituants ne soient pas de symétrie cylindrique. Dans tous les cas, nous avons donc affaire à une symétrie C_{2v}, réelle ou apparente. Nous avons rassemblé dans le tableau I les paramètres des spectres analysés et l'écart-type correspondant.

La plupart des couplages scalaires utilisés dans cette analyse ont été déterminés expérimentalement en phase isotrope. Néanmoins, nous devons remarquer que les spectres ainsi obtenus n'étant pas parfaitement résolus [6], les couplages faibles ont été évalués par comparaison avec d'autres molécules [7]. À cause de la très faible dépendance des couplages scalaires de la nature du substituant X dans les benzènes monosubstitués [7], cette procédure d'évaluation n'affecte en aucun cas les couplages directs observés. Les erreurs sur ces derniers, figurant dans le tableau I, proviennent de l'analyse spectrale mais tiennent également compte des éventuelles imprécisions des constantes de couplage scalaire.

Notons que nous n'avons pu obtenir les signes des constantes de couplage scalaire proton-phosphore

J_{P-H3} ni par analyse des spectres, ni lors des déterminations structurales. Nous les avons considérés positifs [8, 9].

Du fait de la symétrie de ces molécules, l'orientation en milieu nématique est décrite par deux paramètres S_{xx} et S_{yy}, et la géométrie par quatre coordonnées pour X = SeCl, SnCl₃ et par cinq pour les molécules phosphorées. Ces différentes grandeurs sont reliées par les expressions des couplages dipolaires directs D_{ij} entre les noyaux i et j [1] :

$$D_{ij} = \frac{h \gamma_i \gamma_j}{4 \pi^2} \sum_{r,s} S_{rs} \left\langle \frac{r_{ij}^r r_{ij}^s}{r_{ij}^5} \right\rangle$$

Les indices r, s se rapportent aux axes x, y, z du système lié à la molécule, r_{ij} est la distance entre les noyaux i et j et r_{ij}^r, r_{ij}^s les projections du vecteur r_{ij} sur les axes r et s. La moyenne indiquée porte sur toutes les vibrations de la molécule. Il est bien connu qu'une bonne exploitation des équations ci-dessus nécessite les corrections vibrationnelles des couplages dipolaires [11]. Dans le cas des benzènes monosubstitués, ces corrections affectent principalement le couplage D₁₃ [12]. Bien que nous n'ayons trouvé aucune donnée dans la littérature concernant le champ de force des vibrations moléculaires des composés étudiés, nous avons corrigé les valeurs expérimentales des couplages D₁₃ en adoptant le champ de force du chlorobenzène [13] modifié selon la procédure de Jokisaari & coll. [14] (tableau I). Étant donné qu'on ne détermine que des grandeurs relatives par cette technique, nous sommes amenés à fixer la valeur d'un paramètre. Nous avons opté pour l'abscisse x₃ et

	$\frac{D_{12} + D_{34}}{2}$ ou D ₁₂	D ₁₃	D ₁₄	D ₁₅	D ₁₆	D ₃₄	D ₃₅	D ₃₆	D ₃₄	Écart type
SeCl	38,4 ±0,1	-1495,2 ± 0,1	-27,8 ±0,1	-231,8 ± 0,1			-195,9 ± 0,1			0,9
SnCl ₂	27,6 ±0,1	-1353,9 ± 0,1	-27,6 ±0,1	-185,3 ± 0,4			-224,4 ± 0,5			0,7
PCl ₂ ^(a)	80,7 ±0,9	-1440,3 ± 0,2 (-1459,6)	- 3,8 ±0,1	-185,8 ± 1,2	-111,5 ± 1,0	84,8 ±0,9	- 31,6 ± 0,9	-60,5 ± 1,0	-47,1 ± 0,2	1,5
POCl ₂ ^(b)	85,9 ±0,7	-1357,5 ± 0,2 (-1375,3)	0,78 ±0,35	-174,4 ± 1,1	- 89,4 ± 0,5	-87,1 ± 0,8	6,4 ± 0,9	-54,9 ± 0,6	-48,6 ± 0,2	1,2
PSCl ₂ ^(c)	82,7 ±0,4	-1417,6 ± 0,1 (-1436,6)	3,30 ±0,05	-186,6 ± 0,6	- 96,6 ± 0,4	81,9 ± 0,4	- 25,6 ± 0,4	-55,6 ± 0,4	-47,1 ± 0,1	0,6

(a) $J_{P,H_1} = 11,5$ Hz ; $J_{P,H_3} \sim 2$ Hz ; (b) Réf (9) ; (c) Réf (10)

TABLEAU I : Couplages directs (Hz) des benzènes monosubstitués à 8 % mol. dans la phase nématique Merck IV à 25 °C. Les valeurs entre parenthèses sont corrigées vibrationnellement.

	x_1	y_1	y_2	y_6	S_{xx}	S_{yy}	Réf. †
SeCl	2,138 ±0,022	3,713 ±0,012	1,240*		- 0,0252 ±0,0004	0,1882 ±0,0026	1
SnCl ₂	2,148 ±0,028	3,704 ±0,016	1,240*		- 0,0182 ±0,0005	0,1682 ±0,0032	
SiCl ₂	2,102	3,671	1,240*		- 0,0359	0,1433	2
CCl ₂	2,043	3,632	1,240*		- 0,0522	0,1605	2
PCl ₂	2,152 ±0,021 2,159	3,706 ±0,016 3,739	1,236 ±0,006 1,246	5,74† ±0,039 5,739	- 0,0553 ±0,0011	0,1834 ±0,0028	18
POCl ₂	2,149 ±0,019 2,148	3,695 ±0,014 3,720	1,224 ±0,005 1,240	5,576 ±0,029 5,637	- 0,0572 ±0,0009	0,1728 ±0,0025	19
PSCl ₂	2,176 ±0,009	3,704 ±0,007	1,229 ±0,003	5,706 ±0,016	- 0,0551 ±0,0005	0,1815 ±0,0014	

 $x_1 = 2,148$ Å ; * (supposée)

TABLEAU II : Géométrie (Å) et paramètres d'orientation.

l'avons considérée la même que dans la molécule de benzène. Ceci est en accord avec des déterminations géométriques par spectroscopie microonde [15, 16, 17] : en effet, les protons H₃ et H₄, plus éloignés que les protons H₁ et H₂ du substituant X, subissent moins les effets dus à ce dernier.

Dans le cas du chlorophénylsélénium et du trichlorophénylétain, nous ne mesurons que D₁₂ + D₃₄, D₁₃, D₁₄ et D₁₅ + D₃₅. Le système d'équations à résoudre étant ainsi sous-déterminé, nous avons dû fixer, en plus de x₃, l'ordonnée y₃ à sa valeur dans la molécule de benzène pour les mêmes raisons que précédemment. Ainsi, le système d'équations devient juste déterminé et les résultats sont regroupés dans le tableau II.

Quand aux molécules phosphorées, l'analyse de leurs spectres fournit neuf observables pour déterminer six inconnues : S_{xx}, S_{yy}, y₃, x₁ et y₆ (x₃ étant toujours fixé à sa valeur dans le benzène), ce qui fait que le système est largement sur-déterminé. L'écart-type résultant est compatible avec l'expérience. Les résultats sont groupés dans le tableau II. Les données relatives à d'autres techniques étant peu abondantes pour ces dérivés, nous avons mentionné celles qui existent et qui sont d'ailleurs incomplètes [18, 19].

3. Interprétation des résultats.

Tout d'abord, nous devons remarquer que dans les molécules phosphorées, cas favorables pour une détermination sûre de la géométrie, l'ordonnée de H₃ est, aux erreurs expérimentales près, la même que dans le benzène. Ceci est en faveur de notre hypothèse concernant cette coordonnée dans les molécules C₆H₅SeCl et C₆H₅SnCl₃. Par contre, les coordonnées des protons H₁ et H₂, et plus particulièrement y₁, sont très sensibles à la nature du substituant X. Dans le tableau II, nous avons fait figurer les résultats concernant C₆H₅CCl₃ et C₆H₅SiCl₃ obtenus dans les mêmes conditions [3]. Il y apparaît que dans la série C₆H₅CCl₃, C₆H₅SiCl₃ et C₆H₅SnCl₃, x₁ et y₁ augmentent en passant du substituant le plus petit au substituant le plus volumineux. Cette évolution, facilement acceptable pour x₁, est quelque peu surprenante pour y₁ en l'absence d'une éventuelle déformation du cycle aromatique. Effectivement, Diehl et coll. ont observé une telle déformation lors de l'étude du chlorobenzène dissous dans un solvant nématique (Merck ZLI 1167) et deux solvants lyotropes [12].

Il est fort probable que cette déformation sera plus accentuée dans la phase nématique Merck IV dont les molécules contiennent des cycles aromatiques lui conférant ainsi une anisotropie diamagnétique très élevée [20]. Cette augmentation nette de x₁ avec le volume du substituant X a été également

observée dans la série halogénée C₆H₅Cl, C₆H₅Br et C₆H₅I [3]. Il serait difficile d'avancer une explication sûre d'autant plus que nous ne disposons pas de résultats par d'autres techniques. Plusieurs effets pourraient se conjuguer dont les principaux seraient l'effet stérique du substituant X d'une part et l'effet du solvant favorisé par l'induction de charges positives sur le cycle aromatique du soluté d'autre part ; ce dernier, jouant le rôle d'accepteur s'associerait au solvant nématique. D'ailleurs, lors des manipulations, nous avons observé que certaines de ces molécules donnent des phases colorées avec le solvant, ce qui signifie qu'il se forme probablement des complexes.

En ce qui concerne les molécules phosphorées, l'examen du tableau 2 montre que les protons H₁ et H₂ subissent le même effet que les molécules précédentes mais d'une manière moins accentuée, leurs coordonnées ne s'éloignant pas trop de celles du benzène. Bien que ces résultats soient en accord avec ceux déterminés par diffraction des électrons [18, 19] ils ne permettent pas de retrouver toujours, et dans la limite des erreurs expérimentales, les valeurs des couplages directs D₁₅, D₁₆ et D₃₆ obtenus d'après l'analyse des spectres :

	D ₁₅ ^{exp} - D ₁₅ ^{cal}	D ₁₆ ^{exp} - D ₁₆ ^{cal}	D ₃₆ ^{exp} - D ₃₆ ^{cal}
C ₆ H ₅ PCl ₂	- 2 Hz	- 4 Hz	- 6 Hz
C ₆ H ₅ POCl ₂	1,6 Hz	- 0,6 Hz	0,6 Hz
C ₆ H ₅ PSCl ₂	- 4 Hz	- 4 Hz	- 1 Hz

Ces écarts pourraient être dus, soit à une anisotropie des couplages scalaires J_{P,H} [21], soit au fait qu'on ne détermine pas les différents couplages directs séparément. Pour ce qui est de l'ordonnée y₆ du phosphore, nous constatons qu'elle diminue du phényldichlorophosphine au phényldichlorophosphine oxyde. Ceci s'interprète aisément en termes de mésomérie qui confère à la liaison C-P un caractère de double liaison plus accentué pour un atome de phosphore P(IV) (C₆H₅POCl₂) que pour un atome P(III) (C₆H₅PCl₂). En admettant que la géométrie du cycle aromatique est identique à celle déterminée partiellement par diffraction des électrons [18, 19], on aboutit aux longueurs de liaison C-P suivantes :

C ₆ H ₅ PCl ₂	C ₆ H ₅ PSCl ₂	C ₆ H ₅ POCl ₂
1,86 Å	1,83 Å	1,71 Å
(1,83 Å : réf. 18)		(1,76 Å : réf. 19)

Un bon accord semble exister entre ces résultats.

Enfin, nous remarquons que les composés étudiés s'orientent tous préférentiellement suivant la direction de plus grande polarisabilité (γ). Ce résultat a été observé pour tous les benzènes monosubstitués que nous avons étudiés jusqu'à présent [2].

soumis en mars 1986

accepté en septembre 1987

RÉFÉRENCES

1. P. Diehl et C.L. Khetrapal : "NMR basic principles and progress" vol. I (Springer, Berlin, 1969).
2. E. Haloui et D. Canet : *C.R. Acad. Sc.*, **275 C**, 11 (1974).
3. E. Haloui : Thèse d'état, Nancy, (1974).
4. S. Castellano et A.A. Bothner-By : *J. Chem. Phys.*, **41**, 3863 (1964).
5. P. Diehl, P.M. Henrichs et W. Niederberger : *Mol. Phys.*, **20**, 139, (1971).
6. R. Batchelor et T. Birchall : *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 674 (1982).
7. K. Hayamizu et O. Yamamoto : *J. Mol. Spectrosc.*, **25**, 422, (1968).
8. S.L. Manatt, G.L. Juvinal, R.I. Wagner et D.D. Elleman : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2689 (1966).
9. Hongwei Ye and B.M. Fung : *J. Magn. Reson.*, **51**, 313 (1983).
10. L. Maier : *Phosphorus*, **4**, 41 (1974).
11. S. Sykora, J. Vogt, H. Bosiger and P. Diehl : *J. Magn. Reson.*, **36**, 53 (1979).
12. P. Diehl et J. Jokisaari : *J. Mol. Struct.*, **53**, 55 (1979).
13. J.R. Scherer : *Spectrochim. Acta*, **20**, 345 (1964). *Spectrochim. Acta*, **23** (Part A), 1489 (1967).
14. J. Jokisaari, J. Kuonanoja, A. Pulkkinen and T. Vaananen : *Molec. Phys.*, **44** (1), 197, (1981).
15. E. Rosenthal et B.P. Dailey : *J. Chem. Phys.*, **43**, 2093 (1965).
16. J. Casado, L. Nygaard et G. Ole Sorensen : *J. Mol. Struct.*, **8**, 211 (1971).
17. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nigaard et E. Tanenbaum : *J. Chem. Phys.*, **26**, 134 (1957).
18. V.A. Naumov, N.M. Zaridov et N.A. Gulyaeva : *Zh. Strukt. Khim.*, **13**, 917 (1972).
19. L.V. Vilkov et N.I. Sadova : *Zh. Strukt. Khim.*, **8**, 528 (1967).
20. P. Diehl, H. Bosiger et H. Zimmermann : *J. Magn. Reson.*, **33**, 113 (1979).
21. J.W. Emsley et J.C. Lindon : "NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents", Pergamon Press, 1975.