

## 101. Résonance magnétique nucléaire du noyau $^{14}\text{N}$ par Transformée de Fourier

par Jean-Pierre Kintzinger<sup>1)</sup> et Jean-Marie Lehn

Laboratoire de Chimie Organique Physique (Era 265)  
Institut Le Bel – Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8-67008 Strasbourg

(18 XII 74)

**Summary.**  $^{14}\text{N}$ -NMR. measurements using the *Fourier* Transform technique are presented and compared to C.W. experiments. The F.T. technique is especially advantageous for relaxation time measurements. However, since  $^{14}\text{N}$ -nuclei may have widely different relaxation times, it is often not possible to have optimal gain in sensitivity (as compared to C.W. measurements) in a single F.T. experiment for different  $^{14}\text{N}$ -nuclei contained in the same sample. Different experiments have to be performed, optimizing the spectrometer parameters for each  $^{14}\text{N}$ -resonance of appreciably different linewidth.

The technique is applied to three different problems.  $^{14}\text{N}$ -relaxation in symmetrical ammonium salts is shown to arise from reorientation of the water dipoles. The use of a *double spin-probe*,  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$ , allows the determination of the electric field gradients in cyclic ammonium salts. The electronic distribution is especially distorted from tetrahedral symmetry in the highly strained N,N-dimethyl-aziridinium cation. Finally, electric and dynamic effects in ion pairing may be studied as shown on the case of tetrabutylammonium iodide in water and in benzene.

**Introduction.** – La RMN. du noyau  $^{14}\text{N}$  [1] (spin  $I = 1$ , abondance naturelle 99,635%, sensibilité par rapport au proton à champ constant:  $1,01 \cdot 10^{-3}$ , moment quadropolaire  $eQ = 1,55 \cdot 10^{-26} \text{e cm}^2$ ) est caractérisée par des largeurs de raie à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  allant de quelques fractions de Hertz à plusieurs kHz, et une gamme de déplacements chimiques  $\sigma$  de l'ordre de 900 ppm. De nombreux travaux ont été réalisés avec des appareils fonctionnant en balayage lent (B.L.) de champ ou de fréquence, sans stabilisation interne, la sensibilité étant suffisante pour obtenir un rapport signal sur bruit convenable en un seul passage. L'emploi de RMN. par Transformée de Fourier (T.F.) a tendance à se généraliser quel que soit le noyau observé, dans l'espoir d'améliorer le rapport signal sur bruit. De plus, la RMN. T.F. a l'avantage de s'adapter facilement aux mesures de temps de relaxation. Ces deux aspects seront discutés dans ce qui suit.

**Appareillage.** – Les spectres  $^{14}\text{N}$ -T.F. ont été enregistrés sur un spectromètre *Varian* XL-100-15 opérant à 7,224 MHz équipé de l'accessoire de Transformée de Fourier VFT 100-16 K. La puissance du générateur d'impulsions est telle que la durée  $\tau$  d'une impulsion de  $90^\circ$  est de 60  $\mu\text{s}$ , ce qui d'après la formule (1) [2] correspond à  $H_1 = 13,5$  Gauss

$$\theta = \gamma H_1 \tau \quad (1)$$

D'après (2) cette valeur de  $H_1$  permet de couvrir une gamme de déplacements chimiques  $\Delta\nu = 4200$  Hz soit  $\sigma = 600$  ppm, avec une distorsion en intensité inférieure à 2% [3]

$$\gamma H_1 = 2\pi\Delta\nu \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Adresse actuelle: Institut de Chimie Organique – Université de Lausanne, 2, Rue de la Barre, 1005 Lausanne.

Les échantillons à étudier sont contenus dans des tubes de 12 mm de diamètre externe. La stabilisation champ-fréquence est soit externe par l'intermédiaire d'un échantillon d'eau, soit interne par l'intermédiaire d'une substance deutériée<sup>2)</sup>. Éventuellement les protons peuvent être découplés par bruit.

**Spektrés <sup>14</sup>N-RMN.** A durée d'observation égale, le gain en rapport signal sur bruit (S/B) que l'on peut espérer de la T.F. par rapport au balayage lent est déterminé par:

$$\frac{S/B \text{ (T.F.)}}{S/B \text{ (B.L.)}} = 0,799 \left( \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{1/2}} \right)^{1/2} G(x)$$

$$G(x) = \left[ \frac{2}{x} \frac{(1 - e^{-x})^2}{1 - e^{-2x}} \right]^{1/2} \quad x = \frac{AT}{T_1} \quad (3)$$

où  $\Delta\nu$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$ ,  $AT$ ,  $T_1$  sont respectivement la largeur spectrale observée, la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption, le temps d'acquisition d'un signal de précession libre, le temps de relaxation du noyau résonant. L'importance des différents paramètres intervenant dans (3) est discutée en détail par *Ernst & Anderson* [4]. D'après la forme de  $G(x)$ , il est évident que le gain en rapport S/B ne peut pas être optimisé simultanément pour des noyaux dont les temps de relaxation sont très différents. D'autre part, la résolution spectrale  $R$  en T.F. [2] est déterminée par:

$$R = 1/AT \quad (4)$$

La comparaison des formules (3) et (4) fait apparaître les exigences antagonistes de la RMN. T.F. vis à vis de la sensibilité et de la résolution. Le spectre a) de la fig. 1 a été enregistré dans des conditions de bonne résolution ( $R = AT^{-1} = 1,25$  Hz). En conséquence le terme  $G(x)$  dans la formule (3) est très défavorable pour les raies larges (Tableau 1, f) et le rapport signal/bruit est plus mauvais en T.F. qu'en B.L. pour la pyridine et l'acétonitrile. D'autre part, la comparaison des raies de  $NMe_4^+$  et  $CH_3NO_2$  montre que le rapport d'intensité 80/2,5 n'est pas atteint car la raie du cation est partiellement saturée, le délai entre deux impulsions étant court par rapport au temps de relaxation.

Il est possible de diminuer le temps d'acquisition d'un signal de précession libre de façon à améliorer le rapport signal/bruit pour les raies larges sans trop élargir ces raies. Le spectre b) de la figure 1 correspond à  $R = AT^{-1} = 20$  Hz. Le calcul de la sensibilité relative de la T.F. par rapport au B.L. (tableau 1, g) indique que le gain en sensibilité de la T.F. pour les raies larges redevient intéressant lorsque le temps d'acquisition du signal de précession libre est tel que la résolution est de l'ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur.

Enfin, dans les cas où il est possible de sacrifier la sensibilité au profit de la résolution, la T.F. a l'avantage de donner des raies de largeur à mi-hauteur correcte alors que les raies de la RMN. conventionnelle sont parfois élargies du fait de la surmodulation ou de la saturation [5]. Le temps de relaxation de l'azote de la pyridine

<sup>2)</sup> L'addition de  $CD_3NO_2$  à l'échantillon peut fournir à la fois un signal <sup>2</sup>D pour la stabilisation champ-fréquence et une raie fine <sup>14</sup>N de référence interne. Le déplacement chimique <sup>14</sup>N de  $CH_3NO_2$  est peu sensible aux effets de milieu usuels [35].

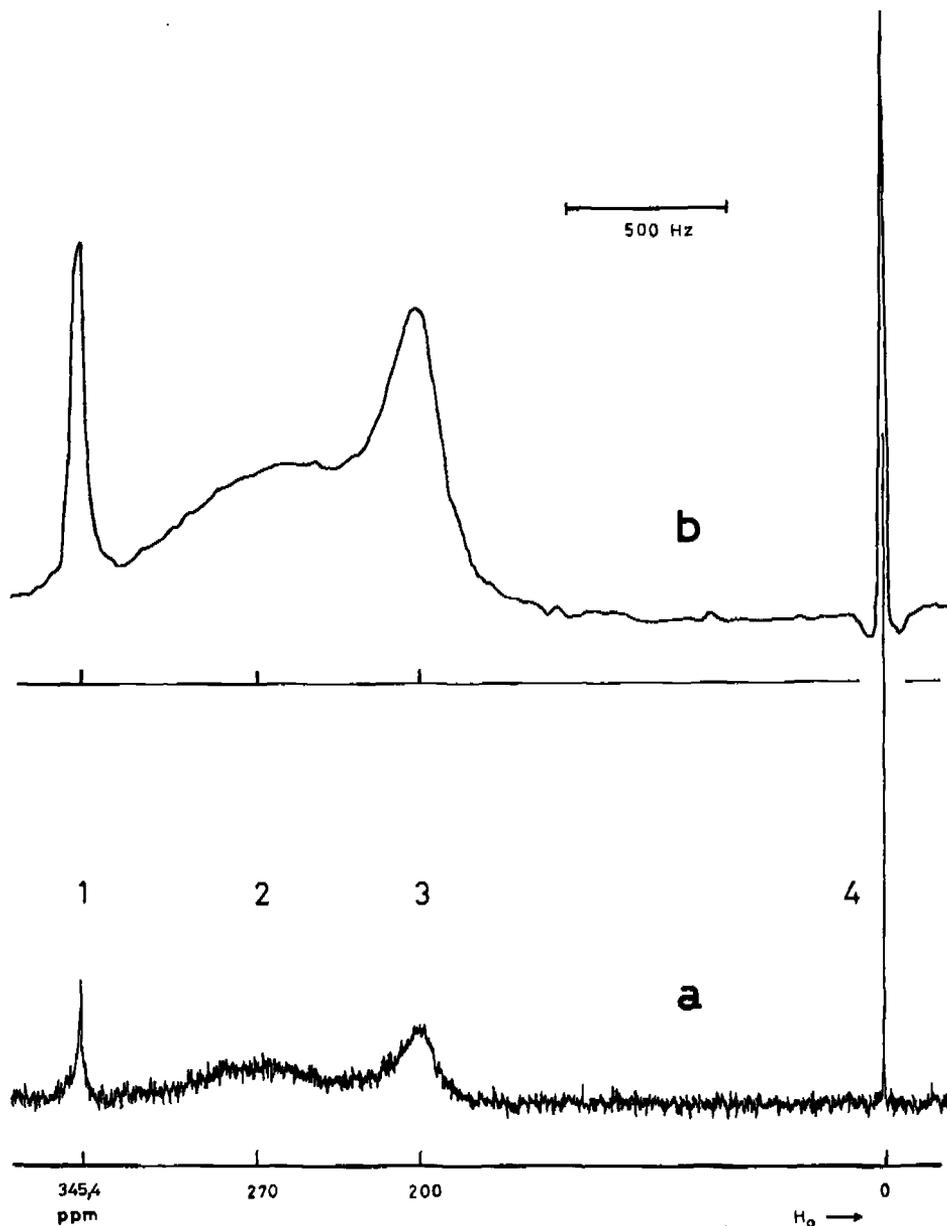


Fig. 1. *Tracé partiel (2900 Hz) d'un spectre  $^{14}\text{N}$  d'une solution de nitrométhane (1), de pyridine (2), d'acétonitrile (3), de bromure de tétraméthylammonium (4) de concentration respective 0,5M, 4M, 2M, 0,5M dans  $\text{D}_2\text{O}$ . a) Les paramètres des spectres sont les suivants: largeur spectrale: 5120 Hz;  $AT = 0,8$  s; après une impulsion de  $40 \mu\text{s}$ , nombre d'accumulations 1000; durée totale 800 secondes. b) Spectre de la même solution mais avec  $AT = 0,05$  s, nombre d'accumulations 16000; durée totale 800 secondes*

Tableau 1. Comparaison du gain théorique en rapport signal|bruit entre le Transformée de Fourier et le balayage lent pour les différentes raies du spectre de la fig. 1

	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	Pyridine	CH <sub>3</sub> CN	NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>
$\Delta\nu_{1/2}$ (Hertz)	20 <sup>b)</sup>	300 <sup>b)</sup>	100 <sup>b)</sup>	0,5 <sup>a)</sup>
$T_1$ (sec.)	0,016 <sup>d)</sup>	0,001 <sup>d)</sup>	0,003 <sup>d)</sup>	10 <sup>e)</sup>
$0,8 \left( \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{1/2}} \right)^{1/2}$	12,6	3,3	5,7	80
$G(x)^{f) g)}$	0,2 0,8	0,05 0,2	0,09 0,35	1
S/B (T.F.) <sup>f)</sup>	2,5	0,2	0,5	80
S/B (B.L.) <sup>g)</sup>	9,5	0,7	2	

a) Largeur naturelle qui serait observée si  $AT$  était suffisamment long.

b) Largeurs mesurées sur le spectre.

c) Valeur mesurée pour une solution molaire dans l'eau (voir plus loin).

d) Valeur calculée d'après la largeur à mi-hauteur ( $T^{-1}_{1/2} = T^{-1}_{1/2} = 1/\pi\Delta\nu_{1/2}$ ).

e) Terme calculé avec  $\Delta\nu = 5000$  Hz.

f) Résultats pour  $AT = 0,8$  s.

g) Résultats pour  $AT = 0,05$  s.

calculé d'après la largeur de raie du spectre <sup>14</sup>N-T.F. est égal au temps mesuré directement par RMN. pulsé (1,65 ms [6]) alors que les temps calculés à partir de largeurs obtenues par RMN. conventionnelle sont plus incertains (1,62 [7]; 1,70 [8]; 1,48 [9]; 1,49 [10]).

Les spectres des fig. 2 et 3 illustrent les résultats pour l'observation de raies fines à haute résolution. La mesure en <sup>14</sup>N-RMN. de très faibles couplages  $J_{N-H}$  est possible (fig. 2:  $^2J_{N-H} = 0,56$  Hz [11] pour le cation tétraméthylammonium) de même que la détermination précise de déplacements chimiques (fig. 3). Les seules mesures de déplacements chimiques de l'azote ayant cette précision proviennent d'expériences de double résonance [12] plus difficiles à réaliser et qui ne sont possibles que lorsqu'un couplage est apparent. On remarque par exemple l'additivité des effets de déplacement chimique du <sup>14</sup>N dûs aux groupes alkyles dans la série N(CH<sub>3</sub>)<sub>4-1</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1</sub><sup>+</sup>; chaque remplacement de CH<sub>3</sub> par C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> donne lieu à un déplacement d'environ 5,2 ppm vers les champs faibles.

**Quelques applications de la <sup>14</sup>N-RMN. par T.F.** – L'avantage décisif de la RMN. par T.F. réside certainement dans la possibilité de mesurer directement le temps de relaxation du noyau résonnant soit par saturation progressive, soit par inversion récupération [13]. Les applications développées ci dessous sont toutes limitées à des expériences en phase liquide, dans les conditions du rétrécissement extrême.

1. *Etude des mécanismes de relaxation.* A 43°, pour des solutions molaires de bromure de tétraméthyl ammonium (TMA) dans H<sub>2</sub>O et de chlorure d'ammonium (acidifié) dans H<sub>2</sub>O et D<sub>2</sub>O, les temps de relaxation de l'azote sont respectivement 10, 1,6 et 1,2 secondes. Par ailleurs on trouve que l'effet *Overhauser* est nul pour

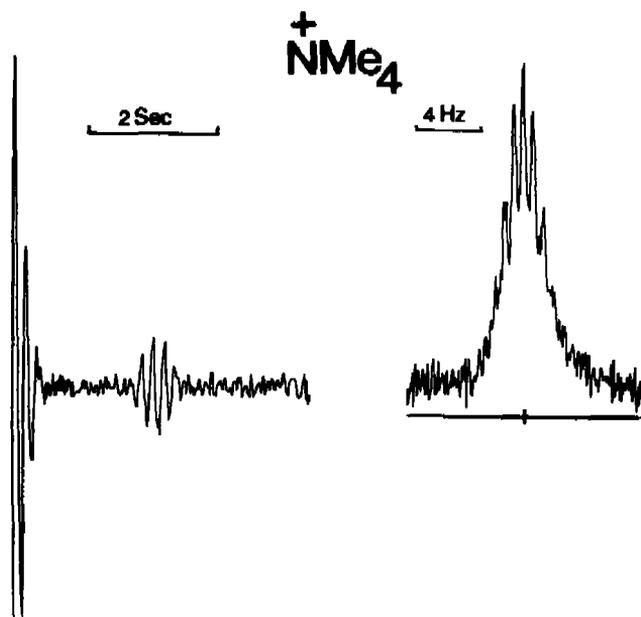


Fig. 2. Tracé partiel du signal de précession libre et du spectre d'absorption de  $^{14}\text{N}$  d'une solution molaire de bromure de tétraméthylammonium dans  $\text{D}_2\text{O}$  après 2000 accumulations du signal de précession libre de durée 20 secondes

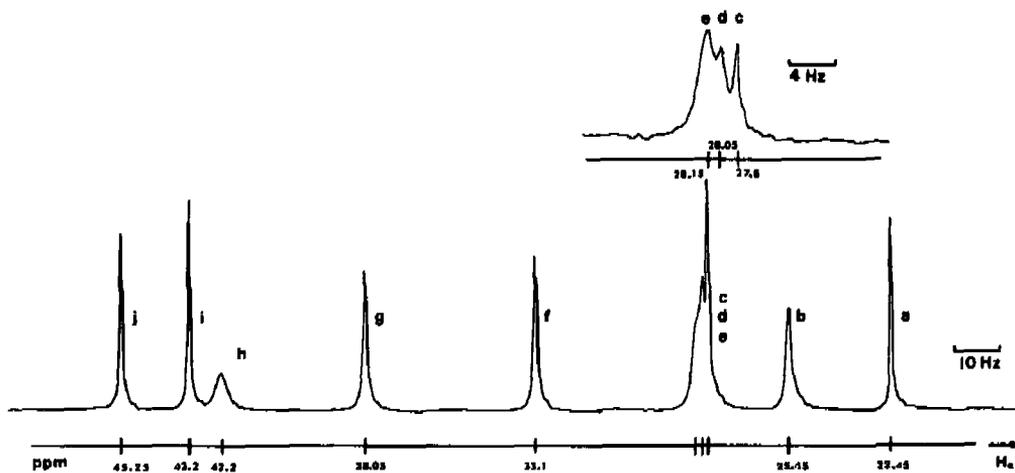


Fig. 3. Spectre  $^{14}\text{N}$  d'un mélange de sels d'ammonium dans l'eau. La solution est obtenue par addition successive de 0,6 mmol de chaque sel à 3 ml d'eau; aucun effet intermoléculaire sur le déplacement chimique n'est observable au cours de l'addition. Les protons sont découplés par bruit. Le spectre présenté résulte de 4000 accumulations de 4 secondes mais un rapport signal/bruit 20 peut être obtenu en 200 accumulations. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à  $\text{NH}_4^+$  qui n'est pas représenté sur le spectre. Anion: bromure; cation: a) Tétraméthylammonium; b) Diméthylmorpholinium; c) Triméthyléthylammonium; d) Hexaméthonium; e) Diméthylpipéridinium; f) Diméthyl-diéthylammonium; g) Méthyltriéthylammonium; h) Diéthylazétidinium; i) Tétraméthylammonium; j) Diméthylpyrrolidinium

$\text{NH}_4^+$  et  $\text{NMe}_4^+$  (un effet très faible a été observé pour  $\text{NH}_4^+$  [14]). Ceci exclut le mécanisme de relaxation dipole-dipole  $^{14}\text{N}-\text{H}$  qui, s'il était dominant, conduirait à un effet *Overhauser* égal à 7,93 et à un temps de relaxation de l'azote de  $\text{ND}_4^+$  supérieur à celui de  $\text{NH}_4^+$ .

Étant donnée la symétrie tétraédrique des cations  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NMe}_4^+$ , le gradient de champ intramoléculaire est nécessairement nul et la relaxation ne peut être due qu'à des effets de la solution. Les théories de *Deverell* [15] et de *Hertz & Valiev* [16] proposent deux mécanismes différents pour la relaxation d'un ion quadrupolaire lorsque le gradient de champ interne est nul. La théorie de *Deverell* se prête moins à une vérification expérimentale tandis que d'après [16] la relaxation est due aux charges et aux dipôles existant dans la solution. En négligeant l'effet des charges (ce qui est raisonnable étant donné la nature du milieu et les concentrations utilisées) le temps de relaxation induit par la réorientation des dipôles de l'eau est:

$$\frac{1}{T_1} = 6\pi \left( \frac{\beta e Q}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{\mu^2 c_g}{r_0^6} \right) \tau_g \quad (5)$$

Avec les valeurs de  $e$ ,  $Q$ ,  $\hbar$  ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  esu;  $1,55 \cdot 10^{-26}$  cm<sup>2</sup>;  $1,054 \cdot 10^{-27}$  erg · s), de la concentration en eau ( $c_g = 3,34 \cdot 10^{22}$  mol/cm<sup>3</sup>) et du moment dipolaire  $\mu$  de l'eau ( $\mu = 1,83 \cdot 10^{-18}$  esu [17]), la formule (5) se réduit à

$$\frac{1}{T_1} = 1,05 \beta^2 \frac{\tau_g}{r_0^6} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (6)$$

( $\beta$  sans dimension,  $\tau_g$  en  $10^{-12}$  secondes,  $r_0$  en Å)

Le temps de corrélation  $\tau_g$  intervenant dans (6) est en principe différent de celui de l'eau pure ( $\tau_g = 5,94 \cdot 10^{-12}$  s [17]). Cependant, les effets des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NMe}_4^+$  sur la structure de l'eau sont faibles [18] et nous négligerons leur influence sur le temps de relaxation diélectrique de l'eau. Pour les solutions  $\text{ND}_4^+$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4^+$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ , les distances minimales d'approche eau-ammonium sont pratiquement égales, de même que le terme  $\beta$ .

La différence entre le temps de relaxation de  $^{14}\text{N}$  dans  $\text{ND}_4^+$  et  $\text{NH}_4^+$  ne peut être due qu'à la différence de temps de corrélation entre l'eau et l'eau lourde ( $\tau_{g, \text{D}_2\text{O}} = 7,21 \cdot 10^{-12}$  s [17]). À 40°, le rapport des temps de corrélation de l'eau et de l'eau lourde est égal à 0,82 [17], rapport qui aux erreurs expérimentales près est égal au rapport des temps de relaxation de  $\text{ND}_4^+$  et  $\text{NH}_4^+$  (0,75).

Les rayons ioniques du cation ammonium et TMA étant 1,5 et 3,5 Å [19] et le rayon de *Van der Waals* de l'eau étant 1,4 Å [20], les distances minimales d'approche sont respectivement 2,9 et 4,9 Å.

Le terme  $\beta$  est défini par

$$\beta = P (1 - \gamma_\infty) \quad (7)$$

où  $P$  est la polarisabilité du milieu et  $\gamma_\infty$  est le facteur de *Sternheimer*. Une détermination récente de ce facteur donne  $\gamma_\infty = -4$  pour le cation ammonium [21]. La polarisabilité du milieu considérée comme une grandeur macroscopique est définie par:

$$P = \frac{2\varepsilon + 3}{5\varepsilon} \quad (8)$$

Pour l'eau cette quantité serait égale à 2/5, mais étant donné que les phénomènes de relaxation se déroulent à l'échelle moléculaire, la valeur  $P = 1$  peut aussi être prise en considération. Avec  $P = 1$  et  $\gamma_\infty = -4$ ,  $\tau_s = 5,94 \cdot 10^{-12}$  s,  $r_0 = 2,9$  Å, le temps de relaxation de l'azote calculé d'après (6) pour le cation ammonium est de 1,3 secondes, valeur proche de la valeur expérimentale.

Le même traitement appliqué au cas du cation TMA donnerait  $T_1 = 18$  secondes, ce qui est beaucoup plus long que la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être dû à une sous estimation du facteur de Sternheimer. Le cation  $\text{NMe}_4^+$  étant plus volumineux que le cation  $\text{NH}_4^+$ , son facteur de Sternheimer doit être supérieur en valeur absolue à 4. L'utilisation de la formule (6) et du temps de relaxation expérimental donne  $\gamma_\infty = -6,5$  pour  $\text{NMe}_4^+$ .

2. Détermination de constantes de couplage quadrupolaire nucléaire de  $^{14}\text{N}$  dans des sels d'ammonium cycliques. La méthode de mesure des constantes de couplage quadrupolaire nucléaire (C.C.Q.) la plus généralement utilisée est la résonance quadrupolaire nucléaire (R.Q.N.) [22]. Malheureusement, cette méthode se prête mal à la mesure de faibles C.C.Q., les fréquences de résonance étant trop basses et de ce fait, peu de constantes étaient connues jusqu'à récemment pour un environnement tétraédrique de l'azote [23]. Par ailleurs, toutes les mesures sont effectuées en phase solide.

Les C.C.Q. en phase liquide sont toutefois accessibles par des mesures de temps de relaxation d'un noyau quadrupolaire en RMN. car pour un noyau de spin  $I = 1$

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = 3/8 (e^2qQ/\hbar)^2 (1 + \eta^2/3) \tau_N \quad (9)$$

où  $e^2qQ/\hbar$  est la C.C.Q. en Hertz

$\eta$  le paramètre d'asymétrie

$\tau_N$  le temps de corrélation caractéristique de la réorientation du gradient de champ.

Depuis les travaux de Moniz & Gutowsky [24] cette méthode a souvent été utilisée, mais la grande difficulté d'emploi réside dans la détermination correcte du temps de corrélation.

$\tau_N$  peut être déterminé indirectement à partir du temps de relaxation d'un autre noyau de la molécule. Ainsi, le couple noyau dipolaire-noyau quadrupolaire forme une double sonde nucléaire dynamique-électrique [25]. En particulier, pour un atome  $^{13}\text{C}$ , le temps de relaxation dipôle-dipôle est

$$\frac{1}{T_1} = n \frac{\hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2}{r^6} \tau_C \quad (10)$$

avec  $n$ : nombre de noyaux d'hydrogène directement liés à l'atome de carbone

$\gamma_H, \gamma_C$ : rapport gyromagnétiques de l'hydrogène et du carbone

$r$ : distance C-H.

L'approximation  $\tau_N = \tau_C$  suppose que les mouvements moléculaires modulent de façon identique les interactions qui sont à l'origine de la relaxation. Dans la série de composés cycliques étudiés ici (tableau 2), il est peu probable que les réorientations soient très anisotropes; de ce fait  $\tau_N = \tau_C$  est justifié. De plus les temps de relaxation

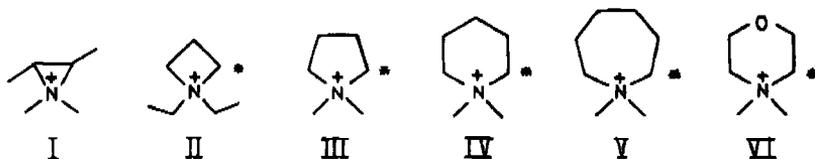


Tableau 2. Temps de relaxation de  $^{14}\text{N}$  et de  $^{13}\text{C}$  (du carbone marqué \*) de solutions de sels d'ammonium. Constantes de couplage quadrupolaire ( $e^2qQ/h^2$ ) calculées à partir de ces temps de relaxation

Produit <sup>a)</sup>	I	II	III	IV	V	VI	$\text{NMe}_4^+$	$\text{N}(\overline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4^+$	$\text{I}^-$
Solvant	cau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	benzène
Conc.	m	m	m	m	m	m	m	0,07m	0,05m
Temp.	43°	43°	43°	43°	43°	43°	43°	62°	62°
$T_1$ ( $^{13}\text{C}$ ) (sec.) <sup>b)</sup>	—	6,7	9	8,5	6,4	4,7	10	1,1	1,5
$\tau_C$ ( $10^{-12}$ sec.) <sup>c)</sup>	2,5 <sup>d)</sup>	3,4	2,5	2,7	3,5	4,8	1,5	20	15
$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	200	4	—	—	—	—	—	—	3,7
$T_1$ ( $^{14}\text{N}$ ) <sup>e)</sup>	0,0016 <sup>±</sup>	0,08 <sup>±</sup>	2,2	0,6	1,5	0,6	10	1,8	0,085 <sup>+</sup>
$e^2qQ/h^2$ (kHz)	4100	500	110	200	115	150	70 <sup>**</sup>	40	230
$\chi_x$ <sup>f)</sup>	0,805	0,764	0,75						
$\chi_y$	0,695	0,736	0,75						
$\chi_z$	0,11	0,028	0						

a) Sauf indication contraire, l'anion est  $\text{Br}^-$ .

b) Temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$  mesurés par saturation progressive ou inversion récupération.

c) Temps de corrélation calculés d'après la formule (10) avec  $r_{\text{C-H}} = 1,085 \text{ \AA}$ .

d) Temps de corrélation postulés par analogie avec le cation pyrrolidinium.

e) Temps de relaxation de  $^{14}\text{N}$  calculés à partir de la largeur des raies (notées  $\pm$ ) ou mesurés par inversion-récupération.

f) C.C.Q. dérivées de  $T_1$  ( $^{14}\text{N}$ ) et  $\tau_C$  d'après la formule (9) en négligeant  $\eta$ .

\*\*<sup>)</sup> Limite supérieure de la C.C.Q., car du fait des possibilités de rotation interne,  $\tau_N > \tau_C$ . Les valeurs notées (+) sont obtenues en tenant compte de  $\eta$  prévu par la théorie de T. & D.

g) Composantes de l'interaction quadrupolaire prévues par la théorie de T. & D. suivant les axes  $x, y, z$  (fig. 4) (en unité  $|r - z|$ , voir texte).

mesurés pour  $^{13}\text{C}$  sont suffisamment courts pour que les contributions à la relaxation autres que d'origine dipôle-dipôle soient négligeables. En particulier, la relaxation scalaire de seconde espèce est peu efficace du fait de la faible valeur des couplages  $J_{\text{N-C}}$  [1] et des temps de relaxation de l'azote qui sont longs par rapport à l'inverse de la différence de fréquence de résonance entre le carbone et l'azote. Enfin, la relaxation dipole-dipole due à l'azote est aussi négligeable étant donné la faible valeur de  $\gamma_N$ .

Les C.C.Q. calculées ainsi par des valeurs mesurées des temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$  varient fortement en fonction de la taille du cycle (tableau 2). On peut interpréter cette variation dans le cadre de la théorie de Townes & Dailey [26] (T.D.) adaptée par Lucken [22]. Dans cette théorie, on ne considère que les électrons de valence de l'azote engagés dans des liaisons avec des atomes voisins. L'application

du modèle des cycloparaffines de *Coulson & Moffit* [27] (C.M.) aux ammoniums cycliques permet de classer les quatre orbitales en deux groupes  $\psi_a, \psi_b$  et  $\psi_c, \psi_d$  qui formeront les liaisons endo- et exocycliques du cation. L'expression des orbitales hybrides en fonction des orbitales  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  de l'azote (11) dépend de six paramètres liés: deux angles  $\xi$  et  $\eta$ , et quatre paramètres d'orthonormalisation:  $l, \lambda, m, \mu$

$$\begin{aligned}
 \psi_a &= l (s + \lambda (p_y \cos \xi + p_z \sin \xi)) \\
 \psi_b &= l (s + \lambda (-p_y \cos \xi + p_z \sin \xi)) \\
 \psi_c &= m (s + \mu (p_x \cos \eta - p_z \sin \eta)) \\
 \psi_d &= m (s + \mu (-p_x \cos \eta - p_z \sin \eta)).
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

La fig. 4 définit les angles  $\xi$  et  $\eta$  ainsi que l'angle  $\theta$  déterminé par la direction des orbitales et des liaisons endocycliques. La connaissance d'un seul des paramètres  $\xi, \eta, l, \lambda, m, \mu$  définit les cinq autres. La géométrie exacte des cations ammoniums

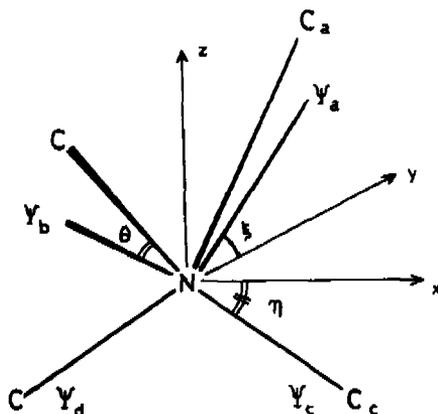


Fig. 4. Environnement de l'azote dans un cation ammonium cyclique. L'axe  $z$  est l'axe de symétrie  $C_2$  du cation. Les deux liaisons N-C endocycliques sont dans le plan  $y N z$  ( $y \widehat{N} C_a = \xi + \theta$ ) et les deux liaisons N-C exocycliques dans le plan  $x N z$  ( $x \widehat{N} C_c = \eta$ )

n'étant pas connue, les paramètres adoptés dans la suite des calculs sont ceux déterminés par C.M. [27] pour les cycloparaffines. Les valeurs des composantes  $\chi_x, \chi_y, \chi_z$  de l'interaction quadrupolaire suivant les directions  $x, y, z$ , sont données dans le tableau 2 en fonction des populations électroniques  $r$  et  $t$  des orbitales endo- et exocycliques de l'azote. Pour les cations I et II, la théorie de T.D. prévoit que le gradient de champ principal est dirigé suivant  $x$  et que le paramètre d'assymétrie est très élevé (73 et 93% respectivement), ce qui est aussi observé pour les cations de symétrie  $C_{2v}$  étudiés par *Edmonds et al.* [23]. Les C.C.Q. expérimentales pour les cations I et II, qui diffèrent d'un ordre de grandeur, sont supérieures aux valeurs expérimentales correspondant aux cations III à VI, lesquelles sont à peine supérieures à la C.C.Q. du cation tétraméthylammonium (calculée d'après les formules (9) et (10) bien qu'elle ne soit pas d'origine intramoléculaire).

La théorie de T.D. prévoit que quelle que soit l'hybridation de l'atome d'azote, la C.C.Q. est non nulle à condition que les populations en électrons de l'azote ne soient pas égales dans toutes les orbitales. De ce fait, les faibles interactions quadripolaires pour les cations III à VI peuvent être dues aux trois causes suivantes, sans qu'il soit possible de séparer les diverses contributions:

- géométrie non parfaitement tétraédrique,
- populations électroniques différentes dans les orbitales endo- et exocycliques,
- gradients induits par les dipôles de l'eau.

Les C.C.Q. des cations I et II sont largement supérieures à celles induites par c). Puisque le modèle de C.M. tient compte du type d'hybridation, l'interaction quadripolaire est donc liée au gradient de champ provenant de la différence de population des orbitales endo- et exocycliques. En considérant qu'un électron dans une orbitale  $p$  crée une interaction quadripolaire  $|\chi_p| = 10 \text{ MHz}^3$ ) les différences de populations calculées sont respectivement:

$$\begin{aligned} |r - t| &= 0,4 e && \text{pour le cation aziridinium} \\ |r - t| &= 0,05 e && \text{pour le cation azétidinium.} \end{aligned}$$

La différence de population paraît anormalement élevée pour le cation aziridinium peut-être du fait d'une sous-estimation de la différence de caractère  $p$  entre orbitales endo- et exocycliques dans le modèle de C.M. Ce modèle prévoit pour le cyclopropane une différence de pourcentage  $p$  de 10% (*exo* 70%, *endo* 80%) alors que la différence calculée d'après la constante de couplage  $J_{13C-H}$  est 14% (*exo* 68%, *endo* 82%) [28].

L'augmentation de la différence entre %  $p$  diminuerait légèrement la différence de population  $|r - t|$  car la théorie de T.D. indique que le coefficient intervenant dans le calcul de  $\chi_x$  varie entre 1 et 0,75 entre une hybridation  $sp$  (liaison *endo*:  $p$  pure, liaison *exo*: 50%  $p$ ) et une hybridation  $sp^3$ .

Cette grande différence entre les distributions électroniques au voisinage de l'azote dans les cations aziridinium et azétidinium est cependant en accord avec le comportement général des cycles tendus; les propriétés des cycles à trois chaînons se distinguent nettement de celles des cycles à quatre chaînons. Elle peut être comparée aux différences de population de recouvrement obtenues par calcul *ab initio* [29] dans la série cyclopropane, cyclobutane, butane. La population de recouvrement dans le cyclobutane (0,721 e) est proche de celle de la liaison centrale du butane (0,766 e) alors que celle du cyclopropane est beaucoup plus faible (0,648 e).

3. *Effet de la formation de paires ioniques sur la résonance du  $^{14}\text{N}$  du sel  $\text{N}(\text{nBu})_4^+ \text{I}^-$ .* La formation de paires ioniques du type  $\text{NR}_4^+ \text{X}^-$  a été étudiée par des méthodes diélectriques [30] pour une solution d'iodure de tétrabutyl ammonium dans le benzène. Le moment dipolaire mesuré à 25° s'explique par une séparation des charges positives et négatives de 4,86 Å [30].

La formation d'une paire ionique modifie à la fois les mouvements du cation ammonium et le gradient de champ électrique au niveau de l'azote. L'étude de la mobilité de la chaîne butyle du cation  $\text{nBu-NH}_3^+$  dans différents solvants apporte

<sup>3)</sup> Diverses valeurs ont été proposées pour  $|\chi_p|$  dans les cas de l'azote [22]. La valeur adoptée ici n'a que peu d'importance sur la suite de la discussion car dans ce type d'analyse, ce sont les variations des différences de populations qui sont importantes et non leurs valeurs absolues.

peu de résultats quant à la formation de paires ioniques [31]. De même l'étude de solutions de sels d'ammonium dans divers solvants [11] [32] met en évidence une variation du temps de relaxation de l'azote [11], mais en l'absence de données sur le temps de corrélation, il n'a pas été possible de séparer l'effet de la variation de la C.C.Q. de l'effet de la variation du temps de corrélation.

Ainsi que l'indiquent les résultats des mesures de temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$  (tableau 2), le passage d'une solution aqueuse d'iodure de tétrabutyl-ammonium à une solution benzénique se traduit par une forte augmentation de la C.C.Q. du  $^{14}\text{N}$  du cation. Bien que la viscosité de l'eau et celle du benzène soient très différentes [33], les temps de corrélation du cation tétrabutyl-ammonium sont très voisins en solution aqueuse et benzénique. Ceci est en accord avec les résultats des mesures sur le cation butylammonium dans divers solvants [31]. De même, ainsi que l'indiquent les temps de relaxation des carbones en position  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  par rapport à l'azote, la mobilité varie peu le long de la chaîne butyle (solution aqueuse: 1,1; 1,8; 3,5 s  $\pm 10\%$ ; solution benzénique: 1,5; 2,5; 3,5 s  $\pm 20\%$ ). La variation de la mobilité dans le cation tétrabutylammonium est donc un mauvais indicateur de la formation de paires d'ions car il y a vraisemblablement compensation entre la diminution des temps de corrélation due à la diminution de viscosité et l'augmentation due à la formation de paires d'ions.

La C.C.Q. de 40 kHz pour la solution aqueuse est en accord avec une relaxation induite par les dipôles de l'eau (la distance minimale d'approche devant être supérieure à celle calculée par le cation tétraméthylammonium). Pour la solution benzénique la valeur calculée de 230 kHz est bien supérieure à celle de la solution aqueuse, et son origine doit être cherchée dans la formation de paires ioniques. Un calcul élémentaire à partir d'un modèle électrostatique prévoit un gradient de champ  $eq = 2e/r^3$  à une distance  $r$  d'une charge ponctuelle  $e$  ou d'une répartition de charge sphérique. La C.C.Q. induite au niveau du noyau de  $^{14}\text{N}$  est alors (en MHz)

$$\frac{e^2 q Q}{h} = (1 - \gamma_\infty) \frac{2e}{r^3} \frac{eQ}{h} \quad (r \text{ en } \text{Å}) \quad (12)$$

Avec  $\gamma_\infty = -6,5$  comme pour  $\text{NMe}_4^+$ , et les valeurs usuelles de  $e$ ,  $Q$ , et  $h$  on obtient:

$$\frac{e^2 q Q}{h} = \frac{8,1}{r^3} \text{ (MHz)}. \quad (13)$$

Pour une distance d'approche de 4,86 Å, la C.C.Q. calculée est de 70 kHz. Cette valeur est nettement plus faible que la valeur expérimentale (230 kHz), mais un modèle aussi rudimentaire ne peut pas traduire la réalité d'un phénomène aussi complexe que la formation d'une paire ionique.

Un modèle réaliste devrait tenir compte:

a) de la polarisation de chaque distribution de charge par la distribution de charge voisine.

b) des gradients intramoléculaires qui pourraient être induits par une déformation du cation lors de l'approche de l'anion à une distance inférieure à la distance déterminée par la valeur du moment dipolaire.

c) de la modulation de la C.C.Q. par l'échange du cation entre des sites appariés et non appariés [34].

Il est évident qu'une seule mesure à une seule température ne permet pas de juger de l'influence de ces différents effets. Cependant, une étude de la variation de la C.C.Q. de l'azote des sels d'ammonium dans des paires ioniques en fonction de l'anion, du cation, de la nature du solvant, de la température, devrait aboutir à une meilleure connaissance de la nature des paires ioniques.

**Conclusions.** – Les expériences décrites ci-dessus illustrent les avantages et les limitations de la RMN. par T.F. appliqués au noyau du  $^{14}\text{N}$ . L'obtention d'un rapport signal/bruit correct en T.F. pour des raies larges impose l'utilisation de temps d'acquisition très courts, ce qui entraîne un élargissement des raies. La situation n'est donc pas fondamentalement modifiée par rapport à la RMN. conventionnelle où le rapport signal/bruit peut être amélioré – au prix d'un élargissement – en travaillant avec des champs de radiofréquence d'intensité supérieure au niveau de saturation dans des conditions de balayage intermédiaire. En revanche, l'apport de la RMN.-T.F. est décisif dans le domaine de la mesure de temps de relaxation longs. Ainsi, la mesure directe de  $T_1$  de  $^{14}\text{N}$  pour des solutions diluées de cations du type  $\text{NR}_4^+$  est aisée par des méthodes de RMN. pulsée à condition de disposer d'appareils de haute stabilité et sensibilité.

Ceci nous a permis de vérifier que dans les ammoniums symétriques, la relaxation de l'azote est due à la fluctuation des gradients de champ électrique induits par le moment dipolaire de l'eau. Cette même étude indique une augmentation du facteur de *Sternheimer* du cation tétraméthylammonium par rapport au cation ammonium, et fournit une valeur raisonnable de  $\gamma_\infty$  pour  $\text{NMc}_4^+$ . Enfin, en appliquant la méthode dite de double sonde nucléaire dynamique-électrique, la sonde nucléaire électrique étant le noyau de  $^{14}\text{N}$ , nous avons pu étudier la variation de la distribution électronique au site  $\text{N}^+$  dans des sels d'ammonium cycliques et indiquer une nouvelle voie d'approche pour l'étude des paires ioniques.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nitrogen NMR, *M. Witkowski & G. A. Webb ed.*, Plenum Press, London, New York, 1973.
- [2] Pulse and Fourier Transform NMR, *T. C. Farrar & E. D. Becker*, Academic Press, London, New York, 1971.
- [3] Introduction to Fourier Transform NMR, *H. D. W. Hill & R. Freeman*, Varian Associates, Palo Alto, California, 1970.
- [4] *R. R. Ernst & W. A. Anderson*, Rev. Sci. Inst. 37, 93 (1966).
- [5] *O. Haworth & R. E. Richards*, Progress in NMR Spectroscopy, Vol. 1; *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe ed.*, Pergamon Press, London, New York, 1966.
- [6] *J. P. Kintzinger & J. M. Lehn*, Mol. Physics 22, 273 (1971).
- [7] *D. Herbison & R. E. Richards*, Mol. Physics 7, 515 (1964).
- [8] *M. Bose, N. Das & N. Chatterjee*, J. mol. Spectroscopy 18, 32 (1965).
- [9] *E. V. Goldammer & H. G. Hertz*, J. phys. Chemistry 74, 3734 (1970).
- [10] *J. P. Kintzinger & J. M. Lehn*, Mol. Physics 14, 133 (1968).
- [11] *D. W. Larsen*, J. phys. Chemistry 74, 3380 (1970); 74, 509 (1971).
- [12] *E. D. Becker*, J. Mag. Resonance 4, 142 (1971).
- [13] *R. Freeman & H. D. W. Hill*, J. chem. Physics 54, 3367 (1971).
- [14] *E. W. Randall*, Chapitre 2 référence [1].
- [15] *C. Deverell*, Progress in NMR Spectroscopy, Vol. 4, Pergamon Press, London, New York, 1969.

- [16] *H. G. Hertz*, *Z. Elektrochem.* **65**, 20 (1961); *K. A. Valiev*, *Žurn. struk. chim.* **3**, 630 (1962); **5**, 477 (1964).
- [17] *The Structure and Properties of Water*, *D. Einserberg & W. Kausmann*, Clarendon Press, Oxford, 1969.
- [18] *G. Engel & H. G. Hertz*, *Ber. Bunsenges.* **72**, 808 (1968).
- [19] *Electrolyte Solutions*, *R. A. Robinson & R. H. Stokes*, Academic Press, London, New York, 1959.
- [20] *The Nature of Chemical Bond*, *L. Pauling*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [21] *W. C. Baily & H. S. Story*, *J. chem. Physics* **60**, 1952 (1974).
- [22] *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, *E. A. C. Lucken*, Academic Press, London, New York, 1969.
- [23] *D. T. Edmonds, M. J. Hunt & A. L. Mackay*, *J. magn. Resonance* **9**, 66 (1973); *D. T. Edmonds & C. P. Summers*, *J. magn. Resonance* **12**, 134 (1974); *M. J. Hunt*, *J. magn. Resonance* **15**, 113 (1974).
- [24] *W. B. Moniz & H. S. Gutowsky*, *J. chem. Physics* **38**, 1115 (1963).
- [25] *J. P. Kintzinger & J. M. Lehn*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 3313 (1974); *J. P. Behr & J. M. Lehn*, *Biochem. biophys. Res. Commun.* **49**, 1573 (1972); *J. R. Lyster Jr., D. M. Grant & R. K. Harris*, *J. phys. Chemistry* **75**, 585 (1971).
- [26] *C. H. Townes & B. P. Dailey*, *J. chem. Physics* **17**, 782 (1949).
- [27] *C. A. Coulson & W. E. Moffit*, *Phil. Magazine* **40**, 1 (1949).
- [28] *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, *J. B. Stothers*, Academic Press, London, New York, 1972.
- [29] *J. M. Lehn & G. Wipff*, résultats non publiés.
- [30] *K. Bauge & J. W. Smith*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4244.
- [31] *G. C. Levy*, *Chem. Commun.* **1972**, 768; *G. C. Levy, R. A. Komoroski & J. A. Halstead*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 5456 (1974).
- [32] *Y. Kawazoe, M. Tsuda & M. Onishi*, *Chem. pharm. Bull.* **15**, 214, 1967.
- [33] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chem. Rubber Co. Ohio, 1973.
- [34] *A. G. Marshall*, *J. chem. Physics* **52**, 2527 (1970).
- [35] *M. Witanowski & H. Januszewski*, *J. chem. Soc.* **1967**, 1062; *M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski & Z. W. Wolkowski*, *Chem. Commun.* **1971**, 1573.

## 102. «Template»-Reaktionen I. Herstellung von tricyclischen und tetracyclischen Metallkomplexen aus aromatischen 1,2-Diaminen und 1,3-Dicarbonylverbindungen

von François A. L'Eplattenier und André Pugin

CIBA-GEIGY AG, Division Kunststoffe und Additive CH-4002 Basel, Schweiz

Herrn Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach, ETH Zürich, zum 70. Geburtstag gewidmet

(11. II. 75)

**Summary.** The condensation of 1,2-phenylenediamine **1** and 1,3-dicarbonyl compounds **2** in the presence of a divalent metal ion such as Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, yields the tricyclic **4** or tetracyclic complexes **5**. The yields of these one step template reactions is very high in a large number of examples with differently substituted diamines **1** and 1,3-dicarbonyls **2**.

Wie in der Literatur beschrieben [1] reagieren aromatische 1,2-Diamine **1** mit 1,3-Dicarbonylverbindungen **2** zu 1,5-Diazepinen **3** (nur eine der möglichen tautomeren Formen wurde berücksichtigt).