

Aziridines. V. Etude par RMN de l'Inversion de l'Azote dans les Aziridines Symétriques à Fonction Amine Secondaire (1)

R. Martino, Mlle J. Abeba, et A. Lattes

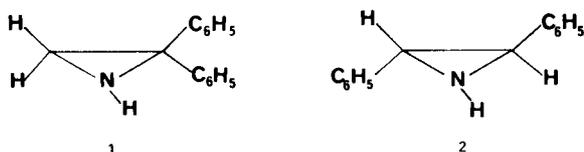
Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E. R. A. No. 264,
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, France

Reçu le 30 Octobre 1972

Bien que le problème de l'inversion de l'azote dans les aziridines *N*-substituées ait été très étudié depuis les premiers travaux de Bottini et Roberts (2), il n'en est pas de même pour les aziridines à groupe fonctionnel NH. Cependant, Lehn *et al.*, (3a) par une méthode de calcul "ab initio" et Mislow *et al.*, (3b) par une méthode semi empirique, ont trouvé pour l'aziridine elle-même, des barrières d'inversion respectivement de 18,3 et 21,4 Kcal mole⁻¹. La théorie montre donc que pour ces composés également le phénomène doit pouvoir être mis en évidence et étudié par RMN. D'ailleurs, un cas (unique) a été signalé par Bardos *et al.*, (4) qui ont pu suivre, par cette technique, l'inversion de la tétraméthyl-2,2,3,3 aziridine.

La principale difficulté d'une recherche de cet ordre tient surtout aux possibilités d'échange du proton NH avec les autres protons mobiles du milieu, plus spécialement ceux de l'eau, même lorsque celle-ci est présente à l'état de traces. Dès lors, l'échange très rapide, masque le phénomène d'inversion (4).

En nous attachant à éliminer au maximum la présence d'eau (5) nous avons pu étudier l'inversion de l'azote dans les aziridines secondaires *C*-diphénylées suivantes:



Pour chacun de ces deux composés, les invertomères présentent, à l'état fondamental, des niveaux d'énergie identiques. Une méthode permettant de les différencier doit également montrer qu'ils sont en proportions égales. C'est en effet ce que nous avons pu constater lors de l'étude par RMN dont nous rapportons, dans le Tableau I, les principaux résultats.

Cas de la diphenyl-2,2 aziridine:

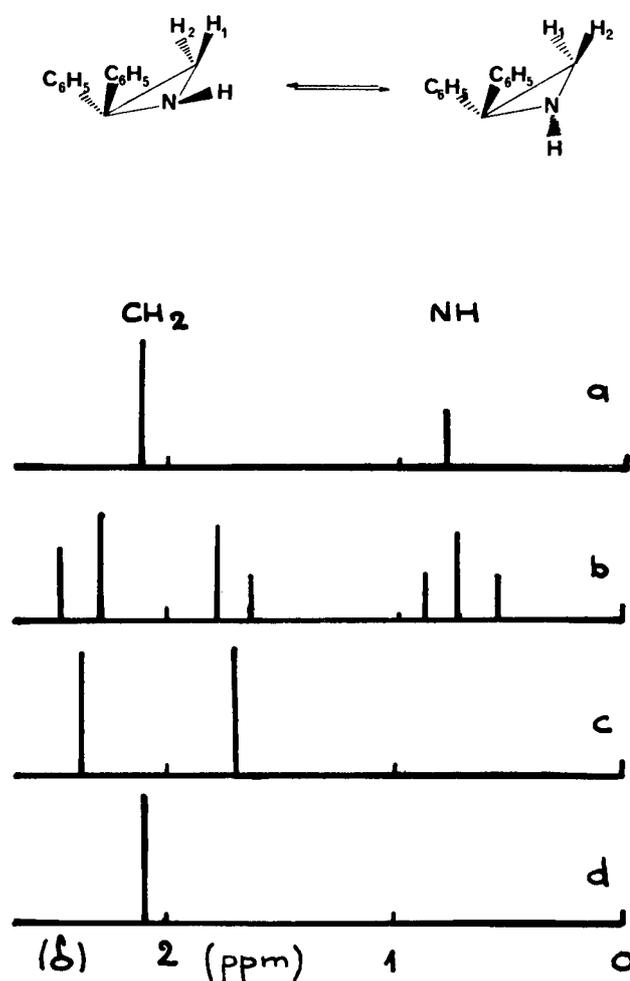


Figure 1. Diphenyl-2,2 aziridine (Varian A 60, solvant CCl₄). (a) Spectre normal; (b) spectre après séchage; (c) spectre après double irradiation du NH ou immédiatement après addition de D₂O; (d) spectre 2 minutes après addition de D₂O.

TABLEAU I
Caractéristiques déterminées par RMN (a) des aziridines étudiées

Aziridines	H ₁ (b)	déplacements chimiques			$\Delta\nu_{\max}$	T = -23° constants de couplage (en Hz)			T _c ^o (c) (en °C)
		H ₂ (b)	NH (b)			³ J _{H₁CCH₂}	³ J _{H₁CNH}	³ J _{H₂CNH}	
1	150	104	46,5	46		10,2	8	73	
2	178	159	78	19	2,3	9,5	8,5	32	

(a) Les spectres ont été effectués dans le tétrachlorure de carbone, sur Varian A 60 à des concentrations de l'ordre de 10% (poids/volume). Les déplacements chimiques sont exprimés en Hz à partir du signal du TMS pris comme référence. (b) H₁ et H₂ sont les protons situés respectivement en position *cis* et *trans* par rapport au proton porté par l'azote et ce quel que soit l'invertomère considéré. (c) T_c^o: les températures de coalescence, difficiles à apprécier, ne sont données qu'à titre indicatif et sont correctes seulement à $\pm 5^\circ$ près.

A température ambiante le phénomène observé peut être schématisé par les différents aspects de la Figure 1. Le spectre de RMN, enregistré sans précaution particulière dans CCl₄ montre pour le CH₂ un signal à 2,12 ppm (δ) et pour le NH, un signal à 0,78 ppm (δ). L'échange du proton NH avec les protons mobiles du milieu est donc rapide. De ce fait les deux protons du méthylène sont magnétiquement équivalents (Figure 1a). En desséchant du mieux possible la solution, on supprime - ou on limite - ces échanges. Le proton NH peut alors coupler avec ceux du méthylène, d'où le système AMX (Figure 1b). On remarque que la partie AM (CH₂) est composée de deux doublets seulement car J_{gem} (J_{H₁H₂}) dans les aziridines secondaires est faible (≤ 1 Hz) (6,7). Ce couplage est alors invisible, en raison de l'élargissement des signaux dû à l'atome d'azote.

L'apparition de l'inéquivalence magnétique des deux protons du méthylène signifie que la vitesse d'inversion de l'azote est suffisamment ralentie pour que la RMN puisse distinguer les positions limites du proton porté par l'azote. Dans ce cas, le proton A dans une position limite devient M dans l'autre, et inversement.

Par double irradiation du proton NH, il ne reste plus que deux signaux pour les protons CH₂, signaux de deux protons inéquivalents dont la constante de couplage n'est pas visible (Figure 1c) le spectre est alors identique à celui obtenu par addition d'eau lourde, à condition que l'enregistrement soit réalisé immédiatement après cette addition (Figure 1c). En effet l'eau lourde provoque rapidement un nouveau phénomène d'échange intermoléculaire, plus rapide que l'inversion, et qui empêche alors de distinguer les deux positions limites.

En faisant varier la température, le spectre évolue de celui d'un système AMX (avec J_{AM} \cong 0) à température ambiante, à celui d'un système A₂X à haute température (Figure 2). La persistance d'un système A₂X permet d'affirmer que le phénomène de coalescence observé est bien

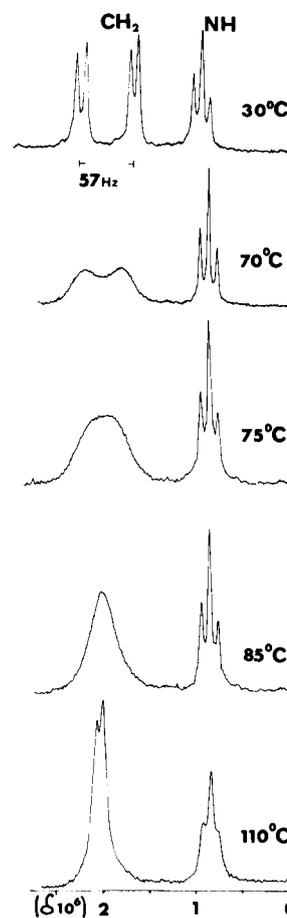


Figure 2. Evolution du spectre de RMN de la diphényl-2,2 aziridine (Varian HA 100) sans solvant.

dû à une augmentation de la vitesse d'inversion de l'azote et non à un échange rapide. Dans cette dernière éventualité, en effet, le couplage HCNH disparaîtrait.

Remarquons qu'il existe une forme d'échange protonique que nous n'avons pas encore évoquée: il s'agit de l'échange intermoléculaire entre molécules d'aziridines. Les résultats obtenus montrent que, s'il existe, il est certainement limité car il ne masque pas le phénomène d'inversion. Il est cependant vraisemblable que les liaisons hydrogène intermoléculaires jouent un rôle dans le phénomène d'inversion à l'état condensé car on constate une diminution du $\Delta\nu_{\max}$ entre l'état condensé et en solution dans CCl_4 .

Par contre, la concentration en aziridine (entre 5% et 25% (poids/volume) dans CCl_4) n'a pratiquement pas d'influence sur les déplacements chimiques.

Cas de la *trans* diphenyl-2,3 aziridine.



En solution dans le tétrachlorure de carbone, le spectre de l'aziridine **2** peut-être schématisé comme sur la Figure 1a: un signal CH à 2,87 ppm (δ) et un signal NH à 1,17 ppm (δ), lorsqu'il est enregistré à température ambiante et sans précaution particulière.

En milieu anhydre, et à température suffisamment basse pour que la vitesse d'inversion soit assez lente, les protons H_1 et H_2 deviennent inéquivalents: avec le proton NH ils constituent un système ABX (Figure 3).

La constante de couplage $^3\text{J}_{\text{H}_1\text{CCH}_2} = 2,3 \text{ Hz}$ est en accord avec les valeurs $\text{J}_{\text{trans}} = 2 \text{ à } 3 \text{ Hz}$ mesurées pour les aziridines secondaires (6,7).

Là encore, la coalescence observée vers 32° est bien attribuable au phénomène d'inversion car, à température plus élevée H_1 et H_2 deviennent magnétiquement équivalents et présentent toujours un couplage avec le proton NH, constituant ainsi un système A_2X .

Remarque - Dans les aziridines étudiées, les valeurs indiquées pour la température de coalescence et la différence de déplacement chimique maximum entre les invertomères ($\Delta\nu_{\max}$) ne constituent sans doute qu'une limite inférieure pour la valeur exacte de ces paramètres. La présence d'une quantité d'eau infime et incontrôlable, peut en effet contribuer à élargir les signaux conduisant à une valeur trop faible pour la température de coalescence.

Attribution des signaux par effet d'ASIS.

A partir d'aziridines *N*-substituées, pour lesquelles l'attribution des protons était bien établie, Yonezawa (8) a montré que le benzène se place préférentiellement du côté opposé au doublet. Lorsqu'on passe d'une solu-

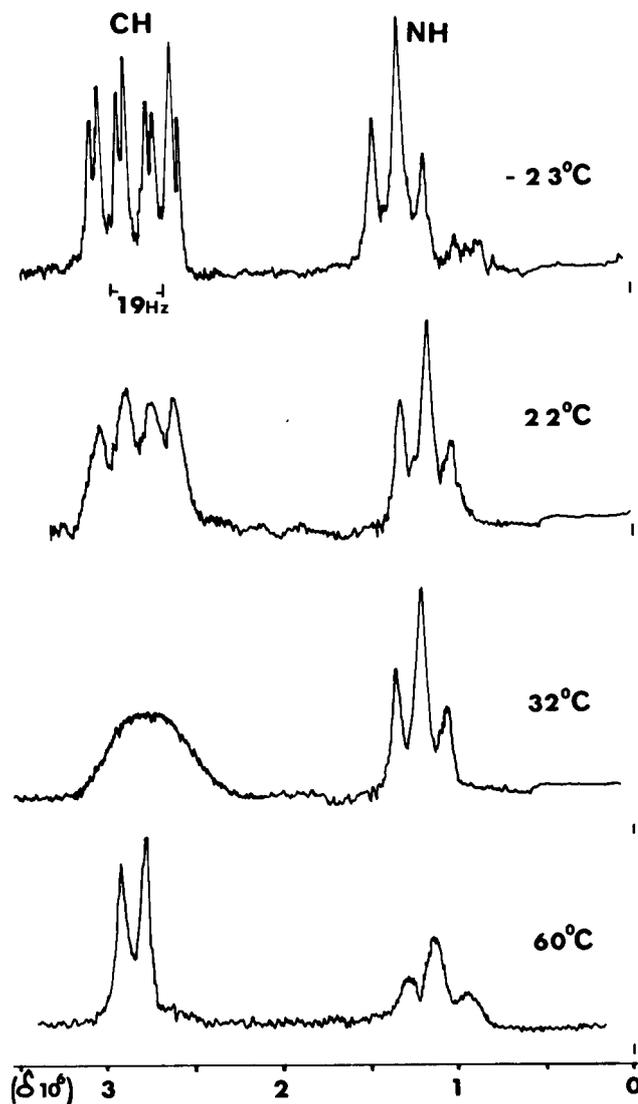


Figure 3. Evolution du spectre de RMN de la *trans* diphenyl-2,3 aziridine (solvant CCl_4 - Varian A 60).

tion dans le tétrachlorure de carbone à une solution benzénique, les protons *cis*, par rapport au substituant de l'azote, sont donc plus déplacés vers les champs forts que les protons *trans*. Ainsi, ce déplacement est de 13,7 et 12,2 Hz respectivement pour les protons *cis* de la méthyl-1 aziridine et de l'éthyl-1 aziridine, et de 3,9 et 2,4 Hz pour les protons *trans*.

Le Tableau II résume nos propres observations.

L'effet d'ASIS nous permet de conclure que les protons en position *cis* par rapport au proton NH, résonnent à des champs plus faibles que les protons en *trans*: ce qui est l'inverse de ce qu'observe Brois pour les *N*-alkyl aziridines (9).

TABLEAU II

Effet d'ASIS: $\Delta = (\delta_{\text{CCl}_4} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}) \text{ Hz}$

Aziridines	νH_1		Δ	νH_2		Δ
	CCl_4	C_6H_6		CCl_4	C_6H_6	
1	150	133,5	+18,5	104	104	0
2	178	167	+11	159	161,5	-2,5

Les déplacements chimiques sont exprimés en Hz à partir du TMS pris comme référence. Les valeurs indiquées sont obtenues à partir de solutions dans CCl_4 à -23° et dans C_6H_6 entre 3 et 5° . Il est probable que pour l'aziridine **2** nous ne puissions atteindre les valeurs limites du déplacement chimique, surtout en solution benzénique. Dans ce cas, en effet, le système ABX n'est pas visible sur le spectre car les signaux sont encore trop élargis et on ne peut apprécier JHCCH trans (on observe deux doublets au lieu de deux doublets dédoublés).

Remerciements.

Les spectres de RMN ont été réalisés par MM. Dall'ava, Roussel, et Tran que nous remercions vivement pour leur collaboration.

REFERENCES

- (1) Pour la partie IV voir: R. Martino, A. Lattes, F. Imberlin, et R. Mathis, *C. R. Acad. Sci.*, **274**, série C, 1568 (1972).
- (2) A. T. Bottini et J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5203 (1958).
- (3a) J. M. Lehn, B. Munsch, Ph. Millie, et A. Veillard, *Theor. Chim. Acta.*, **13**, 313 (1969); (b) A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang, et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6507 (1971).
- (4) T. J. Bardos, C. Szantay, et C. K. Navada, *ibid.*, **87**, 5796 (1965).
- (5) Les spectres sont reproductibles seulement si l'on opère avec des solvants anhydres et des aziridines soigneusement séchées sous vide poussé en présence d'un desséchant puissant.
- (6) S. J. Brois et G. P. Beardsley, *Tetrahedron Letters*, 5113 (1966).
- (7) M. Ohtsuru et K. Tori, *ibid.*, 4043 (1970).
- (8) T. Yonezawa, I. Morishima, et K. Fukuta, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **41**, 2297 (1968).
- (9) S. J. Brois, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **31**, 931 (1969) et *Tetrahedron*, **26**, 227 (1970).

Summary.

This article describes the nitrogen inversion in two symmetric secondary aziridines. It was possible, by nmr, in avoiding the exchange of NH proton with water, to record spectra at different temperatures and to determine the temperature of coalescence. Persistence of coupling H-C-N-H after coalescence demonstrates the attribution of signals multiplicity to both invertomers.