

ETUDE PAR RMN DU ^{13}C D'UN HETEROCYCLE DERIVE DU DIBORA-2,4 DIAZARO-1,3 BENZENE ET DU BORAZINE CORRESPONDANT

S. ALLAOUD, H. BITAR, M. EL MOUHTADI et B. FRANGE*

Laboratoire de Chimie de Coordination, Université Cadi-Ayyad, Boulevard de Safi, Marrakech (Maroc)

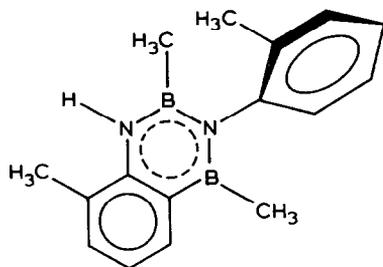
(Reçu le 18 novembre 1982)

Summary

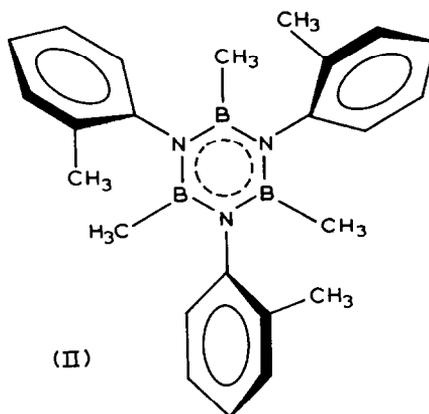
^{13}C NMR spectra and complete assignment by means of coupled spectra and off resonance experiments, are reported for a new kind of organoboron heterocycle and the related borazine ($o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NBCH}_3$)₃; π -charge densities, obtained from LCAO-MO Hückel calculations, are in reasonable agreement with experimental chemical shifts for the former compound.

Résumé

Nous avons interprété les spectres de RMN du ^{13}C d'un hétérocycle bore-azote-carbone d'un type nouveau I ainsi que celui du borazine apparenté ($o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NBCH}_3$)₃, en utilisant essentiellement les spectres non découplés ainsi que la technique de découplage hors-résonance; par ailleurs, les densités de charge π , calculées en utilisant une méthode de Hückel, correspondent sensiblement aux déplacements chimiques mesurés pour le premier composé.



(I)



(II)

Introduction

Après l'utilisation intensive de la RMN du ^{11}B , la RMN du ^{13}C connaît actuellement une faveur grandissante pour l'étude des composés à liaison bore-carbone lorsque la conjugaison est possible. C'est ainsi que les spectres de RMN du ^{13}C de différents phénylboranes ont fait l'objet de trois articles récents [1,2,3] tandis qu'une étude exhaustive, comportant des phénylboranes mais aussi des hétérocycles dans lesquels le bore est relié à un cycle aromatique, discute les résultats obtenus en termes de délocalisation entre l'atome de bore et le cycle aromatique adjacent [4]. Dans le présent article, nous reportons le spectre de RMN du ^{13}C d'un hétérocycle d'un type nouveau I, le diméthyl-2,4 *o*-tolyl-3 méthyl-8 dibora-2,4 diazaro-1,3 naphthalène [5], hétérocycle qui comporte une telle liaison bore-carbone, ainsi que celui du borazine homologue II: les déplacements chimiques de tous les carbones ont pu être attribués et, pour le composé I, comparés aux densités de charge π calculées.

Résultats et discussion

On sait depuis longtemps que, dans les dérivés des *N*-triaryl borazines, tels que II, le groupe aryl relié à l'azote doit se trouver dans un plan sensiblement per-

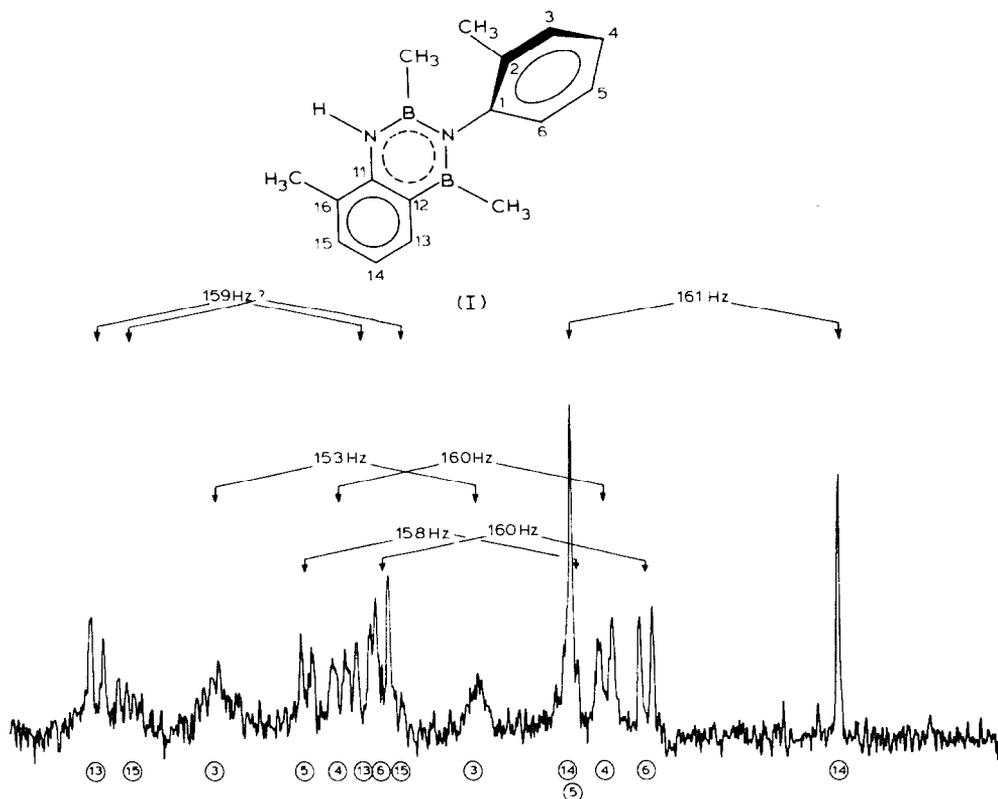


Fig. 1. Spectre non découplé de I (partie aromatique). WC 600 Hz, NT 73650.

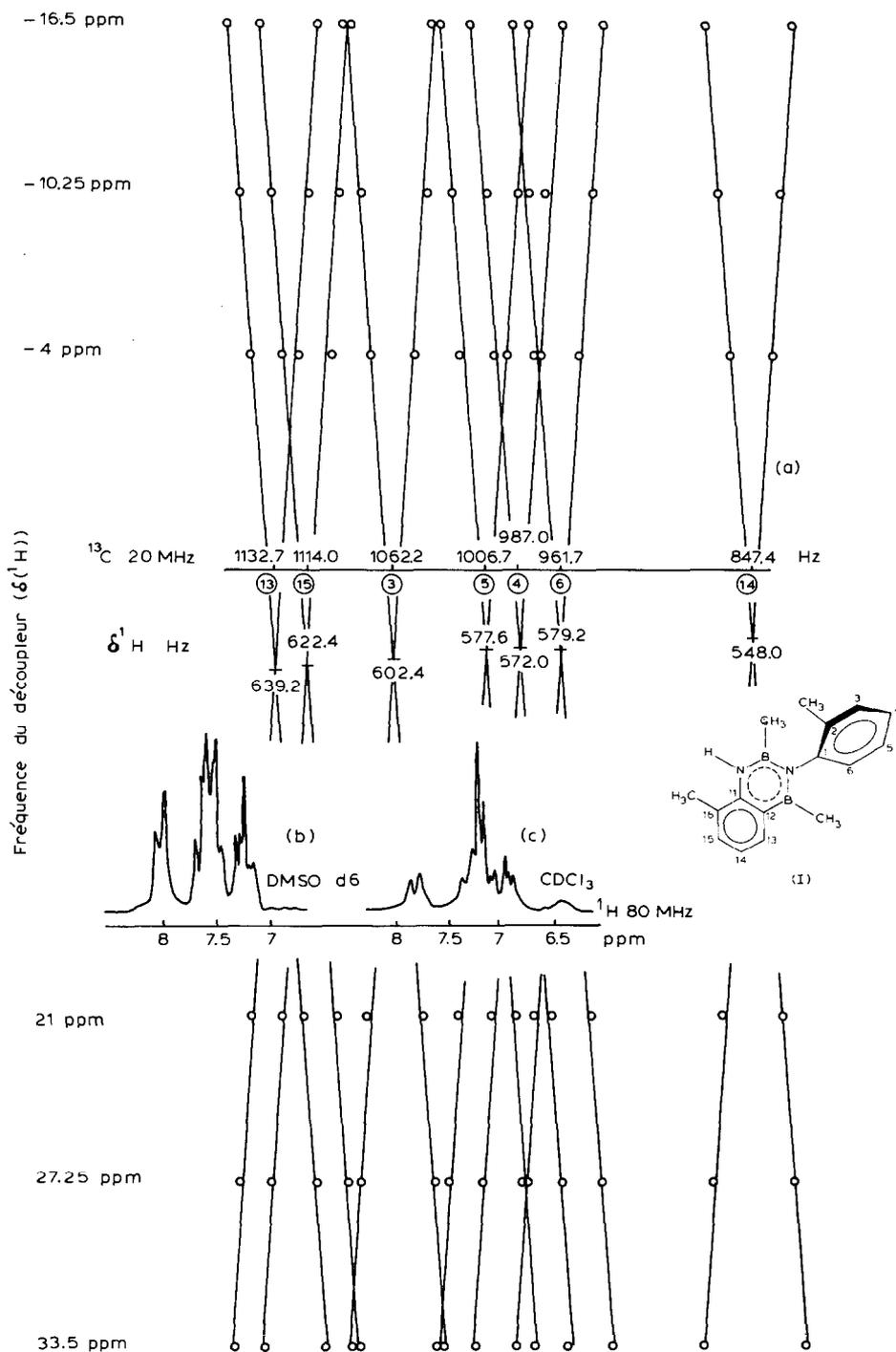
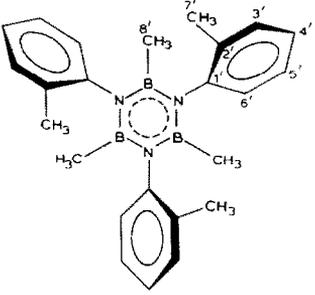
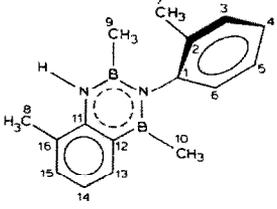


Fig. 2. (a) Corrélation graphique de la partie aromatique du spectre découpé ^{13}C hors-résonance de I (en solution dans CHCl_3) et détermination des déplacements chimiques correspondants du ^1H . NT 10000; référence: CHCl_3 ($\delta(\text{C})$ 77.2 ppm; $\delta(\text{H})$ 7.25 ppm). (b) Spectre de RMN du ^1H de I en solution dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (partie aromatique). (c) Spectre de RMN du ^1H de I en solution dans CDCl_3 (partie aromatique); NH vers 6.4 ppm.

TABLEAU 1

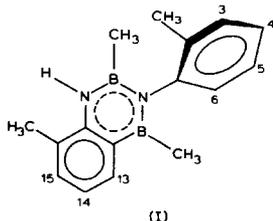
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DU ^{13}C DE I, ET II, EN SOLUTION DANS CHCl_3 , EXPRIMÉS EN ppm PAR RAPPORT AU TMS

		$\delta (^{13}\text{C})$ (ppm)	
1'	147.4		
2'	133.9		
3'	130.3		
4'	126.6		
5'	128.2		
6'	125.1		
7'	18.3		
8'	1.4		
(II)			
		$\delta (^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta (^{13}\text{C})$ (ppm)
1	147.0	9	0.7
2	133.4	10	0.7
3	130.3	11	145.0
4	126.5	12	
5	127.6	13	133.8
6	125.3	14	119.6
7	18.3	15	132.9
8	17.0	16	122.1
(I)			

pendiculaire à celui du cycle borazine [6]; d'ailleurs, des mesures radiocristallographiques récentes fournissent une valeur de 77° à 87° pour ce même angle dans le cas du trimère $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBCl})_3$ [7]. Malgré l'absence de telles données pour le composé I, les résultats obtenus par spectrométrie de masse et par spectrométrie UV sur des dérivés voisins [8] confirment l' "aromaticité" de I et par suite la planéité du squelette ce qui implique que le substituant *ortho*-tolyl extracyclique soit orthogonal. Les spectres de RMN du ^1H de I et II étayaient ces hypothèses: le méthyl de >B-CH_3 dans II est fortement blindé ($\delta -0.27$ ppm dans CHCl_3) [9] par rapport au même groupement dans I ($\delta 0.25$ et 0.50 ppm dans le même solvant) [10]. Par contre la partie aromatique de ces mêmes spectres est d'une interprétation plus délicate: pour II, les quatre protons forment un système ABCD complexe tandis que pour I (en solution dans le $\text{DMSO-}d_6$), une intégration de la partie aromatique fournit les valeurs 2, 4, 2 soit deux protons aromatiques à champ faible, un massif de quatre protons aromatiques au centre et un proton aromatique qui résonne avec l'hydrogène du NH vers les champs forts. On peut donc considérer que le spectre de la partie aromatique de I est constitué par la superposition d'un système ABCD et d'un système ABX; toutefois la partie AB de ce spectre étant fortement dégénérée (on observe un doublet), il ne nous a pas été possible, à la fréquence utilisée, d'analyser ce système ABX. De ce point de vue, les spectres de RMN du ^{13}C nous fournissent beaucoup plus de renseignements. On notera en premier lieu que, parmi les sept

TABLEAU 2

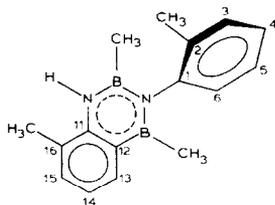
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DU ^1H DE I (partie aromatique) DÉDUITS DES DONNÉES HORS-RÉSONANCE ET COMPARÉS AUX DÉPLACEMENTS CHIMIQUES CORRESPONDANTS DU ^{13}C , EN ppm PAR RAPPORT AU TMS; SOLVANTS: CDCl_3 POUR LE PROTON, CHCl_3 POUR LE ^{13}C



	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)
3	7.53	130.3
4	7.15	126.5
5	7.22	127.6
6	7.24	125.3
13	7.99	133.8
14	6.85	119.6
15	7.78	132.9

carbones porteurs d'hydrogène de I, quatre présentent des déplacements chimiques très proches de ceux de II (à moins de 0.6 ppm près, les autres carbones de I résonnant beaucoup plus loin): il s'agit donc des carbones 3,4, 5 et 6 de I qui correspondent aux carbones 3',4',5' et 6' de II. Le même raisonnement permet l'attribution immédiate des carbones 2 et 16 ainsi que 1 et 11; les deux méthyles reliés au bore, 9 et 10, donnent un seul pic large et de faible intensité alors que le carbone 12, également relié à un atome de bore n'a pu être détecté: tous les auteurs qui ont étudié les arylboranes [1,2,3] ont fait état de ces difficultés d'observation. Finalement, l'utilisation des spectres non découplés de I et II nous a permis d'attribuer individuellement les résonances des différents carbones aromatiques. Pour ce faire, nous utilisons le fait bien établi que, dans les composés aromatiques, les constantes de couplage carbone-hydrogène obéissent, en général, à la relation [11]: $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) \gg ^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$. Par suite, le carbone 14 est immédiatement attribué puisque c'est le seul qui fournisse un doublet de singulets dans le spectre non découplé de I (Fig. 1); quant au carbone 15, il se différencie du carbone 13 par l'existence d'un couplage à longue distance carbone-hydrogène, ce qui entraîne un élargissement notable du massif correspondant: cette situation se rencontre fréquemment dans le cas de dérivés aromatiques à substituants méthyles [12]. Des arguments similaires permettent l'assignation des différents carbones du groupe *o*-tolyl extracyclique; après identification immédiate du carbone 3 ainsi que du carbone 6 qui fournit des doublets de doublets, une ambiguïté subsiste toutefois au niveau des carbones 4 et 5 qui possèdent tous deux une structure fine de triplets. On remarquera cependant que les effets mésomères, provoqués par l'azote extracyclique, impliquent un blindage du carbone 4, en *para*, supérieur à celui du carbone 5, en

TABLEAU 3

DENSITÉ DE CHARGES π DES DIFFÉRENTS CARBONES AROMATIQUES DE I

(I)

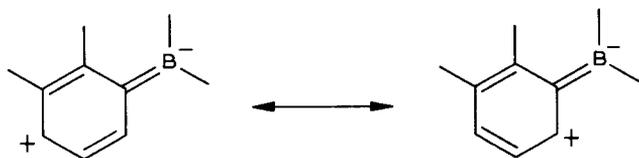
	densité charges π		densité charges π	
1	1,005	11	0,986	
2	1,032	12	1,050	
3	1,006	13	0,932	
4	1,018	14	1,025	
5	1,010	15	0,984	
6	1,010	16	1,051	

position *mé*ta: la même tendance s'observe dans les spectres non découplés de II ainsi que de l'*ortho*-toluidine. L'ensemble des résultats pour le composé I sont rassemblés dans le Tableau 1, les déplacements chimiques du ^{13}C étant exprimés en ppm par rapport au TMS.

Nous avons également effectué des expériences de découplage hors-résonance sur ce même composé I en solution dans le chloroforme CHCl_3 , le découpleur étant centré à $-16,5$, $-10,25$, -4 , $+21$, $+27,25$ et $+33,5$ ppm respectivement sur l'échelle des $\delta(^1\text{H})$ (la fréquence de découpleur a été étalonnée au moyen du solvant CHCl_3). Les déplacements chimiques du proton s'en déduisent (Fig. 2); en utilisant une méthode des moindres carrés, les valeurs calculées de ces déplacements chimiques sont obtenues avec une précision d'environ 0.1 ppm (Tableau 2): comme pour les déplacements chimiques correspondants du ^{13}C , on peut distinguer deux groupes de protons ceux du cycle "hétéro-aromatique" qui résonnent à champ fort ou à champ faible et ceux du substituant qui correspondent à des fréquences intermédiaires, ce qui confirme bien nos observations antérieures sur le spectre de RMN du ^1H de I.

Les résultats obtenus par RMN, tant du ^1H que du ^{13}C , nous ont incité à préciser les densités de charges électroniques π des différents atomes de carbone de I. En utilisant la méthode de Hückel élémentaire et les paramètres usuels de la littérature, le détail de ces calculs doit faire l'objet d'un mémoire ultérieur, on obtient les densités de charges π rassemblées dans le Tableau 3. Un tel calcul, limité de plus à un unique composé, ne saurait avoir une signification intrinsèque, d'autant plus que, si les déplacements chimiques du ^{13}C dépendant de la densité électronique π portée par chaque atome de carbone, ils dépendent également de très nombreux autres facteurs dont par exemple l'anisotropie de liaison [13]. Il n'en reste pas moins que, à l'intérieur du squelette plan du composé I, la perturbation observée au niveau de la répartition des charges π correspond bien à l'effet mésomère résultant de l'interac-

tion d'un atome de bore tricoordonné avec un groupement organique insaturé, effet qui se transmet à l'intérieur du cycle aromatique selon le schéma:



Conclusion

Comme de nombreux auteurs l'ont déjà signalé [14,15], la RMN du ^{13}C s'est avéré être un outil extrêmement précieux pour l'étude de la liaison bore-carbone dans le cas des composés aromatiques comportant un substituant bore et ce, en dépit des difficultés expérimentales inhérentes à la nature quadrupolaire du noyau de bore (^{10}B , 19.8%, $I = 3$ et ^{11}B , 81.2%, $I = 3/2$); le carbone lié au bore est en effet très difficile à déceler et, par ailleurs, on n'observe pas la constante de couplage bore-carbone. De plus, dans la mesure où les déplacements chimiques des carbones aromatiques sont sensibles aux interactions π avec le bore, la RMN du ^{13}C devrait permettre d'aborder sous un angle nouveau le concept d'aromaticité des hétérocycles du type borazarobenzène ou diboradiazarobenzène [16], le composé I ici décrit constituant le dérivé le plus simple connu à ce jour de ce dernier type.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN du ^1H et du ^{13}C ont été enregistrés au moyen d'un appareil VARIAN FT 80. Pour le proton, nous avons utilisé des tubes de 5 mm, le solvant étant le chloroforme deutérié ou le DMSO deutérié, pour le ^{13}C , des tubes de 10 mm, le solvant étant le chloroforme normal CHCl_3 (nous obtenons le verouillage du champ au moyen de D_2O contenue dans un tube de 5 mm concentrique). Les déplacements chimiques du proton sont mesurés par rapport au TMS; ceux du carbone 13 sont enregistrés par l'appareil par rapport au chloroforme puis rapportés au TMS en utilisant: $\delta(\text{TMS}) = \delta(\text{CHCl}_3) + 77.2$ ppm. Les calculs de densités de charges ont été effectués sur microordinateur DURANGO-F 85. La préparation des composés I et II a déjà été décrite dans des mémoires antérieurs [6,10], la pureté des produits ayant été contrôlée par CPV (colonne OV 101, température du four 260°C) *.

Bibliographie

- 1 B.R. Gregg, W.J. Layton et K. Niedenzu, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 29.
- 2 K. Niedenzu, K.D. Müller, W.J. Layton et L. Kombrowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 439 (1978) 112.
- 3 C. Brown, R.H. Cragg, T. Miller, D.O'N. Smith et A. Steltner, J. Organometal. Chem., 149 (1978) C34.

* Bien que le composé II puisse exister sous deux formes isomères [17], lors de la réaction du chlorure de bore sur l'*ortho*-toluidine puis, après méthylation, nous avons toujours obtenu le dérivé "cis", dérivé dans lequel les trois groupements méthyles portés par les trois phényles se trouvent du même côté du plan du cycle borazine.

- 4 J.D. Odom, T.F. Moore, R. Goetze, H. Nöth et B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 15.
- 5 En l'absence de nomenclature officielle, nous avons retenu celle proposée par Dewar dans M.J.S. Dewar, *Adv. in Chem. Ser.*, 42 (1964) 227.
- 6 W. Gerrard, E.F. Mooney et D.E. Pratt, *J. Appl. Chem. (London)*, 13 (1963) 127.
- 7 W. Schwarz, D. Lux et H. Hess, *Cryst. Struct. Commun.*, 6 (1977) 431.
- 8 A. Rizzo et B. Frange, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 1.
- 9 I.M. Butcher, W. Gerrard, J.B. Leane et E.F. Mooney, *J. Chem. Soc.*, 4 (1964) 4528.
- 10 B. Frange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 1216.
- 11 F.W. Wehrli et T. Wirthlim, *Interpretation of Carbon 13 NMR Spectra*, Heyden, London, 1978, p. 55.
- 12 F.J. Weigert, J. Husar et J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 131.
- 13 G.L. Nelson et A.E. Williams, *Prog. in Phys. Org. Chem.*, vol. 12, 1976, p. 234.
- 14 B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 439.
- 15 R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak et B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1884.
- 16 Pour une revue des hétérocycles du type borazarobenzène, voir M.J.S. Dewar et W. Poesche, *Prog. in Boron Chem.*, vol. 1, 1964, p. 249. Quant aux hétérocycles du type diboradiazarobenzène, ils ont été décrits dans: R. Köster et K. Iwasaki, *Adv. in Chem. Ser.*, 42 (1964) 148.
R.K. Bartlett, H.S. Turner, R.J. Warne, M.A. Young et I.J. Lawrenson, *J. Chem. Soc., A* (1966) 479. J. Cueilleron et B. Frange, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 107; *ibid.*, (1972) 584.