

NITROXYDES VI :
RADICAUX LIBRES STABLES PIPERIDINIQUES ET PYRROLIDINIQUES
EFFETS DE SOLVANTS SUR LES SPECTRES U.V. ET R.P.E..
MOBILITE CONFORMATIONNELLE DES RADICAUX.

Mme R. BRIERE, MM. H. LEMAIRE et A. RASSAT.
Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires
Chemin des Martyrs, Grenoble.

(Received 18 April 1964)

Mamedova, Neiman et Rozantzev (1)(2) ont décrit récemment une préparation de radicaux libres dérivés de la triacétoneamine et en ont étudié quelques propriétés chimiques.

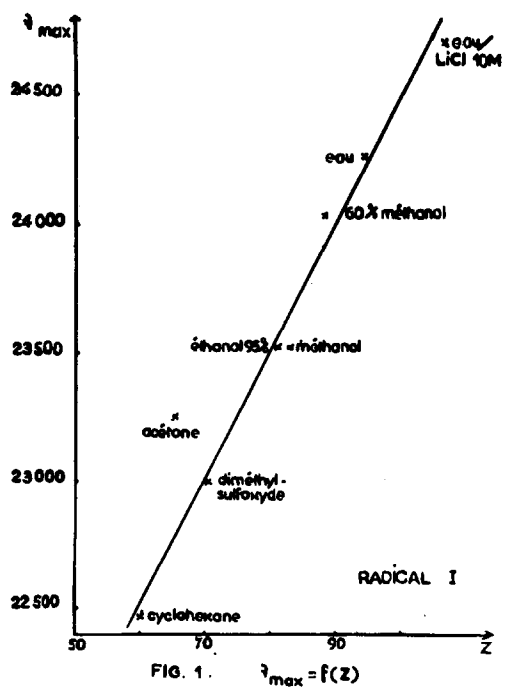
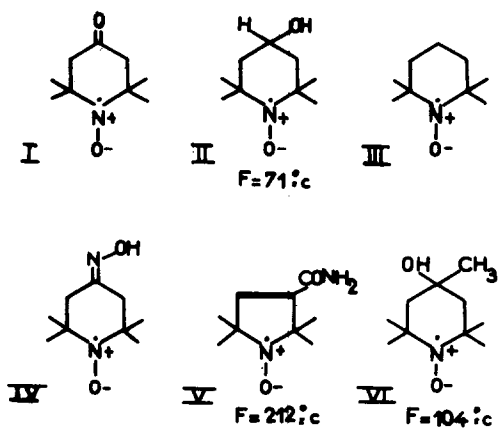
L'objet de cette note est de signaler d'autres propriétés physiques et chimiques intéressantes des radicaux de ce type, que nous avons été amenés à utiliser pour des études de polarisation dynamique en champ faible (3).

Nous avons étudié les radicaux suivants (Tableau I) préparés par des méthodes connues (2)(4) :

Tetraméthyl-2,2,6,6 aza-1cyclohexanone-4oxyde-1(I)
Tetraméthyl-2,2,6,6 aza-1cyclohexanol-4oxyde-1(*) (II)
Tetraméthyl-2,2,6,6 aza-1cyclohexane oxyde-1(III)
Tetraméthyl-2,2,6,6 aza-1cyclohexanoxime-4oxyde-1(IV)
Tetraméthyl-2,2,5,5 aza-1cyclopentène-4carboxamide-4oxyde-1(*) (V)
Tetraméthyl-2,2,6,6 aza-1cyclohexanol-4méthyl-4oxyde-1(*) (VI)

(*) Produit nouveau, microanalyse satisfaisante.

TABLEAU 1



- 1°. Une propriété essentielle de ces nitroxydes, non signalée par les auteurs russes, est le caractère non basique de ces radicaux. D'un point de vue préparatif, un simple lavage à l'acide permet de les séparer de l'amine de départ. D'un point de vue structural, ce résultat indique une participation du doublet libre de l'azote à une liaison à trois électrons azote-oxygène, ce qui a pour conséquence d'éloigner l'électron non apparié de l'oxygène, point le moins protégé d'une attaque extérieure, ce qui contribue à la stabilité de ces radicaux.
- 2°. Le spectre ultra-violet de ces radicaux est analogue à celui du di-t-butylnitroxyde(5). Il comporte deux bandes d'absorption :
- . une bande dont le λ_{\max} est voisin de 450μ avec un ϵ de l'ordre de 5, qui est à l'origine de leur couleur rougeâtre.
 - . une bande de λ_{\max} voisin de 240μ et d' $\epsilon \approx 3000$ (*).
- La première bande est sensible aux effets de solvants, le λ_{\max} , dans un solvant polaire, étant inférieur au λ_{\max} mesuré dans un solvant non polaire.

Solvants	Z(Kosower)	λ_{\max} (μ)	ϵ (cm^{-1})
Hexane		450	22.222
Tetrahydrofuranne		450	22.222
Cyclohexane	60,1	445	22.470
Diméthylsulfoxyde	70,4	435	23.000
Acétone	65,7	430	23.255
Ethanol 95 %	81,2	425	23.530
n Butanol	77,7	425	23.530
Méthanol	83,6	425	23.530
Trifluoro-22éthanol		420 et 410	23.800 et
60 % Méthanol 40 % Eau	88,4	416	24.400 24.040
Eau	94,6	412	24.270
LiCl 10 M dans l'eau	106,8	405	24.700

Tableau II

(*) les auteurs russes ne signalent que cette bande (6)

En première approximation, le groupement nitroxyde peut être décrit comme un groupe cétyle, c'est à dire un carbonyle ayant fixé un électron dans le premier niveau π^* anti-liant. Le comportement de cette bande à 450 $m\mu$ selon le solvant, est caractéristique d'une transition $n \rightarrow \pi^*$, interdite ici pour des raisons de symétrie, d'où le faible ϵ . La fréquence du maximum d'absorption varie linéairement avec le facteur Z de Kosover (7) (Fig. 1).

Phénomène important, la variation de a_N , écart hyperfin de l'azote, constatée en résonance électronique lorsque l'on change le solvant, est elle aussi reliée au facteur Z (Fig.2) et non à la constante diélectrique du milieu (8).

- 3°. Bien que ces radicaux aient des structures très voisines les spectres de résonance électronique permettent d'en observer différentes caractéristiques en relation avec la structure.
- a) La figure 3 montre le spectre observé avec le radical I en solution dans le diéthylène glycol. Il comporte une structure principale à trois raies, due à une interaction électron-azote 14, visible dans tous ces radicaux, et un premier système de satellites dû à une interaction électron-azote 15 à la proportion naturelle, identifié par comparaison avec le spectre du même radical enrichi en N^{15} (9). Le deuxième système de satellites, attribué au carbone 13 en position méthyle à la proportion naturelle (10) n'est visible que sur les radicaux à raie étroite, comme la cétone I, l'oxime IV, et l'amide pyrrolidinique V. Lorsque la raie est trop large pour observer le C^{13} (radicaux II, III, VI) on peut, par contre, résoudre une structure hyperfine due aux protons des groupes méthyles, comme par exemple pour le radical III (Fig.4, raie centrale du spectre du radical III).
- b) En plus de ces caractères qualitatifs qui permettent d'identifier le radical d'après son spectre de Résonance Paramagnétique Electronique, il faut aussi signaler quelques caractères quantitatifs :

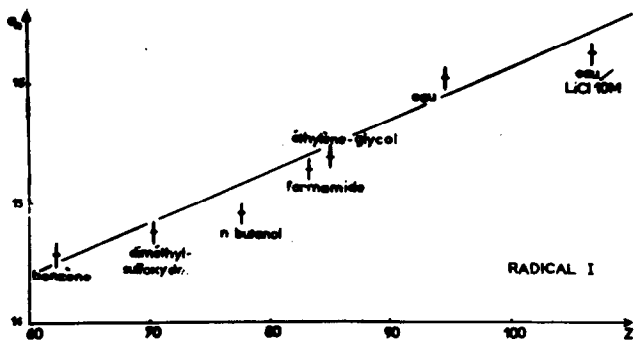


FIG. 2. $\alpha_n = f(z)$

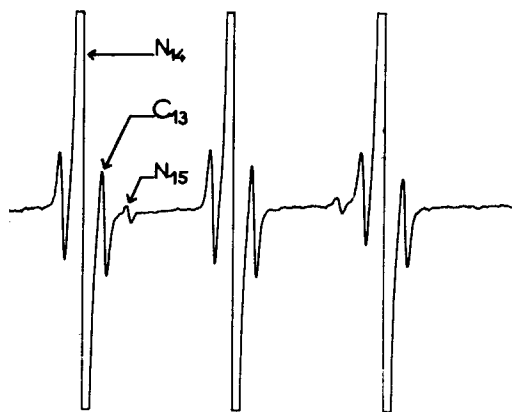


FIG. 3.



- . la variation de a_N avec le solvant, déjà signalée plus haut.
- . la variation de a_N avec la structure : les radicaux étant en solution dans le même solvant, le diéthylène glycol,

Radical	I	II	III	IV	VI
a_N	15,11	16,11	16,30	15,49	15,96

On remarquera que, dans la série pipéridinique, passant du radical III au radical I, le a_N décroît lorsque l'on remplace un groupement $>CH_2$ par un groupement cétone, $>C=O$, donc lorsqu'on introduit un fort moment dipolaire à l'opposé du groupement nitroxyde. Les radicaux II, IV et VI se placent entre ces deux extrêmes, aussi bien du point de vue moment dipolaire du substituant que du a_N mesuré.

- . la variation de a_{C13} avec la structure :

Radical	DTBN	I	IV	V
a_{C13}	4,8	5,9	5,9	6,6

Par contre, dans le cas des radicaux II ou III où il n'a pas été possible d'observer de C_{13} , mais où les raies sont larges et cachent une structure hyperfine due aux protons, il est fort probable que la structure est bloquée.

Les préparations détaillées de ces radicaux et la discussion des spectres paraîtront dans d'autres revues.

REFERENCES

- (1) M.B. Neiman, E.G. Rozantzev, Y.G. Mamedova, Nature, 196, 472, (1961).
- (2) E.G. Rozantzev et M.B. Neiman, Tetrahedron, 20, 131, (1964).
- (3) R. Besson, H. Lemaire, A. Rassat, A. Salvi et P. Servoz-Gavin, Communication au Colloque Ampère à Bordeaux (1963)
- (4) R. Brière, H. Lemaire et A. Rassat, Bull.Soc.Chim.France, (1964) sous presse.
- (5) A.K. Hoffmann, A.T. Henderson, J.Amer.Chem.Soc., 83, 4671, (1961).
- (6) M.B. Neiman, E.G. Rozantzev et Y.G. Mamedova, Nature, 200, (1963). 256.
- (7) E.M. Kosower, J.Amer.Chem.Soc., 80, 3253, (1958).
- (8) Y. Deguchi, Bull.Chem.Soc.Jap., 35, 260, (1962)
- (9) O.L. Lebedev, M.L. Khidkekel, Doklady Akad.Nauk SSSR, 140, 132#, (1961).
- (10) H. Lemaire, A. Rassat, P. Servoz-Gavin et G. Berthier, J.Chim.Phys., 1247, (1962).
- (11) A. Mossel, C. Romers and E. Mavinea, Tetrahedron Letters, 19, 1247, (1963).
- (12) P. Groth et O. Hassel, Tetrahedron Letters, 2, 65, (1964).