

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE D'ANGLES  
 DE TORSION DANS DES SYSTEMES CONJUGUES

M. L. Martin Cl. Andrieu et G. J. Martin

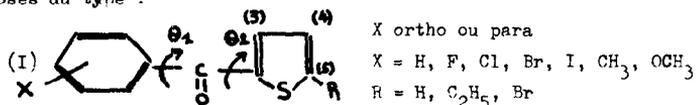
Laboratoire de Chimie organique Physique, Faculté  
 des Sciences de Nantes

Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne, Faculté  
 des Sciences de Paris

Laboratoire de Chimie Générale II, Faculté des  
 Sciences de Rouen

(Received 1 January 1966)

Dans les systèmes insaturés conjugués la mésomérie tend à imposer une planéité moléculaire. Cependant l'introduction de substituants volumineux est susceptible de créer une gêne stérique entraînant une torsion du système. C'est le cas notamment des acétophénones  ; la molécule, plane pour R=H est caractérisée, si R est encombrant, par un angle de déformation  $\Theta$  entre les plans Ph et C=O. Cette torsion s'accompagne d'une inhibition de résonance, le groupe carbonyle ne pouvant plus transmettre facilement au cycle son effet -E. Différentes méthodes physiques : moments dipolaires, spectroscopie d'absorption électronique etc... (1), ont été appliquées à l'étude de ce phénomène. Récemment la R.M.N. a apporté, (2-3-4) par l'intermédiaire des déplacements chimiques  $\delta^{13}\text{C}$  (2) notamment, des données cohérentes sur ces déformations moléculaires. Nous nous proposons de montrer que la résonance protonique permet de mettre en évidence les angles de torsion résultant de facteurs stériques dans des composés du type :



(1) Newman M.S. Steric Effects in Organic Chemistry Wiley New-York 1956

(2) Dhani K.S., Stothers J.B. Tetrahedron Lett. 631 - 1964

(3) Boden N., Emsley J.W., Feeney J., Sutcliffe L.H. Molecul.Phys. 8-467-1964

(4) Mislow K., Glass M.A.W., Hopps H.B., Simon E. J. Amer.Chem.Soc. 86-1710-1964

(5) Andrieu C., Bertin D., Lumbroso H., C.R. Acad.Sci. 260 - 131 - 1965

La conjugaison des groupes thienyle 2, carbonyle, et phényle tend à conférer à ces molécules une structure plane. A cet égard l'étude des moments dipolaires indique que  $\Theta_1 = \Theta_2 = 0$  pour le benzoyl 2 thiofène (R = H, X = H) (5).

Par contre, l'introduction de substituants en ortho du carbonyle est susceptible de modifier la configuration moléculaire et nous avons examiné ce problème en comparant l'influence sur les déplacements chimiques thioféniques de différentes substitutions X, en ortho ou para du carbonyle.

Les spectres des systèmes thienyle -2 (R=H) sont de type ABC interprétables approximativement au premier ordre ( $\nu_5 - \nu_4$ ) voisin de 30 à 40 Hz.) Nous les avons généralement analysés suivant le modèle ABX. Les résultats ci-dessous montrent que ce traitement est justifié dans une limite de précision de 0,02 ppm sur les déplacements chimiques et 0,15 Hz sur les couplages, pour le composé type I :

$$X = \text{Cl para} ; \quad R = \text{H} ; \quad H_3 = \text{B} ; \quad H_4 = \text{X/C} ; \quad H_5 = \text{A}$$

	$\delta_A$ (ppm)	$\delta_B$	$\delta_{X/C}$	$J_{AB}$ (Hz)	$J_{AX/AC}$	$J_{BX/BC}$	
Origine							
$\frac{1}{2}(\delta_A + \delta_B)$	Analyse	- 0.0440	+0.0440	0.515	1.13	4.84	3.79
	ABX						
	Analyse	- 0.0435	-0.0435	0.498	1.09	4.93	3.74
	ABC (6)						

Si R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> le spectre des protons 3 et 4 du thiofène est du type simple AB. Afin d'éviter les effets de cycles intermoléculaires nous avons étudié les produits (solides ou liquides) en solution diluée dans CCl<sub>4</sub>.

L'étude des molécules substituées en para de C=O montre que les effets électroniques de X ne se transmettent que faiblement au motif thiofénique. En effet les déplacements chimiques des protons 3, 4 et 5 (R=H) restent voisins de 7.55 ± 0.05 ppm 7.08 ± 0.05 ppm et 7.62 ± 0.05 ppm pour des substituants X présentant des effets inducteurs et mésomères différents (tableau 1). Ce résultat apparaît plus clairement si l'on considère

(6) Castellano S., Bothner-By A.A., J.Chem. Phys. 41 - 3863 - 1964

les écarts de déplacements chimiques,  $\delta_3 - \delta_4$  par exemple, moins sensibles aux erreurs expérimentales : ces valeurs diffèrent au maximum de 0.024 ppm (tableau 1).

Réciproquement le remplacement de R=H par R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et R=Br ne provoque pas d'effet notable sur les déplacements chimiques des protons aromatiques (7).

On peut alors supposer qu'à configuration identique, le phénomène reste du même ordre de grandeur pour X ortho et X para et donc, qu'un substituant ortho modifie peu les effets électroniques transmis au groupe thiénylène. Dans ces conditions on attend des valeurs  $\delta_3$ ,  $\delta_4$  et  $\delta_5$  (X ortho) voisines des valeurs précédentes (X para) (Tableau 1).

On constate en effet (tableau 2) que tel est sensiblement le cas pour  $\delta_4$  et  $\delta_5$ .

Par contre la substitution en ortho du carbonyle entraîne un déplacement notable de  $\delta_3$  vers les champs forts. Nous avons fait ressortir ce résultat en introduisant (tableau 2) l'effet du remplacement de X para par X ortho sur l'écart des déplacements chimiques ( $\delta_3 - \delta_4$ ). On voit que la différence  $(\delta_3 - \delta_4)_{X \text{ para}} - (\delta_3 - \delta_4)_{X \text{ ortho}}$  augmente dans la série : H < F < OCH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub> < Cl < Br < I

Cet ordre, qui ne coïncide d'ailleurs pas avec celui que l'on attendrait d'une transmission des effets électroniques de X, correspond à l'ordre croissant des rayons des sphères d'action (figure 1)

On peut donc penser que le phénomène observé résulte d'une torsion moléculaire introduite par effet stérique du substituant X en ortho du carbonyle.

La connaissance du déplacement chimique  $\delta_3$  dans une structure orthogonale nous permettrait de déterminer approximativement, pour une loi de variation donnée  $\delta = f(\text{angle})$ , les angles de torsion liés aux différents substituants. Nous préciserons ce point (7) par l'étude de composés substitués, en ortho du carbonyle, par des groupements X très encombrants (par exemple X = t C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

(7) Martin M.L., Andrieu C., Martin G.J. A paraître.

Plusieurs effets sont susceptibles de contribuer à cette variation du déplacement chimique  $\delta_3$ .

- une modification de l'effet de cycle intramoléculaire dû à la circulation électronique dans le noyau benzénique.
- une variation par inhibition de résonance de l'effet électronique transmis au thiényne.
- enfin des variations de l'effet électrique, liées à la fois, à la nature de X et à la géométrie moléculaire.

On prévoit en effet que ces facteurs agiront principalement sur le proton 3, spatialement le plus voisin du cycle et, par ailleurs, le plus sensible aux effets électroniques d'un substituant en ortho.

Les importances relatives de ces phénomènes sont difficiles à évaluer ; nous nous proposons d'en préciser, dans une étape ultérieure, les ordres de grandeur théoriquement prévisibles pour des structures de ce type.

- T A B L E A U I -

Déplacements chimiques en ppm (TMS) des protons du motif thiényle 2 dans les composés I substitués par X en para du carbonyle. \*L'enchevêtrement des spectres des parties aromatiques et thiényle entraîne une imprécision sur la localisation des transitions.

X \ R	H				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	δ <sub>5</sub>	δ <sub>3</sub> -δ <sub>4</sub>	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	δ <sub>3</sub> -δ <sub>4</sub>
H	7.533*	7.076	7.693 *	0.462	7.36	6.76	0.600
F	7.578	7.128	7.663	0.452	7.32	6.74	0.581
Cl	7.57	7.12	7.66	0.455	7.36	6.77	0.585
Br	7.560	7.086	7.620	0.473	7.38	6.80	0.580
I					7.35	6.77	0.576
OCH <sub>3</sub>	7.53	7.04	7.57	0.490	7.35	6.74	0.611
CH <sub>3</sub>	7.51	7.04	7.57	0.478	7.33	6.73	0.601

- T A B L E A U II -

Déplacements chimiques en ppm des protons du motif thiofénique dans les composés I substitués par X en ortho du carbonyle \*Voir tabl. 1 \*\*Nous utilisons le rayon de l'oxygène.

X \ R	H				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rayons des sphères d'action en Å <sup>(8)</sup>
	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	δ <sub>5</sub>	δ <sub>3</sub> -δ <sub>4</sub>	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	δ <sub>3</sub> -δ <sub>4</sub>			
H	7.538*	7.076	7.693*	0.462	7.36	6.76	0.600	0	0	0.94
F	7.45	7.05	7.64	0.405	7.24	6.74	0.495	0.047	0.086	1.39
Cl	7.31	7.03	7.70	0.273	7.11	6.72	0.388	0.182	0.197	1.89
Br	7.26	7.03	7.66	0.245	7.09	6.72	0.363	0.228	0.217	2.11
I	7.31	7.06	7.69	0.243	7.07	6.75	0.326		0.250	2.20
OCH <sub>3</sub>	7.32	6.98	7.57	0.341	7.12	6.685	0.435	0.149	0.176	1.45**
CH <sub>3</sub>	7.32	7.01	7.60	0.308	7.14	6.72	0.411	0.170	0.190	1.73

(8) Ferguson L. N. The Modern Structural Theory of Organic Chemistry, Prentice - Hall, New - Jersey - 1964.

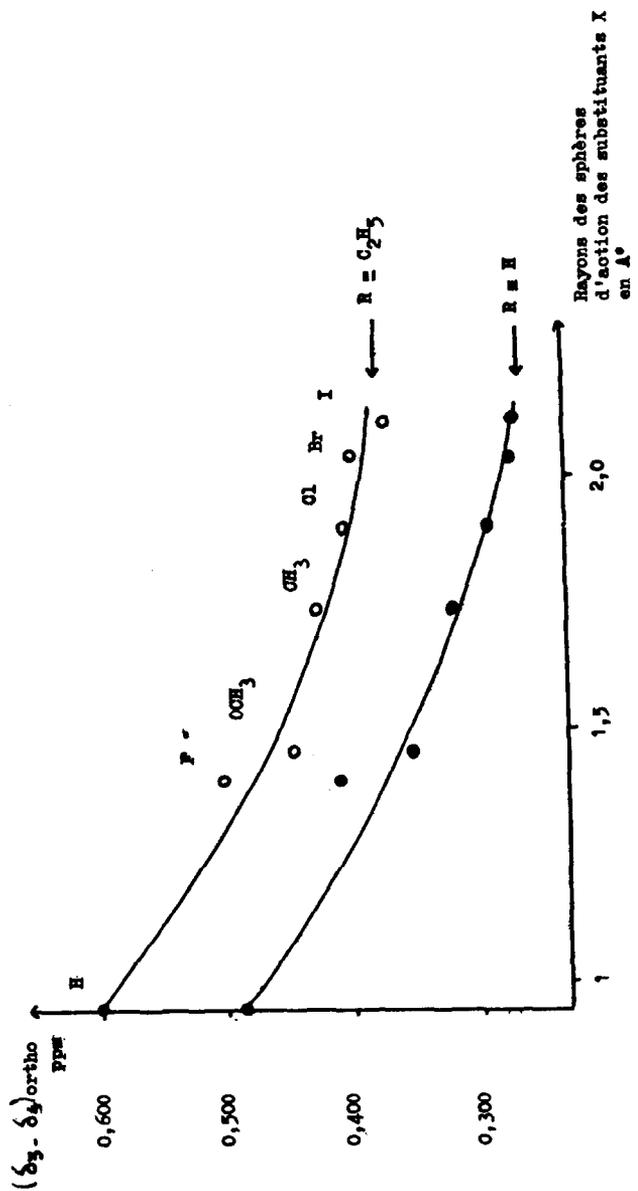


Fig. 1 - Variation de la différence  $\delta_3 - \delta_4$  en fonction du rayon des sphères d'action des substituants X dans les benzylthiofènes étudiés.