

MISE EN EVIDENCE PAR R.M.N. DE ROTAMERES PRIVILEGIES

DANS LES PENTENES - 2 - NITRILES

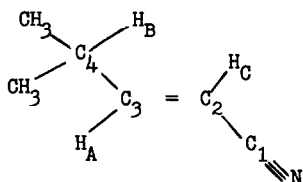
Pierre LACONCHE\*, Jean DUPLAN\*\*, Gérard DESCOTES\*, Jean DELMAU\*\*

\* Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, 93, Rue Pasteur  
69 - LYON 7ème

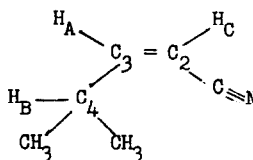
\*\* Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne. Faculté des Sciences de Lyon.

(Received in Belgium 3, January 1967)

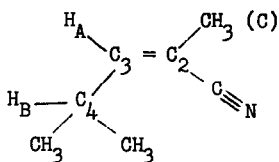
Cette étude porte sur des méthyl-4 pentène-2-nitriles (1).



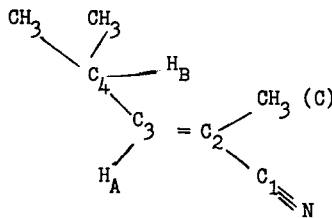
I



II



III



IV

dérivés pour lesquels on peut envisager différentes rotamères autour de la liaison  $C_3 - C_4$ .

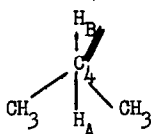
Pour le butène-1, Bothner-By et Coll (2) ont montré qu'il existait autour de la liaison  $C_2 - C_3$ , trois rotamères d'égale probabilité de présence, la double liaison pouvant être indifféremment éclipsée par l'un des deux hydrogènes ou le méthyle portés par  $C_3$  (3)

Le dérivé I confirme ce résultat : à la température ordinaire il y a interconversion entre trois rotamères d'égale population.

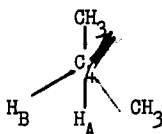
Dans les dérivés II, III et IV où le groupement isopropyle porté par  $C_3$  est au contraire cis par rapport à un substituant ( $-C\equiv N$  dans II et III,  $CH_3$  dans IV), il n'existe pratiquement que le rotamère dans lequel  $H_B$  est éclipsé par la double liaison.

### CARACTERISTIQUES DES SPECTRES

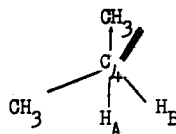
L'examen des représentations de type Newman des trois rotamères possibles



(a)



(b)



(c)

montre qu'un échange rapide (ce qui est certainement le cas) rend équivalents les deux méthyles, quel que soit le rapport des populations. Effectivement, dans tous les produits étudiés, nous n'observons qu'un seul signal pour les deux méthyles.

Par contre, voyons comment les constantes de couplages entre protons, pourront être utilisées.

#### a) Constantes de couplages vicinales

Nous nous intéresserons au couplage des protons A et B de l'enchaînement  $H_A C_3 - C_4 H_B$  dans lequel le carbone  $C_3$  est hybridé  $sp^2$ . L'interaction entre ces protons vicinaux met essentiellement en jeu le recouvrement des orbitales  $\sigma$  traduit par la loi de Karplus. Cette interaction dépend de l'angle dièdre des plans  $H_A C_3 C_4$  et  $H_B C_4 C_3$ ; maximale pour  $\Theta = 180^\circ$  (11 cps), elle s'annule pour  $\Theta = 90^\circ$ , puis augmente à nouveau jusqu'à 8 cps pour  $\Theta = 0^\circ$  (4), (5), (6), (7).

L'échange étant rapide entre les conformations (a), (b), (c), si les trois rotamères ont une même population, la valeur observée sera une moyenne qui se situe aux environs de 6,5 cps. Par contre, l'existence du rotamère (a) sous forme privilégiée implique un angle dièdre de  $180^\circ$  auquel correspond un couplage de 11 cps.

Remarquons que les résultats précédents ne sont pas affectés sensiblement si l'on fait intervenir l'interaction correspondant au recouvrement des orbitales  $\pi$  de la double liaison et  $\sigma$  de la liaison  $H_B - C_4$ : nulle lorsque  $\Theta = 180^\circ$  (rotamère (a), cette interaction prend une valeur moyenne qui est faible dans les rotamères (b) et (c) (8).

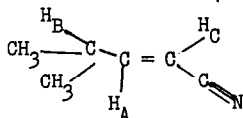
#### b) Constantes de couplage allylique

Le couplage allylique (9)  $J_{BC}$  est lié, dans I et II, à un recouvrement de l'orbitale  $\sigma$  de la liaison  $C_4 - H_B$  avec l'orbitale  $\pi$ . Dans III et IV le couplage allylique  $J_{AC}$  est dû à un recouvrement des orbitales  $\sigma$  des protons méthyliques (C) avec cette même orbitale  $\pi$  (10).

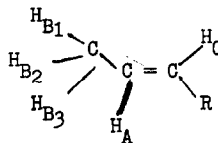
Le signe de ces couplages peut être positif ou négatif (2), (11).

#### Méthyl-4 pentène-2 nitrile trans

Le proton  $H_C$  résonne à 5,3 ppm, il présente avec  $H_A$  un couplage trans  $J_{A-C} = 16,5$  cps et avec  $H_B$  un couplage allylique  $|J_{C-B}| = 1,5$  cps.



I



I'

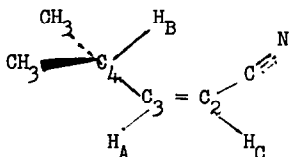
cette valeur de 1,5 cps pour le couplage allylique correspond à un mélange en quantités égales des trois conformères (a), (b), (c). C'est en effet sensiblement la valeur qui est trouvée pour  $J_{BC}$  dans l'enchaînement I'.

Le proton  $H_A$  qui résonne à 5,3 ppm présente de son côté, un couplage  $J_{AB} = 6,5$  cps avec le proton  $H_B$ .

Cette valeur est aussi celle observée dans l'enchaînement I' pour  $J_{AB}$  moyen entre 3 conformations également probables. Notre conclusion se trouve confirmée : dans le dérivé I, il y a échange rapide entre 3 conformères de populations peu différentes.

#### Méthyl-4 pentène-2 nitrile cis

La résonance du proton C est un doublet à 5,2 ppm avec  $J_{cis} = J_{AC} = 11$  cps. Aucune structure fine n'apparaissant, le couplage allylique  $H_C - H_B$  est nul. Sur l'autre proton éthylénique  $H_A$  qui résonne à 6,3 ppm, outre le couplage précédent  $J_{cis} = 11$  cps, il apparaît un couplage  $J_{AB} = 10$  cps avec le proton  $H_B$  du groupe isopropyle. Ces valeurs des constantes  $J_{AB} = 10$  cps et  $J_{CB} = 0$  cps montrent que ce dérivé est essentiellement dans la conformation (a) :



- L'angle dièdre  $H_A C_3 C_4$ ,  $H_B C_4 C_3$  est alors de  $180^\circ$  d'où la forte valeur (10 cps) de  $J_{AB}$ .
- Le recouvrement de l'orbitale de la liaison  $C_4 H_B$  avec l'orbitale  $\pi$  est nul d'où interaction allylique  $J_{CB} = 0$  cps.

Comme on pouvait le prévoir, le dérivé se trouve dans la conformation pour laquelle l'interaction isopropyle-nitrile est minimale.

#### Diméthyl-2,4 pentène-2 nitrile trans

De l'observation du proton  $H_A$  qui résonne à 5,97 ppm, nous tirons le couplage vicinal  $J_{AB} = 10$  cps et le couplage allylique  $|J_{AC}| = 1,8$  cps (ce dernier couplage est surtout apparent sur le doublet du méthyle en 2).

Le couplage  $J_{AB} = 10$  cps conduit à admettre, comme dans (II), l'existence d'un rotamère (a) largement privilégié qui correspond à un minimum d'interaction entre les groupes isopropyle et nitrile. Remarquons que le couplage allylique  $J_{AC}$  est normal pour un  $(CH_3)$  en libre rotation.

#### Diméthyl-2,4 pentène-2 nitrile cis

Le proton  $H_A$  résonne alors à 6,12 ppm ; il présente un couplage  $J_{AB} = 9,7$  cps et un couplage allylique  $|J_{AC}| = 1,6$  cps.

On voit, grâce à la valeur élevée de  $J_{AB}$ , qu'un méthyle, tout comme un nitrile, en cis par rapport à l'isopropyle favorise le rotamère (a).

### CONCLUSION

#### a) Influence de la température

Une variation de température entre  $-70^\circ C$  et  $150^\circ C$  n'a apporté aucune modification aux différents spectres.

- Dérivé I : Dans le propène, la barrière de potentiel s'opposant à la rotation du  $CH_3$  est très faible (1,98 Kcal) ce qui implique un échange extrêmement rapide (12).

On peut penser que pour un groupement isopropyle la barrière du potentiel est du même ordre, ce qui nous interdit, même aux basses températures réalisées, d'observer les différents rotamères.

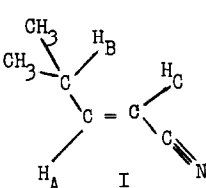
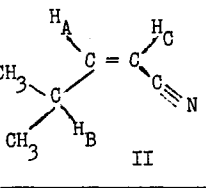
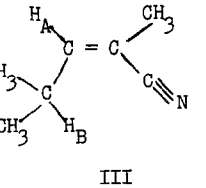
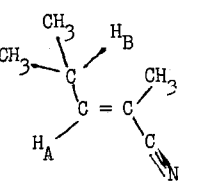
Le fait que les  $J$  observés, qui sont des moyennes, ne soient pas affectés lorsque les températures varient dans une large gamme, implique que les énergies des rotamères en présence sont très voisines.

- Dérivés II, III et IV : Un abaissement de température ne pourrait conduire qu'à une augmentation de la quantité de conformères (a). Le spectre étant inchangé, on peut en conclure que dès la température ordinaire et même à haute température, le conformère (a) est très fortement majoritaire.

b) Influence du solvant

Il semble que la proportion des différents rotamères ne dépende pas des solvants utilisés : des mesures effectuées dans le tétrachlorure, le benzène et le DMSO ne font apparaître aucune modification dans les constantes de couplage.

DEPLACEMENTS CHIMIQUES et CONSTANTES de COUPLAGE\*

	Solvants	$\delta_A$ (ppm)	$\delta_B$ (ppm)	$\delta_C$ (ppm)	$J_{AB}$ (cps)	$J_{AC}$ (cps)	$J_{CB}$ (cps)
 <p>I</p>	10 % dans $CCl_4$	6,66	2,5	5,3	$6,5 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
 <p>II</p>	10 % dans $CCl_4$	6,3	2,91	5,2	$10 \pm 0,2$	$11 \pm 0,2$	0
 <p>III</p>	10 % dans $CCl_4$	5,97	2,8	1,87	$10 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	0
	10 % dans D.M.S.O.	6,09	2,64	1,86	$10 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	0
 <p>IV</p>	10 % dans $CCl_4$	6,12	2,66	1,87	$9,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	0
	30 % dans $CS_2$	6,28	2,58	1,80	$9,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	0
	10 % dans benzène	5,8	2,28	1,5	$9,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	0

\* Les spectres ont été effectués sur VARIAN A. 60

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. LACONCHE, thèse C.N.A.M. Lyon (1967).
- 2 - A.A. BOTHNER-BY, C.N.A.R. GOLIN et H. GUNTHER, J.A.C.S. 84, 2748 (1962).
- 3 - E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL, G.A. MORRISON p 19, Conformational Analysis (1965).
- 4 - M. KARPLUS, D.H. ANDERSON, J.Chem.Phys. , 30 (1959).  
M. KARPLUS, J.Chem.Phys. , 30, 11 (1959).
- 5 - H.S. GUTOWSKY, M. KARPLUS, O.M. GRANT, J.Chem.Phys. 31, 1278 (1959).
- 6 - M. KARPLUS, J.A.C.S. 85, 2870 (1963) ; J.A.C.S. 84, 2558 (1962).
- 7 - M. BARFIELD, O.M. GRANT, J.A.C.S. 85, 1899 (1963).
- 8 - D.J. COLLINS, J.J. HOBBS, S. STERNHELL, Aust.J.Chem. 16, 1030 (1963).
- 9 - M. KARPLUS, J.Chem.Phys. 32, 1842 (1960).
- 10- E B. WHIPPLE, J.Chem.Phys. 35, 1039 (1961).
- 11- P. LASZLO and P.V.R. SCHLEYER, J.A.C.S. 86, 1171 (1964).
- 12- E.L. ELIEL Mc. CRAW-HILL, Book Company Inc. (1962). Stéréochimie of Carbon Compounds p 134.