

NON EQUIVALENCE MAGNETIQUE EN RESONANCE NUCLEAIRE
III*-DIASTEREOISOMERES COMPORTANT UNE DISSYMETRIE ALLENIQUE ET
PHENOMENES ASSOCIES DE NON EQUIVALENCE MAGNETIQUE

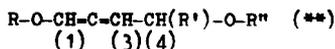
M.L.Martin , R.Mantione et G.J.Martin

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences
38 bd Michelet , Nantes , France
Laboratoire de Synthèse Organique, Sorbonne, Paris , France

(Received in Belgium 25 July 1967)

Nous avons généralisé notre étude de l'influence d'une dissymétrie axiale sur le spectre de résonance magnétique nucléaire (1,2) au cas de molécules contenant simultanément un carbone asymétrique et un système allénique.

L'isomérisation carbanionique des diéthers acétyléniques $R-O-CH_2-C\equiv C-CH(R')-O-R''$ conduit à des dérivés alléniques. Lorsque $R' = H$ ($R = (CH_3)_3C$ et $R'' = CH_3CH_2$) on observe les deux alléniques $R-O-CH=C-CH-CH_2-O-R''$ (A, 60%) et $R-O-CH_2-CH=C-CH-O-R''$ (B, 40%) (Tableau 1) Lorsque $R' \neq H$, le diéther acétylénique ne peut s'isomériser qu'en allénique de structure A: dans ce cas, la molécule présente un carbone asymétrique voisin de la dissymétrie allénique



et le spectre RMN permet de mettre en évidence la présence, en quantités égales, de deux diastéréoisomères. La figure 1 reproduit un exemple de spectre des protons alléniques. L'attribution des raies de la partie (a) à deux entités différentes est vérifiée par le glissement relatif de deux systèmes de 4 raies sous l'influence, soit d'une variation de la température, soit d'un changement de la fréquence d'étude. Dans ce deuxième cas on vérifie que la distance entre les milieux des doublets (a) qui, dans le composé n°6, est de 3,5 Hz à 60 MHz, atteint 5,8 Hz à 100 MHz (3).

Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les caractéristiques RMN des diastéréoisomères (I) et (II) de différentes structures.

Il faut noter que l'égalité des constantes de couplage J_{13} dans I et II et leur quasi invariance dans la série s'explique par la rigidité du système allénique et la similitude des substitutions. D'autre part, il est intéressant de remarquer que dans chaque couple de diastéréoisomères, les déplacements chimiques δ_3 et les couplages J_{34} sont les mêmes (FIG.1)

(*) Parties I et II : références (1) et (2)

(**) Par hydrolyse, on obtient les aldéhydes $R''-O-CH(R')-CH=CH-CHO$

TABLEAU 1. Caractéristiques RMN des composés R-O-CH=C-CH-CH(R')-O-R''
(1) (3)(4)

| R | R' | R'' | δ_1 | δ_3 | δ_4 | J ₁₃ | J ₃₄ | J ₁₄ | n° |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------|------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|-----------|
| (CH ₃) ₃ C | H | CH ₃ CH ₂ | 6,47 | 5,61 | 3,92 | 5,6 ₅ | 6,2 ₂ | 2,0 ₅ | I 1 |
| CH ₃ CH ₂ | H | (CH ₃) ₃ C | 6,64 | 5,70 | 3,90 | 5,6 ₅ | 6,1 ₂ | 2,1 ₅ | II 2 |
| (CH ₃) ₃ C | CH ₃ | CH ₃ CH ₂ | 6,47 6,41 | 5,45 5,45 | 3,82 | 5,5 5,5 | 6,8 6,8 | 1,0 ₅ 1,2 ₅ | I 3 II |
| CH ₃ CH ₂ | CH ₃ | (CH ₃) ₃ C | 6,64 6,59 | 5,75 5,74 | 4,07 | 5,4 ₅ 5,4 ₅ | 6,0 6,0 | 1,4 1,7 | I 4 II |
| (CH ₃) ₃ C | CH ₃ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ | 6,45 6,39 | 5,38 5,38 | 3,56 | 5,5 ₅ 5,5 ₅ | 7,4 7,4 | 1,0 1,1 ₅ | I 5 II |
| (CH ₃) ₃ C | (CH ₃) ₂ CH | CH ₃ | 6,39 6,34 | 5,30 5,30 | 3,30 | 5,5 ₅ 5,5 ₅ | 8,1 8,1 | 0,8 0,9 ₅ | I 6 II |
| (CH ₃) ₃ C | (CH ₃) ₂ CH | CH ₃ CH ₂ | 6,43 6,37 | 5,35 5,35 | 3,33 | 5,5 ₅ 5,5 ₅ | 8,0 8,0 | 0,8 ₅ 1,0 ₅ | I 7 II |
| (CH ₃) ₃ C | (CH ₃) ₂ CH | (CH ₃) ₂ CH | 6,43 6,38 | 5,38 5,38 | 3,47 | 5,5 ₅ 5,5 ₅ | 7,8 7,8 | 0,8 ₅ 1,1 | I 8 II |

(δ en p.p.m. par rapport au TMS interne. Fractions molaires = 0,5 dans CCl₄. Les δ_4 sont difficiles à préciser en raison de la superposition des spectres complexes relatifs aux protons méthyléniques des groupements O-CH₂CH₃. Dans les composés 4 les δ_3 semblent légèrement différents.)

On en déduit que le proton 3 est situé dans des positions identiques vis à vis de l'ensemble des substituants. Du fait de la géométrie du motif allénique, le proton 3 est également influencé dans I et II par le groupe =CH-O-R, mais on est conduit à admettre de plus une identité des équilibres conformationnels au niveau de la liaison =C-C*. Dans les exemples envisagés les conformations sont donc régies essentiellement par les interactions entre groupements directement substitués sur cette liaison.

Cette similitude de l'équilibre conformationnel autour de la liaison C*-C allénique maintient les liaisons C-H(3) et C-H(4) dans des dispositions angulaires relatives identiques. Par contre, les liaisons C-H(4) et C-H(1) sont dans des situations géométriquement différentes, ce qui explique l'inégalité des couplages à longue distance (tableau 1). Par ailleurs, les groupements R, R', R'', H(1), H(4) possèdent des environnements moyens différents dans I et II et sont donc susceptibles d'être distingués (tableaux 1 et 2).

La comparaison des couplages J₃₄ (et J₁₄) dans la série des composés étudiés fait apparaître des variations régulières de l'équilibre conformationnel avec la taille des substituants R' et R''. En effet, pour R et R'' constants, J₃₄ augmente dans l'ordre R'-CH₃ <

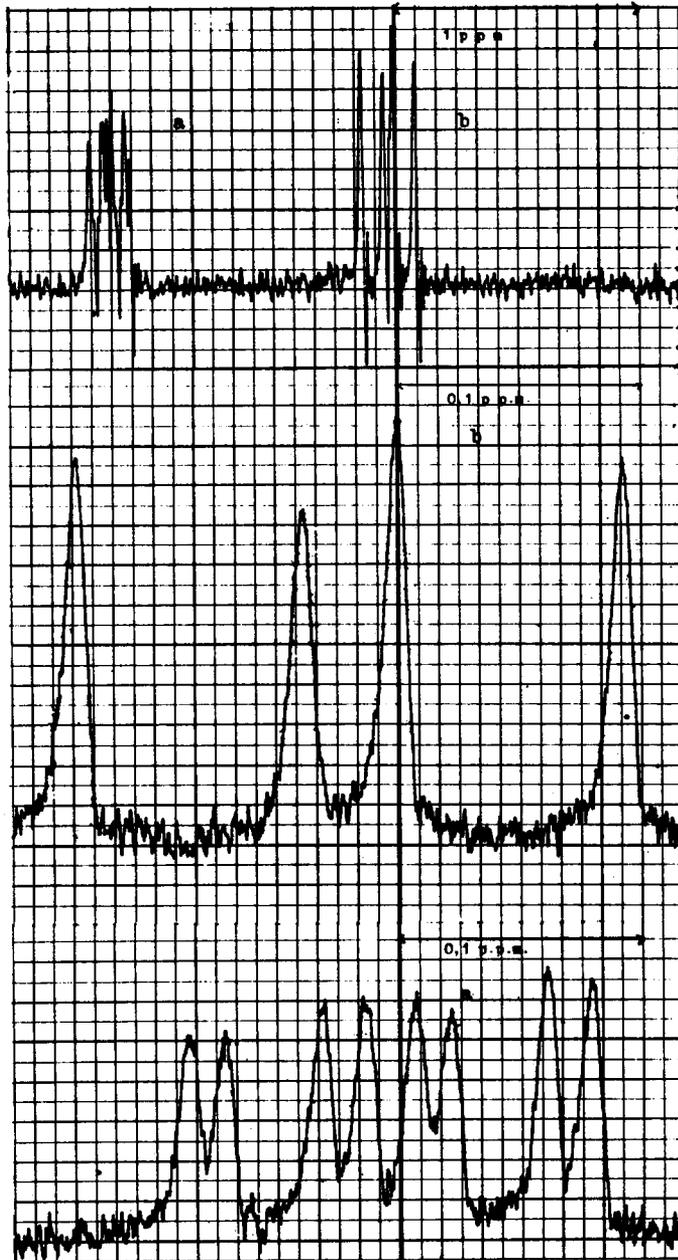


FIG. 1. SPECTRE DES PROTONS ALLENIQUES DE $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7^{\text{iso}})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{CH}_2\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}$: un substituant R encombrant favorise vraisemblablement l'inégalité entre les populations des isomères de conformation.

L'encombrement croissant de R" semble être lié par contre à une diminution de la constante de couplage J_{3A} .

Influence de la température:

De même que la substitution par des groupements R' encombrants, l'abaissement de la température entraîne un accroissement de J_{3A} . Nous avons observé les variations suivantes: composé n° 5 : J_{3A} croît de 7,4 à 8,4 Hz entre 40°C et - 50°C
composé n° 6 : J_{3A} croît de 8,1 à 8,5 Hz entre 40°C et - 20°C

Cet effet est accompagné d'une variation des déplacements chimiques: ainsi $\delta_1(\text{I})(\text{II})$ varie entre 0,065 et 0,075 p.p.m. (composé n°5) et entre 0,058 et 0,066 p.p.m. (composé n°6) dans les mêmes conditions de température

Non équivalence magnétique:

Nous avons montré que la présence d'une dissymétrie axiale de type allénique est susceptible de créer une non équivalence magnétique de protons méthyléniques ou de méthyles isopropyliques(1). Par ailleurs, l'adjonction à la dissymétrie allénique d'une pseudo asymétrie de type céfal fait apparaître un phénomène de double non équivalence (2). Dans les composés étudiés ici, la présence d'un carbone asymétrique et d'une dissymétrie axiale est liée à l'apparition de deux diastéréoisomères et se traduit par des non équivalences $\delta_A - \delta_B$ plus ou moins importantes selon que les groupements $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (CH_2 : protons A et B) se situent en α du motif allénique ou en α du carbone asymétrique.

Ainsi, dans le composé A la non équivalence est principalement d'origine allénique et reste donc faible (4,1,5). Par contre, lorsque le radical $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ est substitué en α du carbone asymétrique, le spectre des protons méthyléniques est constitué de deux ensembles de transitions correspondant aux parties AB et A'B' de systèmes ABC_3 et $\text{A'B'C}'_3$. L'analyse conduit aux paramètres du tableau 2.

Les écarts entre les déplacements chimiques des protons méthyléniques sont de l'ordre de 0,2 - 0,3 ppm; ils sont peu différents dans I et II et restent inférieurs aux valeurs correspondantes mesurées dans les isomères acétyléniques X (tableau 2).

On remarque que la non équivalence augmente avec J_{3A} , c'est à dire avec l'inégalité entre les populations conformationnelles.

On observe d'autre part une non équivalence des méthyles isopropyliques (tableau 2)

TABLEAU 2 .Non Equivalence Magnétique dans les composés (X)

 $(CH_3)_3C-O-CH_2-C\equiv C-CH(R')-O-R''$ et (Y) $(CH_3)_3C-O-CH=C-CHCH(R')-O-R''$

| R' | R'' | δA | δB | δC | $\delta A - \delta B$ | δa | δb | n° |
|--|--|------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|-----|
| CH ₃ - | $\begin{array}{c} H(A) \\ \\ CH_3-C- \\ \\ (C) H(B) \end{array}$ | 3,70 | 3,36 | 1,13 | 0,34 ₅ | | | X 3 |
| | | 3,57 | 3,35 | 1,12 | 0,22 ₉ | | | Y I |
| | | 3,52 | 3,32 | 1,14 | 0,19 ₅ | | | II |
| CH ₃ CH ₂ - | $\begin{array}{c} H(A) \\ \\ CH_3-C- \\ \\ (C) H(B) \end{array}$ | 3,73 | 3,34 | 1,15 | 0,39 ₃ | | | X 5 |
| | | 3,61 | 3,31 | 1,12 | 0,30 ₅ | | | Y I |
| | | 3,56 | 3,28 | 1,10 | 0,27 ₁ | | | II |
| (a)CH ₃ CH- (b)CH ₃ | CH ₃ - (A) | 3,32 | | | | 0,96 | 0,94 | X 6 |
| | | 3,23 | | | | 0,88 | 0,86 | Y I |
| | | 3,18 | | | | 0,86 | 0,83 | II |
| (a)CH ₃ CH- (b)CH ₃ | $\begin{array}{c} H(A) \\ \\ CH_3-C- \\ \\ (C) H(B) \end{array}$ | 3,75 | 3,34 | 1,15 | 0,41 ₆ | 0,97 | 0,96 | X 7 |
| | | 3,62 | 3,27 | 1,12 | 0,35 ₂ | 0,94 | 0,92 | Y I |
| | | 3,56 | 3,24 | 1,10 | 0,31 ₉ | 0,92 | 0,89 | II |
| (a)CH ₃ CH- (b)CH ₃ | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-(A) \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 3,84 | | | | 0,96 | 0,94 | X 8 |
| | | 3,70 | | | | 0,93 | 0,91 | Y I |
| | | 3,64 | | | | 0,91 | 0,88 | II |

(δ en p.p.m. par rapport au TMS interne. Les transitions (A) (a) situées vers les champs faibles sont associées aux transitions (B) (b) situées aussi vers les champs faibles, mais cette attribution est hypothétique. Les couplages J_{AB} sont de l'ordre de -9,1 Hz. En raison de l'égalité de concentration des diastéréoisomères, les δ ne peuvent pas être aisément attribués à I ou II.)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.L.Martin, R.Mantione et G.J.Martin, *Tetrahedron Letters* 3185, (1965)
- (2) M.L.Martin, R.Mantione et G.J.Martin, *Tetrahedron Letters* 3873, (1966)
- (3) Spectres réalisés au moyen d'un appareil Varian A-60-A, 60 MHz. Les spectres à 100 MHz enregistrés sur un appareil 4 H 100 JEOL, sont dus à l'obligeance de M. Renedo.
- (4) Elle est d'ailleurs difficile à mesurer en raison de la superposition des spectres des deux diastéréoisomères.
- (5) M.L.Martin et G.J.Martin, *Bull. Soc. Chim.* 2117, (1966)