

RECHERCHES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
SUR LES ROTATIONS EMPECHEES
II. N-N DIMETHYLAMINOALDEHYDES ET CETONES INSATURES

M.L. Blanchard, A. Chevallier et G.J. Martin

Laboratoire de Chimie Organique Physique

Faculté des Sciences de Nantes

(Received in Belgium 24 June 1967)

L'existence d'une barrière de potentiel élevée s'opposant à la rotation autour des liaisons N - CO dans les amides a fait l'objet de nombreuses études par résonance magnétique nucléaire. Nous avons signalé en 1963 (1) qu'une non équivalence des méthyles substitués sur l'azote se manifeste, de la même façon, dans les aminoaldéhydes éthyléniques $(CH_3)_2 N \underset{\underset{|}{C}}{=} \underset{\underset{|}{C}}{=} CHO$ et, depuis nos premiers travaux, des composés analogues ont été étudiés à différents points de vue (2, 3, 4, 5).

Nous donnerons ici les premiers résultats d'une étude systématique de l'influence des substituants, de la longueur de la chaîne éthylénique, de la concentration et de la nature des solvants sur les énergies d'activation du processus d'échange. Etant donné la disparité des résultats de la littérature concernant l'évaluation des énergies d'activation dans les amides (6), nous nous sommes efforcés de réaliser nos mesures dans les conditions expérimentales les plus voisines et les plus précises possible (nature et concentration du solvant identiques, etc...) et nous avons utilisé conjointement plusieurs méthodes de calcul sous leur forme la plus élaborée.

Conditions expérimentales

Les composés étudiés sont indiqués dans le tableau I. Les aldéhydes sont préparés par formylation d'éthers vinyliques et d'éthoxy-1 diènes (7) et les cétones par action directe de la diméthylamine sur les chlorovinylcétones ou par réaction de Vilsmeier sur les éthoxy-2 diènes (8).

Les mesures R M N ont été effectuées sur des solutions diluées dans CH_2Br_2 (fraction molaire = 0,05) au moyen d'un appareil Varian A-60 A. Les variations de température ont été réalisées à l'aide de l'équipement Varian V-6040. L'échantillon étalon

de méthanol est utilisé comme repère des températures T ; mais, ayant observé une variation de la calibration des gammes de fréquences en fonction de T, nous avons effectué, à toute température, un étalonnage soigneux de ces gammes au moyen d'un oscillateur Hewlett Packard 201 C et d'un fréquencemètre Northeastern 40-91 A. Les températures sont ensuite corrigées sur la base des résultats précédents.

Calcul des énergies d'activation

L'évolution des maximums en fonction de la température permet de calculer les durées de vie moyennes τ entre deux réorientations et d'évaluer ainsi les valeurs de l'énergie d'activation $E_a^{(*)}$.

La détermination des valeurs de τ a été effectuée dans un large domaine de températures :

- a - Avant la coalescence, nous avons utilisé les deux méthodes classiques : celles-ci sont basées sur l'étude en fonction de T :
- de la séparation des maximums (9)
 - des variations du rapport de l'intensité des maximums à l'intensité du minimum central (10).
- b - Après la coalescence, deux méthodes ont aussi été appliquées. Nous avons mesuré en fonction de la température :
- le rétrécissement de la raie (11)
 - le rapport de l'intensité, observée à une température donnée, à l'intensité limite de la raie lorsque l'échange est très rapide (11).

Les abaques correspondant aux fonctions de Gutowsky et Holm (9) et Takeda et Stéjskal (11) ont été déterminés au moyen d'une calculatrice I.B.M. 1620^(**). Nous avons vérifié que l'utilisation de formules rigoureuses permet d'éviter les erreurs, souvent importantes, inhérentes à l'emploi de formules simplifiées (12).

L'évaluation de la pente de la droite $\text{Log } \frac{1}{\tau} = f(1/T)$ par la méthode des moindres carrés permet alors de calculer la valeur de l'énergie d'activation.

Les enthalpies libres à la température de coalescence T_c sont données par l'équation :

(*) Nous ne préjurerons pas de la nature des phénomènes impliqués dans le processus.
 (***) Nous remercions le Département de Physico-chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Rennes pour l'utilisation de cette calculatrice.

$$\Delta G^*(T_c) = 2,302 RT_c \log \frac{f K T_c}{h}$$

(f = 1, coefficient de transmission)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Dans la série étudiée on constate que l'abaissement de la température de coalescence est accompagné en première approximation d'une diminution de E a et de ΔG^* . Sur cette base, une température Tc inférieure à 223° C pour $(CH_3)_2N-CH=C(CH_3)CHO$ conduirait donc à une énergie d'activation inférieure à 10 Kcal/mol. Or, la comparaison des déplacements chimiques $\delta(CH_3)_2N$ et δCHO pour l'ensemble des composés suggère, dans ce cas, une délocalisation marquée des charges, donc une barrière élevée. Nous attribuons l'équivalence des deux méthyles dans tout le domaine de température envisagé à une déformation de la molécule par effet stérique. L'encombrement du méthyle placé en β de l'azote, en interdisant la planéité moléculaire, placerait les deux méthyles dans des positions moyennes identiques.

Par ailleurs, un effet important de la conjugaison directe se manifeste sur l'énergie d'activation ; celle-ci diminue d'environ 5 Kcal/mol lorsqu'on intercale successivement un et deux motifs éthyléniques entre N et CO : tableau I.

REFERENCES

1. M.L. Martin, G.J. Martin, C.R. Acad. Sci. 256, 403 (1963).
2. H.E.A. Kramer, R. Gompper, Z. phys. Chem. 43, 292 (1964).
3. H.E.A. Kramer, Liebigs Ann. Chem. 696, 28 (1966).
4. Von R. Radeglia, S. Dähne, Ber. Bunsen. Phys. Chem. 70, 745 (1966).
5. J.C. Martin, K.R. Barton, P. Glenn Gott, R.M. Meen, J. org. Chem. 31, 943 (1966).
6. C.W. Fryer, F. Conti, E. Franconi, Ric. Sci. 35 (II A), 788 (1965).
7. H. Normant, G.J. Martin, Bull. Soc. chim. France, 1646 (1963).
8. G.J. Martin, J.P. Gouesnard (travaux en cours).
9. H.S. Gutowsky, C.H. Holm, J. chem. Phys. 25, 1225 (1956).
10. M.T. Rogers, J.C. Woodbrey, J. phys. Chem. 66, 540 (1962).
11. M. Takeda, E.O. Stejskal, J. amer. chem. Soc. 82, 25 (1960).
12. A. Allerhand, H.S. Gutowsky, J. Jonas, R.A. Meinzer, J. amer. chem. Soc. 88, 3185 (1966).

TABLEAU I

	Tc	$\Delta\nu_{\infty}$	E a	$\Delta G^*_{(Tc)}$
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CHO} (*)$		6,8	21,0	
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-CHO}$	305	16,8	16,7	15,6
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=C(CH}_3\text{)-CHO}$	< 223			
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-CH=CH-CHO}$	253	14,6	11,6	13,0
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-CH=C(CH}_3\text{)-CHO}$	244	13,0	11,2	12,5
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-CO-CH}_3$	280	18,5	14,0	14,3
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-CO(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	274	18,0	18,0	14,0
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-COCH=CHCH}_3$	284	17,5	16,4	14,5
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N-CH=CH-CO-C}_6\text{H}_5$	281	14,8	15,6	14,4
Tc : température de coalescence en °K (± 3) $\Delta\nu_{\infty}$: écart limite des 2 raies N(CH ₃) ₂ à T << Tc en Hz ($\pm 0,2$) E a : énergie d'activation en Kcal/mol (± 2) $\Delta G^*_{(Tc)}$: enthalpie libre à la température Tc en Kcal/mol ($\pm 0,2$)				

(*) Par suite du point d'ébullition peu élevé de CH₂Br₂ il n'a pas été possible de mesurer Tc et $\Delta G^*_{(Tc)}$ dans ce solvant. Nous avons obtenu cependant les valeurs suivantes pour le DMF pur : Tc = 391°K, $\Delta\nu_{\infty}$ = 9 Hz, E a = 23 Kcal/mol, $\Delta G^*_{(Tc)}$ = 20,8 Kcal/mol.