

RECHERCHES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SUR LES ROTATIONS EMPECHEES
 III ROLE DE LA NATURE DE L'HETEROATOME ET DES EFFETS DE SOLVANTS
 DANS LE CAS DES AMINO-ALDEHYDES, AMINOCETONES ET THIOCETONES ETHYLENIQUES

M.L. FILLEUX-BLANCHARD*, F. CLESSE**, J. BIGNEBAT**, G.J. MARTIN*

Laboratoire de Chimie Organique Physique* et Laboratoire de Chimie
 Organique II** - 38, Boulevard Michelet - 44 NANTES - (France)

(Received in France 24 January 1969; received in UK for publication 7 February 1969)

Les composés $R-CO-CH=CH-N(CH_3)_2$ ont fait l'objet de nombreux travaux en résonance magnétique nucléaire (1 à 4). L'existence d'une rotation empêchée autour de la liaison C-N a été mise en évidence (1,4) et l'énergie d'activation du processus évaluée dans plusieurs cas (2, 5, 6). La comparaison de divers paramètres R.M.N. avec les valeurs déterminées dans les structures saturées correspondantes (tableau 1) fait ressortir une délocalisation électronique notable :

Tableau 1

$\tilde{\nu} N(CH_3)_2$	$J C^{13}-H$ (de $N(CH_3)_2$)	$\Delta J_{\infty} CH Cl_3$ (7)
$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2OH$: 2,25 10^{-6}	$(CH_3)_3N$: 131 Hz (8)	$CH_3 CO CH_3$: 0,92 10^{-6}
$(CH_3)_2N-CH=CH-CO-R$: 2,91 à 2,98 10^{-6}	$(CH_3)_2N-CH=CH-CO-R$: 136,5 Hz \pm 0,5	$(CH_3)_2N-CH=CH-CO-R$: 1,22 à 1,26 10^{-6}

Nous envisageons ici l'effet de la substitution de l'oxygène du groupement carbonyle par le soufre et l'importance des modifications apportées par un changement de solvant.

I - Rôle de la nature de l'hétéroatome

Ces expériences ont été réalisées dans le cas de $R =$ phényle. La N,N diméthylamino-3 phényl-1 propène-2 one-1 a été préparée par action de la diméthylamine sur la chlorovinylcétone correspondante. La sulfuration directe par $P_4 S_{10}$ dans CS_2

permet d'obtenir la thiocétone.

1 - Paramètres R.M.N.

Les mesures sont effectuées en solution diluée ($f < 0,03$) dans CCl_4 ou CS_2 :

Tableau 2

	$\delta_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$	$\bar{\nu}_3$	$\bar{\nu}_2$	J_{2-3}
1 (3) (2) $(\text{CH}_3)_2 \text{N} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}_6 \text{H}_5$	2,91	7,57	5,57	12,4
2 (3) (2) $(\text{CH}_3)_2 \text{N} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CS} - \text{C}_6 \text{H}_5$	3,08	7,85	6,37	11,8
$\bar{\nu} : \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$				
$J : \pm 0,2 \text{ Hz}$				

La configuration des protons éthyléniques autour de la double liaison est trans. La conformation du système $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{A}$ ($\text{A} = \text{O}, \text{S}$) est difficile à préciser car un abaissement de température jusqu'à 178°K ($\text{A} = \text{O}$) ne permet pas de déceler les deux spectres des isomères s-cis et s-trans. A cet égard il faut noter que ces isomères sont séparables vers 205°K pour $\text{R} = \text{CH}_3$ (4), C_3H_7 , $\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ (9).

2 - Paramètres thermodynamiques

La non-équivalence des groupements substitués sur l'azote se manifeste à basse température. L'étude de la forme des spectres en fonction de la température permet l'évaluation des durées de vie τ sur chaque site et le calcul des paramètres du processus d'activation : E_a , énergie d'activation et $-\Delta G^*_{T_c}$, enthalpie libre d'activation à la température de coalescence T_c .

La détermination de τ se fait à l'aide des méthodes d'approximation graphique précédemment décrites (5). En outre, nous avons utilisé un programme de calcul* qui, pour une courbe expérimentale donnée, détermine à l'aide de la méthode des moindres carrés la meilleure valeur théorique de τ . Dans ce traitement les courbes théoriques de l'échange sont calculées au moyen des équations d'Alexander (10).

Les valeurs obtenues sont les suivantes : (solvant $\text{CH}_2 \text{Br}_2$)

	$T_c (\pm 2^\circ\text{K})$	$-\Delta G^*_{T_c} (\pm 0,2 \text{ Kcal/mol})$	$E_a (\pm 2 \text{ Kcal/mol})$
1	281	14,4	15,6
2	317	16,5	27,2

* Nous remercions Mlle PLAMONDON de l'Université de Montréal pour l'aide qu'elle nous a apportée dans la réalisation de ce programme.

Les valeurs des déplacements chimiques et constantes de couplage ainsi que des paramètres thermodynamiques montrent que la substitution de l'oxygène du groupement carbonyle par un atome de soufre accroît fortement la "délocalisation" électronique à travers la molécule. Ce comportement est à rapprocher de celui des amides et thioamides:

diméthylacétamide ($E_a = 24,7$ Kcal/mol), diméthylthioacétamide ($E_a = 43,7$ Kcal/mol), étudiés par Neuman et coll. (11). Dans ce dernier cas un calcul réalisé par Sandström (12) sur le modèle $R_2N-\overset{\underset{Y}{|}}{C}=X$ pour Y=alcoyle met en évidence un accroissement notable de l'indice de liaison C-N lors du remplacement de X = O par X = S.

II - Rôle des effets de solvants

L'examen des effets de solvants a été réalisé à des concentrations sensiblement identiques ($f = 0,2$ ou $0,1$) sur les dérivés $(CH_3)_2N-CH=CH-CO-R$ ($R = H$ et C_3H_7n) (tableau 3). Bien que l'erreur sur E_a soit relativement importante, le sens de variation

Tableau 3 - Rôle des effets de solvants : $(CH_3)_2N-CH=CH-CO-R$

R	Solvant	$T_c (\pm 2^\circ K)$	$-\Delta G^*_{Tc} (\pm 0,2 \text{ Kcal/mol})$	$E_a (\pm 2 \text{ Kcal/mol})$
H	CCl_4	285	14,5	14
	C_6H_6	294	15,1	17,4
	$CHCl_3$	308	15,8	15
	CH_3OH	322	16,5	18
	pur	313	16,3	17
CH_3	CCl_4	268	13,6	14,1
	$CHCl_3$	282	14,3	15,3
C_3H_7n	C_6H_6	264	13,5	14,7
	CCl_4	268	13,6	12,6
	$CHCl_3$	282	14,5	13,2
	CH_3OH	286	14,5	16
	pur	282	14,3	14,6
$CH=CH-CH_3$	CCl_4	268	13,6	14,1
	$CHCl_3$	280	14,3	15,3

en fonction du solvant est corroboré par le comportement identique de composés de structures voisines. Les valeurs des températures de coalescence et des enthalpies libres sont plus basses dans les solvants peu polaires*. Dans les solvants susceptibles de former des liaisons hydrogène avec l'oxygène du carbonyle la variation des paramètres thermodynami-

* Les valeurs de $-\Delta G^*_{Tc}$ sont en accord avec les observations de Radeglia pour $R = H$ (6)

ques est plus importante. Ainsi la valeur de l'énergie d'activation E_a s'élève d'environ 1 à 2 Kcal/mol dans le chloroforme ; dans le méthanol fortement associant, l'élévation de E_a atteint 3 Kcal/mol.

REFERENCES

1. M.L. Martin, G.J. Martin, C.R. Acad. Sc., 256, 403, 1963.
2. H.E.A. Kramer, R. Gompper, Z. Phys. Chem., 43, 292, 1964.
3. Von R. Radeaglia, S. Dähne, Ber. Bun. Phys. Chem., 70, 745, 1966.
4. J. Dabrowski, L. Kozerski, Chem. Comm., 10, 586, 1968.
5. M.L. Blanchard, A. Chevallier, G.J. Martin, Tetrahedron Letters, 50, 5057, 1967.
6. Von R. Radeaglia, Z. Phys. Chem., 235, 335, 1967.
7. G.J. Martin, M.L. Martin, J. Chim. Phys., 1222, 1964.
8. P. Haake, W.B. Miller, D.A. Tyssee, J. Am. Chem. Soc., 86, 3577, 1964.
9. M.L. Filleux-Blanchard, G.J. Martin, (à paraître).
10. S. Alexander, J. Chem. Phys., 37, 967, 1962.
11. R.C. Neuman Jr., L.B. Young, J. Phys. Chem., 69, 2570, 1965.
12. J. Sandström, J. Phys. Chem., 71, 2318, 1967.