

NON EQUIVALENCE MAGNETIQUE EN R.P.E. - APPLICATION EN ANALYSE CONFORMATIONNELLE

Paul Tordo, Michèle P. Bertrand et Jean-Marie Surzur

Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 126, Faculté des Sciences

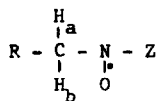
(St-Jérôme) - 13-Marseille (13e)


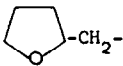
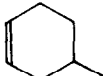
(Received in France 17 March 1970; received in UK for publication 6 April 1970)

L'importance prise récemment par les radicaux nitroxydes dans l'étude des réactions radicalaires, nous incite à communiquer certains résultats obtenus sur des radicaux dialcoyl-nitroxydes $R-CH_2-\overset{O}{\underset{|}{N}}-Z$ 1 où R est lié au groupement méthylène par un carbone asymétrique.

Le nitroxyde 1e (tableau I) a été observé par photolyse du nitrite de pentène-4 ol-1 en solution dans le benzène (1). Cette observation confirme le mécanisme proposé (2) pour rendre compte de la transposition radicalaire des nitrites d'alcène-4 ol-1 en oximes de tétrahydrofurfuraldéhydes. L'interprétation du spectre obtenu implique une non-équivalence des constantes de couplage β pour les protons méthyléniques. La non-équivalence magnétique due à un carbone asymétrique est classique en R.M.N., en R.P.E. toutefois un seul exemple à notre connaissance a été mentionné (3). Pour étudier plus complètement ce phénomène nous avons préparé les radicaux 1 par oxydation des amines secondaires correspondantes selon la méthode de Rassat et coll (4). Les spectres obtenus présentent bien la même particularité ($a_{H_a} \neq a_{H_b}$), leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I (température 40°C, solvant : CH_2Cl_2 , a en Oersted).

Tableau I



Réf.	R	Z	a_N	a_{H_a}	a_{H_b}	Δa	a_H (Z)
<u>1a</u>		Me	14,0	9,6	6,6	3,0	12,1
<u>1b</u>	"	Et	13,9	10,2	6,7	3,5	10,2
<u>1c</u>	"	i-Pr	13,9	10,6	6,9	3,7	4,7
<u>1d</u>	"	t-Bu	13,8	11,5	7,0	4,5	-
<u>1e</u>	"	 -CH ₂ -	13,8	10,0	6,9	3,1	10,0 (1H) 6,9 (1H)
<u>1f</u>		n-Pr	13,7	9,4	9,4	0	9,4 (2H)

Lemaire, Rassat et coll (5) ont étudié les conformations de radicaux N-méthylène nitroxydes,

ils considèrent comme rotamères privilégiés E_1, E_2, E_3 (fig. I)

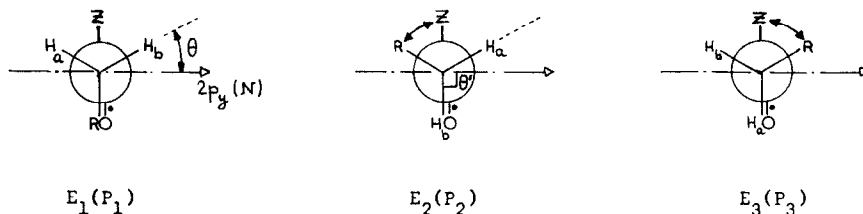
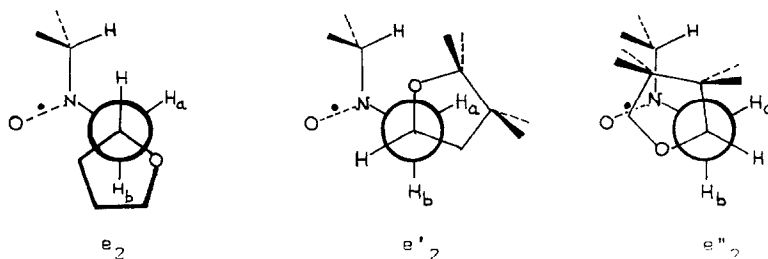


Figure I

Si P_1, P_2, P_3 désignent les populations de E_1, E_2, E_3 dans l'hypothèse d'un transfert rapide les valeurs des constantes de couplage sont données par :

$$\begin{aligned} \text{éq. A} \quad \langle a_{H_a} \rangle &= \beta \rho_N^\pi |P_1 \langle \cos^2 30 \rangle + P_2 \langle \cos^2 30 \rangle + P_3 \langle \cos^2 90 \rangle| \\ \langle a_{H_b} \rangle &= \beta \rho_N^\pi |P_1 \langle \cos^2 30 \rangle + P_2 \langle \cos^2 90 \rangle + P_3 \langle \cos^2 30 \rangle| \end{aligned}$$

Comme l'analyse qui va suivre le montrera, la présence d'un carbone asymétrique en α du groupement $-\text{CH}_2-$ entraîne que les interactions $Z \leftrightarrow R$ sont différentes dans E_2 et E_3 . Il en résulte que $P_2 \neq P_3$ donc (éq. A) $\langle a_{H_a} \rangle \neq \langle a_{H_b} \rangle$. Pour rendre compte de Δa , quel que soit le nitroxyde envisagé la contribution de E_1 peut être négligée pour deux raisons. D'une part les valeurs moyennes de a_{H_a} et a_{H_b} inférieures à 13 Oe montrent que E_1 n'est pas une conformation prédominante (5), d'autre part dans E_1 les interactions $Z \leftrightarrow R$ sont négligeables et l'asymétrie au niveau de R n'aura aucune répercussion sur l'égalité des angles dièdres θ pour les deux protons H_a et H_b . Dans ces conditions pour le nitroxyde Ia par exemple nous aurons à étudier les différentes conformations obtenues par rotation autour de la liaison $\overset{*}{\text{C}}-\text{CH}_2$ dans les rotamères E_2 et E_3 . Sur la figure II, sont représentées les 6 conformations décalées, pour une configuration donnée du carbone asymétrique, les angles θ et θ' étant égaux à 30° et 90° .



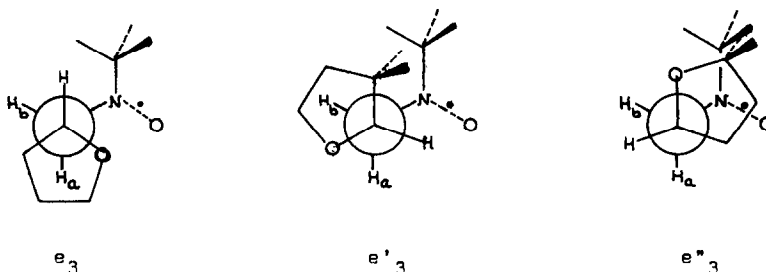


Figure II

La géométrie du groupement nitroxyde a été assimilée à celle d'un groupement carbonyle ($d_{N=O} = 1,22 \text{ \AA}$ (6)). L'examen des modèles moléculaires de Dreiding montre que les interactions $Z \leftrightarrow R$ sont du même type que les interactions diaxiales 1,3 dans le cyclohexane. Ces interactions sont nettement différentes dans les deux séries, comme on peut le voir sur la figure II, ce qui explique bien que $\langle a_{H_a} \rangle \neq \langle a_{H_b} \rangle$. On retrouve $\langle a_{H_a} \rangle = \langle a_{H_b} \rangle$ (nitroxyde lf) lorsque l'asymétrie est très faible, ce qui rétablit l'égalité des interactions dans E_2 et E_3 .

L'analogie avec les interactions diaxiales 1,3 cyclohexaniques permet de déterminer quelle est la série la plus favorisée. En effet, les isomères e_2 et e_3 peuvent être considérés comme équiprobables et n'apportent donc aucune contribution à Δa . Parmi les autres isomères c'est e'_2 qui est le plus probable, la différence d'énergie entre e'_2 et e''_2 , e'_3 ou e''_3 sera au moins de 1,5 kilocalories/mole (7). Cela nous permet donc d'identifier les protons H_a et H_b dans les différents isomères, comme nous l'avons fait (fig. II).

La variation de Δa quand la taille de Z augmente mérite une attention particulière. Cette variation ne peut pas s'expliquer par une simple augmentation des effets précédents, en effet, s'il en était ainsi on observerait une diminution de a_{H_b} ($\delta a_{H_b} < 0$), si on néglige E_1 . En différenciant les équations A nous obtenons :

$$\delta a_{H_a} = \beta \rho_N^\pi \delta P_3 |\langle \cos^2 90^\circ \rangle - \langle \cos^2 30^\circ \rangle|$$

$$\delta a_{H_b} = \beta \rho_N^\pi \delta P_2 |\langle \cos^2 90^\circ \rangle - \langle \cos^2 30^\circ \rangle|$$

$$\delta P_1 + \delta P_2 + \delta P_3 = 0$$

D'après les observations expérimentales $\delta a_{H_a} > 0$ et $\delta a_{H_b} > 0$ (tableau I) il en résulte que $\delta P_2 < 0$, $\delta P_3 < 0$ et $\delta P_1 > 0$. Ce résultat est tout à fait logique car la contribution de E_1 dans

lequel les interactions $Z \leftrightarrow R$ sont négligeables doit augmenter avec la taille de Z (fig. I). La série E_2 étant favorisée nous aurons $|\delta P_2| < |\delta P_3|$ ce qui entraîne bien $\delta a_{H_a} > \delta a_{H_b}$ et un accroissement de A_a (tableau I). Cette augmentation de la proportion de E_1 avec la taille de Z confirme également la structure des rotamères E où les liaisons C-H ou C-R sont s-cis par rapport à l'oxygène de la liaison $N=O$ (5).

Bien que cela n'affecte en rien les raisonnements précédents, il faut noter que les valeurs des constantes de couplages pour les protons (a) et (b) comprises entre 6,6 et 11,5 Oe, sont incompatibles avec des angles dièdres θ et θ' de 30° et 90° (fig. I)(5). En effet, les interactions $Z \leftrightarrow R$ ont pour effet de décaler les positions d'équilibre vers les rotamères où les liaisons CH et NO s'éclipsent moins c'est-à-dire $\theta > 30^\circ$ et $\theta' < 90^\circ$.

Le phénomène de non-équivalence magnétique que nous avons observé est intéressant en raison de l'écart très important qu'il provoque au niveau des constantes de couplage β , ce qui permet, comme nous l'avons montré, de l'utiliser dans l'analyse conformationnelle des radicaux libres.

Remerciements : Nous remercions vivement le Dr. H. Lemaire et le Professeur H. Bodot pour les discussions concernant ce travail.

REFERENCES

- (1) P. Tordo, M.P. Bertrand et J-M Surzur - Communic. Soc. chim. Fr. Orsay, Sept. 1969.
- (2) J-M Surzur, M.P. Bertrand et R.N. Nouguièr - Tetrahedron Letters, 1969, 4197.
- (3) R.W. Kreilick, J. Becher et E.F. Ullman - J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5121.
- (4) G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire et A. Rassat, Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, 3283.
- (5) G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire, R. Lenk, M-A Marechal et A. Rassat - Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 3963.
- (6) A.W. Hanson - Acta Cryst., 1953, 6, 32.
- (7) E.L. Eliel et coll. "Conformational analysis" - Wiley, 1966, chap. 2.