

ETUDE CONFORMATIONNELLE DU N-t.BUTYL FORMYL-3 PYRROLE
UTILISATION DE L'EFFET OVERHAUSER DANS LES SYSTEMES EN ECHANGE RAPIDE*

C. Jauréguiberry, L. Lacombe** et B. Roques

Département de Chimie - Ecole Polytechnique
17, rue Descartes, 75230 Paris Cedex 05. France

**Laboratoire de Chimie Organique des Hormones - Collège de France
11, Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05. France

(Received in France 4 September 1973; received in UK for publication 10 September 1973)

INTRODUCTION

La résolution des équations de BLOCH (1) modifiées par SOLOMON (2) et ABRAGAM (3), pour un système de deux noyaux faiblement couplés I et S, si le signal de S est saturé, fournit l'équation [1].

$$\frac{\langle I_z \rangle - \langle I_0 \rangle}{\langle S_0 \rangle} = \frac{\sigma_{IS}}{R_I} = f_I(S) \quad [1] \diamond$$

- $\langle I_z \rangle$ est l'aimantation instantanée de I, quand S est saturé.
- $\langle I_0 \rangle$ $\langle S_0 \rangle$ sont les aimantations initiales de I et S.
- $f_I(S)$ est le quotient de la variation de l'aimantation de I, sur l'aimantation de S et définit le pourcentage de variation OVERHAUSER, sur I quand on sature S.
- $\sigma_{IS} = \frac{1}{T_1^{IS}}$ où T_1^{IS} est la contribution au temps de relaxation représentant l'interaction de I sur S.
- $R_I = \frac{1}{T_1^{II}}$ où T_1^{II} est le temps de relaxation total de I.

$$R_I = (\rho_{IS})_{intra} + \rho^* \quad [2]$$

$$(\rho_{IS})_{intra} = \gamma_I^2 \cdot \gamma_S^2 \cdot \hbar^2 \tau_c r^{-6} \quad [3]$$

est dû à l'interaction dipôle dipôle entre I et S.

♦ Les notations sont celles utilisées par NOGGLE et SCHIRMER (4).

*Présenté aux Journées Annuelles de la Société Chimique de France (MARSEILLE, 24 Mai 1973).

ρ^* représente la contribution intermoléculaire et les autres contributions éventuelles (4)

Pour rendre ρ^* négligeable, on opère en solution diluée et dégazée.

Si la seule interaction entre spins est une interaction dipôle dipôle, on aura pour un système à plusieurs spins l'expression générale [4]

$$f_I(S) = \sum_S \gamma_S \rho_{IS} / 2 \gamma_I R_{II} - \sum_N \gamma_N \rho_{IN} f_N(S) / 2 \gamma_I R_{II} \quad [4]$$

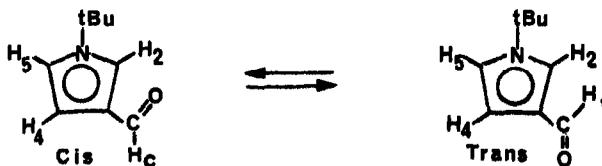
Dans cette expression l'effet OVERHAUSER est observé sur le spin I, quand les spins S sont saturés et les spins N non saturés.

Pour un système à trois spins, a,m,x, l'expression générale [4] se ramène à trois équations, à partir desquelles on peut tirer simplement (4) une relation du type de [5]

$$\left(\frac{r_{ma}}{r_{mx}} \right)^6 = \frac{\gamma_a^3}{\gamma_x^3} \cdot \frac{f_m(x) + f_m(a) \cdot f_a(x)}{f_m(a) + f_m(x) \cdot f_x(a)} \quad [5]$$

Cette équation a déjà été utilisée dans des systèmes rigides (5)(6) ; nous nous proposons ici de l'étendre au cas particulier d'un système en échange rapide.

Le modèle choisi est le N-t.Bu formyl-3 pyrrole 1, dont la structure est connue avec une assez bonne précision (7). Par ailleurs, une étude antérieure en variation de température (8) d'une part et l'utilisation des couplages stéréospécifiques (9)(10) d'autre part, permettent de montrer l'existence de l'équilibre conformationnel de 1 et de déterminer les rapports des populations à température ordinaire.



variation de température 20%
couplage 5J 13%

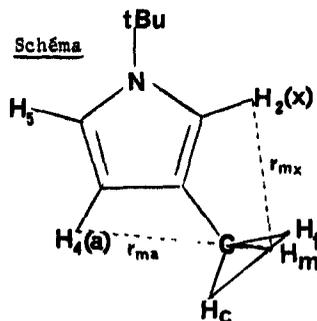
80%
87%

RESULTATS

Les spectres ont été enregistrés à 100 MHz, pour une solution de 1 à 8% dans $CDCl_3$. Les expériences d'effet OVERHAUSER ont été effectuées en irradiant successivement les protons H_2 et H_4 et en observant le proton aldéhydique. Tableau I.

Tableau I

Proton irradié	Proton observé	% NOE
$H_2(x)$	CHO (m)	20
$H_4(a)$	CHO (m)	4



INTERPRETATION

A +30°C, l'équilibre conformationnel entre les formes *cis* et *trans* est rapide (les temps de vie du proton aldéhydique, dans chaque site sont courts : $\tau < 2 \cdot 10^{-2}$ s, les temps de relaxation longitudinaux sont longs : $T_1 \approx 10$ à 100 s, et le temps de corrélation de la molécule $\tau_c \approx 10^{-12}$ s).

Dans le cas de l'échange rapide d'un noyau entre deux sites, le noyau oscille entre deux positions à une vitesse très grande devant son temps de relaxation dans chacune de ces positions. Il peut alors être considéré comme un dipôle ponctuel situé en un point moyen entre ces deux positions. La position H_m de ce dipôle est fonction des poids respectifs de chaque conformère[♦].

Cette interprétation est applicable aux aldéhydes et cétones aromatiques, qui par effet de conjugaison existent sous des conformations planes. En effet dans le cas de tels équilibres les temps de vie dans les conformations planes sont très grands devant les temps de vie dans les positions intermédiaires.

Ainsi dans l'approximation du dipôle ponctuel le rapport des pourcentages OVERHAUSER observés sur le proton aldéhydique en irradiant H_2 et H_4 vérifie l'équation [5] à condition de prendre la position moyenne H_m du proton aldéhydique m. Les protons H_2 et H_4 sont respectivement assimilés à x et a (schéma).

Dans l'équation [5], on a :

$$\gamma_a = \gamma_{H_4} = \gamma_x = \gamma_{H_2} = 1/2 \quad f_m(x) = f_{H_m}(H_2) = 0,20 ; f_m(a) = f_{H_m}(H_4) = 0,04$$

et H_4 .
 $f_a(x) = f_{H_4}(H_2) = 0 ; f_x(a) = f_{H_2}(H_4) = 0 ;$ à cause de la grande distance entre H_2

$$r_{mx} = r_{H_m H_2} \quad r_{ma} = r_{H_m H_4}$$

L'équation [5] devient [6].

$$\frac{r_{H_m H_4}}{r_{H_m H_2}} = \left(\frac{f_{H_m}(H_2)}{f_{H_m}(H_4)} \right)^{1/6} = \left(\frac{0,20}{0,04} \right)^{1/6} = 1,33 \quad [6]$$

La position de H_m est déterminée de façon à vérifier [6]. Si H_m se trouvait en H_c (position du proton aldéhydique dans le conformère *cis*), le dérivé $\underline{1}$ serait à 100% dans la conformation *cis*. De même si H_m se trouvait en H_t le dérivé $\underline{1}$ serait à 100% en conformation *trans*. Les pourcentages de chaque conformère sont donc définis par :

$$\% \text{ forme } cis = \frac{H_m H_t}{H_c H_t} \times 100 \quad \% \text{ forme } trans = \frac{H_m H_c}{H_c H_t} \times 100$$

Les valeurs déterminées expérimentalement à partir de la géométrie de la molécule (7) sont :

$$H_m H_2 = 2,8 \text{ \AA} \quad H_m H_4 = 3,7 \text{ \AA} \quad H_m H_t = 0,33 \text{ \AA} \quad H_m H_c = 1,6 \text{ \AA} \quad H_c H_t = 1,93 \text{ \AA}$$

d'où l'on tire : % de forme *cis* = 17

% de forme *trans* = 83

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étendu l'utilisation de l'effet OVERHAUSER à la détermination de la structure et des rapports conformationnels d'un aldéhyde hétérocyclique.

[♦]R.A. BELL et J.K. SAUNDERS utilisent l'approximation du dipôle ponctuel pour des groupements en libre rotation, dans des acétals pipéronyliques.

L'effet OVERHAUSER déjà utilisé dans le cas de structures rigides (5)(6) et dans les équilibres lents (12) s'avère donc une méthode simple et sans ambiguïté d'analyse conformationnelle dans les échanges rapides.

On peut constater en effet la bonne concordance des résultats de ce travail avec ceux déterminés par d'autres méthodes (8)(9)(10).

L'utilisation de l'effet OVERHAUSER dans les systèmes en échange rapide semble particulièrement bien s'adapter à l'analyse des conformations des groupements tels que formyle et acétyle en série aromatique.

Toutefois, l'interprétation des résultats doit être effectuée avec précautions. En effet, dans le cas d'un groupement acétyle on ne peut observer d'effet OVERHAUSER sur le méthyle mais uniquement irradier ce dernier. Dans ces conditions il est nécessaire de tenir compte dans les pourcentages observés sur les protons adjacents de la relaxation de ces derniers apportée par d'événements voisins. C'est le cas du N-t.Bu acétyl-3 pyrrole, que nous étudions actuellement et qui fera l'objet d'une prochaine publication.

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur Jacques BARBET pour de fructueuses discussions sur ce sujet.

Références

- 1) F. Bloch, Phys. Rev., **70**, 460, (1946)
- 2) I. Solomon, Phys. Rev., **99**, 559, (1955)
- 3) A. Abragam, The principles of nuclear magnetism. Oxford University Press., New York and London, 1961. Chapitre VIII.
- 4) J.H. Noggle et R.E. Schirmer, The nuclear Overhauser Effect. Academic Press, New York and London, 1971. Chapitres I, II, III.
- 5) R.A. Bell et J.K. Saunders, Canad. J. Chem., **46**, 3421, (1968)
- 6) R.E. Schirmer, J.H. Noggle, J.P. Davies et P.A. Hart, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3266, (1970) ; erratum : **92**, 7239, (1970)
- 7) V. Schomaker et L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1769, (1939)
- 8) M.C. Fournié-Zaluski, C. Jauréguiberry et B. Roques, Tetrahedron Letters, à paraître
- 9) B. Roques, C. Jauréguiberry, M.C. Fournié-Zaluski et S. Combrisson, Tetrahedron Letters, **2693**, (1971)
- 10) M. Farnier et T. Drakenberg, Tetrahedron Letters, **429**, (1973)
- 11) R.A. Bell et J.K. Saunders, Topics in Stereochemistry, vol. 7, (1973), Ed. N.L. Allinger and E.L. Eliel. Interscience
- 12) S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny et J.J. Basselier, Canad. J. Chem., **49**, 904, (1971)