

RESONANCE MAGNETIQUE DYNAMIQUE DU CARBONE

I. APPLICATION A L'ETUDE CONFORMATIONNELLE D'AMIDINES SUBSTITUEES

M.L. Filleux, N. Naulet, J.P. Dorie, G.J. Martin ^a) J. Pornet, L. Miginiac b)

Chimie Organique Physique - ERA 315 - BP 1044 - Université de Nantes 44037 France ^a)

Synthèse Organique - Université de POITIERS 86 France b)

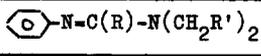
(Received in France 21 February 1974; received in UK for publication 5 March 1974)

On admet que l'avantage principal de la résonance magnétique dynamique de ^{13}C (ou d'autres noyaux) sur celle de ^1H réside dans la possibilité théorique d'accès aux faibles barrières énergétiques de processus conformationnels. En effet l'enthalpie libre d'activation ΔG_{\ddagger}^* d'un processus monomoléculaire diminue, pour une température donnée, lorsque l'écart maximum entre les fréquences de résonance des noyaux dans les deux sites considérés, $\Delta \nu_0$, augmente. Cet écart est souvent une dizaine de fois plus grand en résonance de ^{13}C qu'il ne l'est en résonance protonique. Un autre avantage de la spectroscopie de résonance du carbone sur celle du proton est lié à la plus grande sensibilité de $\delta^{13}\text{C}$ aux modifications de la structure électronique. Ainsi, des groupes de noyaux équivalents en résonance protonique peuvent être différenciés en résonance de ^{13}C et servir alors de sondes pour les études conformationnelles. Ce dernier aspect est particulièrement appréciable dans le cas des amidines de formule générale $\text{Ar-N=C(R)-N(CH}_2\text{R}')_2$. En effet, les groupements $\text{CH}_2\text{R}'$ en principe diastéréotopiques dans les stéréoisomères Z, E sont souvent fortuitement équivalents en résonance de ^1H , alors qu'ils sont aisément différenciés par leurs spectres ^{13}C .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ; afin de vérifier la précision des mesures de ΔG^* effectuées à partir de spectres ^{13}C , nous avons choisi trois composés (1, 4 et 5) qui peuvent être étudiés conjointement par les deux méthodes (^1H et ^{13}C). Par ailleurs, deux stéréoisomères Z, E au niveau de la double liaison >C=N- ont été mis en évidence pour 3 et 6 et la barrière ΔG^* a pu être mesurée pour deux géométries différentes de 6. De plus 6, présente une autre isométrie géométrique au niveau de la liaison >C-C< . Les spectres ^1H sont complexes mais toutes ces structures sont aisément distinguées en résonance de ^{13}C (1). Les barrières dans les composés 2, 3, 6 E et Z ne sont pas accessibles en résonance de ^1H du fait des équivalences fortuites pour 2, 3 et 6 E et de la fai-

blesse de la durée de vie pour 6 Z.

TABLEAU

				$\Delta\nu_{\infty}$ N-CH ₂ (Hz)	T _c (°K)	ΔG_{Tc}^* (kcal.mole ⁻¹)
n°	R	R'	isomère			
<u>1</u>	H	H	E	(a) 145	318	14,9
				(b) 7,8	278	14,7
<u>2</u>	CH ₂ CH ₃	H	E	(a) 11	213	11,0
<u>3</u>	C ₄ H ₉ ⁿ	H	E	(a) 14	215	11,0
<u>4</u>	H	CH ₃	E	(a) 160	304	14,3
				(a') 70	294	14,2
				(b) 16,8	275	14,1
<u>5</u>	C ₆ H ₅	H	E	(a) 53	261	12,8
				(b) 29	262	13,1
<u>6</u>	CH=CHCH ₃	H	E	(a) 20	233	11,8
				(a) 24	176	8,7

- Spectres enregistrés au moyen d'un spectrographe Varian XL 100-12 équipé d'un calculateur 620 f 8K, fonctionnant à 100 MHz (¹H) ou à 25,2 MHz (¹³C).
- Les écarts maximum $\Delta\nu_{\infty}$ ont été mesurés avec un temps d'acquisition de 2s et un angle d'impulsion de 20° ; le nombre moyen d'impulsions accumulées est de 2000 pour des solutions dans CDCl₃ (1, 3, 5) ou dans CH₂=CCl₂ (2, 4, 6) à 40 % en volume, Nb. pts. 4096
- Les températures de coalescence ont été mesurées au moyen du dispositif V 4341 étalonné préalablement par un thermocouple, et déterminées sur une gamme de balayage de 5000 Hz.
- $\delta(N-C) = 150$ à 160 p.p.m./TMS $\delta(N-CH_2) = 34$ à 42 p.p.m./TMS.
- (a) mesures effectuées en résonance ¹³C sur N-CH₂ (a') ¹³C sur N-CH₂CH₃ (b) ¹H sur N-CH₂. (découplage par bruit sur une gamme de 2000² Hz).

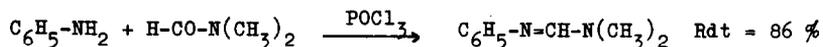
La R.M.N. dynamique de ¹³C a été appliquée récemment à la mesure des barrières de rotation dans CCl₃CON(CH₃)₂ (2), étudié antérieurement en résonance protonique (3). Les enthalpies libres d'activation ont aussi été déterminées par spectroscopie de ¹³C pour des processus d'inversion de cycles (4a, b, c) et de rotations gênées dans des benzènes encombrés (5). En ce qui concerne l'étude des rotations autour de liaisons N-C \leftrightarrow N', certaines amidines (6a, b, c, d) et guanidines (7a, b) ont été examinées en résonance de ¹H. ΔG^* est faible en série aliphatique (11 à 11,5 kcal.mole⁻¹) mais des substituants attracteurs conjugués avec des noyaux aromatiques augmentent la barrière (12,6 à 14,1 kcal.mole⁻¹).

Nos résultats permettent de vérifier la précision convenable des mesures de barrières de rotation au moyen de la résonance de ¹³C. La comparaison entre les valeurs de ΔG_{Tc}^*

mesurées à partir des spectres ^1H et ^{13}C n'est pas immédiate car les températures de coalescence ne sont pas les mêmes (tableau). Néanmoins, l'examen des résultats relatifs au composé 4 (a et a') montre que la contribution entropique $T\Delta S^*$ doit être très faible car ΔS^* est quasiment nulle, comme on l'attend généralement pour un processus monomoléculaire.

Ainsi la variation de ΔG^* avec T est négligeable par rapport à la précision théoriquement accessible sur la barrière par cette méthode, et la correspondance des valeurs obtenues en résonance du carbone et du proton est très satisfaisante. On peut alors discuter valablement de l'influence de la nature de R et de la stéréochimie Z ou E du motif $>\text{C}=\text{N}$ - sur la grandeur de la barrière ΔG^* . L'encombrement stérique (R = C_2H_5 2 et C_4H_9 3) provoque un abaissement de la barrière en diminuant vraisemblablement la conjugaison entre le groupe $\text{N}(\text{CH}_2\text{R}')_2$ et le cycle aromatique ; on retrouverait ainsi une situation électronique comparable à celle des amidines aliphatiques. Cette explication est corroborée par l'effet diamagnétique exercé par le cycle aromatique sur les noyaux de R situés dans l'axe du cycle. Par contre, si R est capable de se conjuguer avec $>\text{C}=\text{N}$ (5 et 6 E), la diminution de ΔG^* est plus petite car la conjugaison croisée compense partiellement la déconjugaison due à la torsion moléculaire. L'effet des substituants sur la barrière est particulièrement net quand on compare les deux stéréoisomères Z et E de 6. La valeur relativement faible de ΔG^* pour le composé 6 Z peut s'expliquer par une perturbation directe du système $\text{N}(\text{CH}_2\text{R}')_2$ par le cycle aromatique.

L'amidine 1 est préparée selon (8) par la réaction :



L'amidine 4 est obtenue par mono-réaction entre un aminomagnésien et un iminoéther selon (9) :



Les amidines 2, 3, 5 et 6 sont préparées selon (10) par mono-réaction entre un organométallique R-M et l'iso-urée $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C}(\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou la guanidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{-N}(\text{CH}_3)_2 + \text{R-M} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C}(\text{R})\text{-N}(\text{CH}_3)_2.$$

Les rendements varient de 50 à 80 % selon la nature de R (C_2H_5 , nC_4H_9 , C_6H_5 , $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$) et la nature de M (Zn, Mg, Li). A noter qu'avec un organométallique allylique, la structure de l'amidine obtenue est uniquement propénylique (10), par suite d'une isomérisation très rapide au cours de l'isolement du produit.

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec l'aide du contrat n° 239907 accordé dans le cadre de l'A.T.P. "Propriétés et Structure des espèces chimiques" du C.N.R.S.

Bibliographie

- 1 Travaux en cours.
- 2 O.A. Gansow, J. Killough et A.R. Burbe - J. amer. Chem. Soc. 93, 4297, (1971).
- 3 A. Allerhand et H.S. Gutowsky - J. Chem. Phys. 41, 2115, (1964).
- 4 a) H.J. Schneider, R. Price et T. Keller - Angew. Chem. 83, 759, (1971).
b) D.K. Dalling, D.M. Grant et L.F. Johnson - J. amer. Chem. Soc. 93, 3678, (1971).
c) F.A.L. Anet et J.J. Wagner - J. amer. Chem. Soc. 93, 5266, (1971).
- 5 R. Price, G. Schilling, L. Ernst et A. Mannschreck - Tetrahedron Lett. 1972, 1689.
- 6 a) G.Schwenker et A. Rosswag - Tetrahedron Lett. 1968, 2692.
b) D.L. Harris et K.M. Wellman - Tetrahedron Lett. 1968, 5225.
c) Z. Rappoport et R.Ta-shma - Tetrahedron Lett. 1972, 5281.
d) D.J. Bertelli et J.T. Gerig - Tetrahedron Lett. 1967, 2481.
- 7 a) H. Kessler - Tetrahedron Lett. 1968, 2041.
b) H. Kessler et D. Liebfritz - Tetrahedron 25, 5127 (1969).
- 8 H. Brederock, R. Gomper, K. Klemm et H. Rempfer - Chem. Ber. 92, 329 et 837 (1959).
- 9 J. Pernet et L. Miginiac - C.R. Acad. Sci. 271 C, 381(1970) - J. Pernet, Thèse de 3ème cycle - Poitiers - 1970.
- 10 J. Pernet et L. Miginiac - Bull. Soc. Chim. 1974, 551.