

RESONANCE MAGNETIQUE DYNAMIQUE DU CARBONE  
 II APPLICATION A L'ETUDE CONFORMATIONNELLE DE CETONES ETHYLENIQUES AMINEES.  
 ECHANGE ENTRE SITES INEGALEMENT PEUPLES

M.L. FILLEUX-BLANCHARD, F. MABON, G.J. MARTIN  
 Chimie Organique Physique, E.R.A. n° 315, Université de Nantes,  
 B.P. 1044, 44037 NANTES (FRANCE)

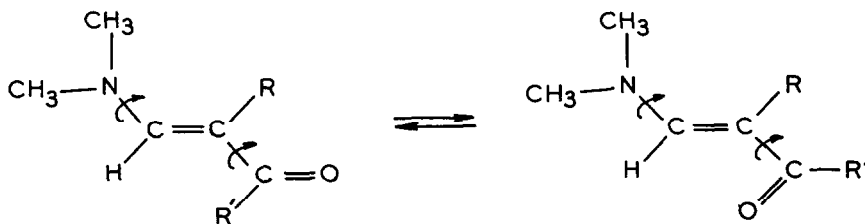
(Received in UK and accepted for publication 3 October 1974)

Nous avons montré précédemment (1) que la R.M.N. du carbone peut être une bonne méthode de description dynamique des structures moléculaires ; la qualité des résultats obtenus par cette technique est comparable à celle des données de la résonance protonique en ce qui concerne les déterminations d'enthalpies libres d'activation de processus d'échange entre deux sites également peuplés. En outre, certains phénomènes inaccessibles par étude de  $^1\text{H}$  peuvent être examinés en résonance du carbone.

Nous présentons maintenant des résultats concernant l'échange entre sites inégalement peuplés dans le cadre de l'étude conformationnelle de cétones éthyléniques aminées. Le problème présente un intérêt théorique, car la mise en évidence directe d'isomères s-cis/s-trans de cétones éthyléniques a la réputation d'être difficile (2). Par ailleurs certaines valeurs des paramètres d'activation obtenues en résonance protonique (3, 4) ayant soulevé des réserves (5), il nous a semblé utile de préciser ce point.

A - EQUILIBRE CONFORMATIONNEL S-CIS/S-TRANS AUTOUR D'UNE LIAISON C-C

La résonance de  $^{13}\text{C}$  permet de mettre aisément en évidence, à basse température, les isomères des aminocétone éthyléniques :



Les déplacements chimiques des atomes de carbone des couples isomères identifiés sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

1 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH=C(R)-CA-R'	2 3		4	s-cis s-trans	δ <sub>1</sub>		δ <sub>2</sub>	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	T obs. (°K)	Attribution
	A	R	R'								
<u>1</u>	O	H	H (a)	0,05	36,7 44,2		160 161	98,7	205,5	193	S-T S-C
<u>2</u>			CH <sub>3</sub>	1,5	36,8 37,0	44,9 44,9	151 148	97,5 92,8	198,3 197,7	219	S-T S-C
<u>3</u>			C <sub>3</sub> H <sub>7n</sub>	4	36,3	45,6	153,7 152,2	98,9 94,2	197,5	223	S-T S-C
<u>4</u>			CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (b)	4	37 37,4	45,3 45,3	157,0 154,0	99,2 97,5	131,9 189	233	S-T S-C
<u>5</u>			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	36,8	44,7	153,2	90,3	187	223	S-C
<u>6</u>		CH <sub>3</sub>	H	100	37,3	45,2	159,3	105,8	189	223	S-C
<u>7</u>	S	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	38,5	46,4	157,5	111	211	223	S-C

Spectres enregistrés au moyen d'un spectromètre VARIAN XL 100-12, fonctionnant à 25,2 MHz, équipé d'un ordinateur 620 f-8K. Les déplacements chimiques, repérés par rapport au TMS, ont été mesurés sur gamme 5000 ou 6000 Hz (temps d'acquisition 0,4 ou 0,3), nombre d'accumulations : 500 à 1500. Solutions dans CDCl<sub>3</sub> ((a) : acétone, (b) : méthanol).

A basse température ( $\approx 220^\circ\text{K}$ ) il n'a pas été possible de mettre en évidence une quantité appréciable d'un second isomère de conformation pour 5, 6 et 7. L'identification des isomères (dans le cas de R = CH<sub>3</sub>) a été effectuée à l'aide de mesures d'effet Overhauser intramoléculaire en résonance protonique à 220°K. L'attribution vérifie les observations antérieures (6).

#### Détermination des paramètres cinétiques de l'interconversion s-cis-s-trans :

Ce phénomène est plus difficile à étudier que le processus de rotation autour d'une liaison C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui implique un échange entre deux sites également peuplés. En effet, nous sommes désormais confrontés à la détermination des durées de vie sur des sites inégalement peuplés ce qui exige une analyse par formes de raies. Or, en résonance de <sup>13</sup>C, l'obtention d'un rapport signal/bruit convenable exige généralement un grand nombre d'accumulations et un calcul précis des durées de vie dans toute la gamme de température d'un échange serait très long.

Cependant en résonance dynamique du carbone il est souvent possible de mettre en évidence plusieurs diastéréotopies dans la même molécule et d'avoir ainsi accès à tous les paramètres d'activation par étude des diverses coalescences. On détermine ainsi, pour le composé

suivant dans le méthanol :

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N - CH = CH - CO - CH = C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
	1	2	3	4	5	6	7,8	
		7	8		2		5	3
T <sub>c</sub> (°K)		249	251		263		270	275
(Hz)		5	22,5		40		87	110
k (s <sup>-1</sup> )		7,4	22		78		143	167

L'enthalpie libre d'activation à une température donnée et les enthalpie et entropie d'activation de la transformation *s-cis* → *s-trans* peuvent être obtenues avec une précision satisfaisante :

$$\Delta G_{255}^* = 13,0 \pm 0,2 \text{ kcal mole}^{-1}, \Delta H^* = 14,0 \pm 2 \text{ kcal mole}^{-1}, \Delta S^* = 4 \pm 3 \text{ cal Kelv}^{-1}$$

Nous avons déterminé les durées de vie au moyen d'un programme de calcul RMN TO et d'une traceuse de courbes permettant la simulation de formes de raies. Les températures sont repérées par un dispositif V 4341 préalablement étalonné par thermocouple.

Lorsque le nombre de carbones diastéréotopiques est insuffisant pour qu'un diagramme correct  $\log \frac{1}{\tau T}$ ,  $f(1/T)$  puisse être tracé, on peut utiliser conjointement les constantes de vitesse obtenues en résonance de <sup>1</sup>H et de <sup>13</sup>C. On obtient ainsi pour le composé suivant dans CDCl<sub>3</sub> ((a) <sup>13</sup>C, (b) <sup>1</sup>H) :

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N - CH = CH - CO - CH <sub>3</sub>							
	1	2	3	4	5			
			3		5			
		2	(a) (b)		(a) (b)			
T <sub>c</sub> (°K)		247	255 229		254 234			
(Hz)		65	115 5,8		140 8,8			
k (s <sup>-1</sup> )		111	190 6,2		200 15,5			

$$\Delta G_{255}^* = 12,2 \pm 0,2 \text{ kcal mole}^{-1}, \Delta H^* = 13,7 \pm 2 \text{ kcal mole}^{-1}, \Delta S^* = 6 \pm 3 \text{ cal Kelv}^{-1}$$

Ces valeurs confirment nos résultats antérieurs (3) obtenus en résonance protonique et permettent de lever les réserves mentionnées précédemment (5). Ce procédé permet de couvrir une gamme étendue de constantes de vitesse et de minimiser l'erreur liée à un domaine de température restreint.

Nous avons déterminé dans les mêmes conditions l'enthalpie libre d'activation rela-

tive au composé A = O, R = H, R' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>n :  $\Delta G^*_{253} = 12,0 \pm 0,2 \text{ kcal mole}^{-1}$  (CDCl<sub>3</sub>). Par ailleurs la résonance dynamique de <sup>13</sup>C donne accès aux faibles barrières énergétiques. Dans le dérivé (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)CHO plusieurs signaux sont élargis à 183°K. Un échange conformationnel de faible énergie (< 8 kcal mole<sup>-1</sup>) est ainsi mis en jeu.

#### B - ROTATION AUTOUR DE LA LIAISON C-N

Les valeurs des barrières à la rotation autour des liaisons C-N ont été déterminées antérieurement (7, 8). Les valeurs mesurées en résonance <sup>13</sup>C sont tout à fait comparables et cette cohérence confirme l'intérêt de l'emploi complémentaire des deux techniques (1). Le tableau montre que tous les atomes de carbone sont diastéréotopiques, alors qu'il n'en est pas toujours de même en résonance protonique. Les méthyles de N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> du dérivé 6, par exemple, non différenciés à 160°K en résonance protonique (6, 7) sont séparés par 7,9 ppm en <sup>13</sup>C à 233°K. La valeur de  $\Delta G^*$  (11,2 kcal mole<sup>-1</sup>) est notablement plus faible que celle obtenue dans le dérivé 1 (15,6 kcal mole<sup>-1</sup>) (7). Ce comportement confirme l'effet notable des contraintes stériques imposées par le méthyle placé en β de la liaison C-N (9).

- 1 - M.L. FILLEUX, N. NAULET, J.P. DORIE, G.J. MARTIN, J. PORNET, L. MIGINIAC, Tetrahedron Letters, 15, 1435 (1974).
- 2 - J.B. STOTHERS, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Acad. Press, 429 (1972).
- 3 - M.L. FILLEUX-BLANCHARD, H. DURAND, G.J. MARTIN, Org. Mag. Res., 2, 539 (1970).
- 4 - J. DABROWSKI, L. KOZERSKI, J. Chem. Soc. (B), 345 (1971).
- 5 - R.K. HARRIS, Specialist Periodical Reports NMR - The Chemical Society, 1, 229 (1972).
- 6 - J. DABROWSKI, L. KOZERSKI, Org. Mag. Res., 4, 137 (1972).
- 7 - M.L. BLANCHARD, A. CHEVALLIER, G.J. MARTIN, Tetrahedron Letters, 50, 5057 (1967).
- 8 - M.L. FILLEUX-BLANCHARD, F. CLESSE, J. BIGNEBAT, G.J. MARTIN, Tetrahedron Letters, 12, 981 (1969).
- 9 - D. LE BOTLAN, M.L. FILLEUX-BLANCHARD, G. LE COUSTOMER, Y. MOLLIER, Org. Mag. Res., 6, 454, (1974).