

INTERET DE LA RMN ^{13}C DANS LA DETERMINATION
DES BARRIERES DE ROTATION D'ALDEHYDES ET CETONES HETEROCYCLIQUES

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

S. COMBRISON
Ecole de Physique et Chimie - 10 rue Vauquelin, 75005 Paris. France

et

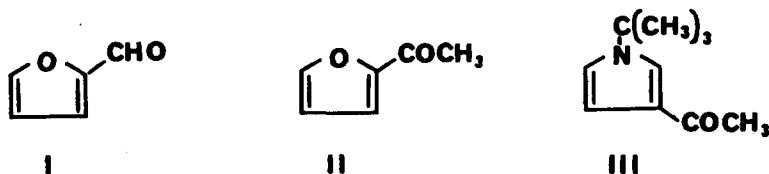
F. WEHRLI
Varian AG, Steinhauserstrasse, CH-6300 Zug. Switzerland

(Received in France 8 January 1975; received in UK for publication 12 February 1975)

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à la mesure des barrières de rotation et à la détermination des rotamères préférentiels dans les aldéhydes et cétones hétéroaromatiques (1)(2)(3)(4). Les cycles pentagonaux (thiophène, furanne, pyrrole, etc...) sont en effet d'excellents modèles pour l'étude des anisotropies de liaison (5) et des couplages lointains (6). Du fait de la relative faiblesse des énergies d'activation ($11 \text{ Kcal/mole} > \Delta G^\ddagger > 7 \text{ Kcal/mole}$) la mise en évidence par RMN protonique des conformères décoalescés exige l'utilisation de températures relativement basses ($T < 200^\circ\text{K}$).

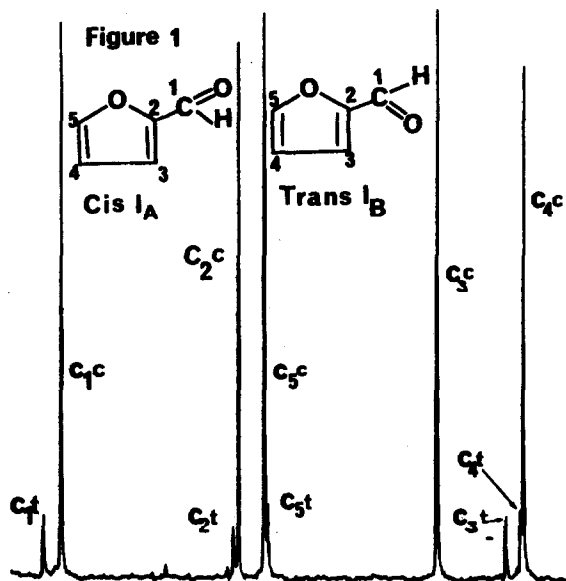
Pour ces systèmes à deux sites A et B (conformations planes) l'échange lent est atteint lorsque les temps de vie τ_A et τ_B sont suffisamment grands devant $\Delta\nu^{-1}$ ($\Delta\nu$ = différence entre les déplacements chimiques d'un noyau déterminé dans les deux sites).

La constante d'écran du carbone est susceptible dans certains cas de modifications beaucoup plus importantes que celles du proton. En conséquence l'accès au domaine des échanges lents sera plus aisé du fait de l'augmentation de la valeur de $\Delta\nu$. Cette propriété a déjà été utilisée par M.L. FILLEUX et Coll. dans l'étude conformationnelle d'amidines substituées (7). Dans cette note préliminaire nous avons pris comme modèle les formyl et acétyl-2 furannes I et II ainsi que le N-t.butyl acétyl-3 pyrrole III pour illustrer les avantages et les limites de l'utilisation de la RMN du ^{13}C dans la détermination des barrières de rotation d'aldéhydes et cétones aromatiques.



CONFORMATIONS DE I, II et III

Le spectre ^{13}C du formyl-2 furanne I (fig. 1) à -90°C montre un *dédoublément de tous* Les signaux indiquant qu'à cette température la décoalescence est complète pour tous les carbones



de la molécule. L'attribution sans ambiguïté des différents signaux aux rotamères cis I_A et trans I_B a été faite par des expériences de découplage "off resonance" à la même température. On peut remarquer qu'à -90°C les signaux des carbones de chaque conformère et en particulier du carbone quaternaire C_2 ont une hauteur à peu près identique. Ceci est dû au fait que la relaxation des carbones est modulée par le temps de corrélation τ_c et qu'à très basse température la relaxation dipolaire devient prépondérante et ce quel que soit l'environnement immédiat des carbones (protonés ou non). Dans ces conditions, la mesure des hauteurs de pics renseigne exactement sur le rapport des populations $\text{I}_\text{A}/\text{I}_\text{B} = 9/1$ en parfait accord avec les résultats en RMN protonique (1)(6).

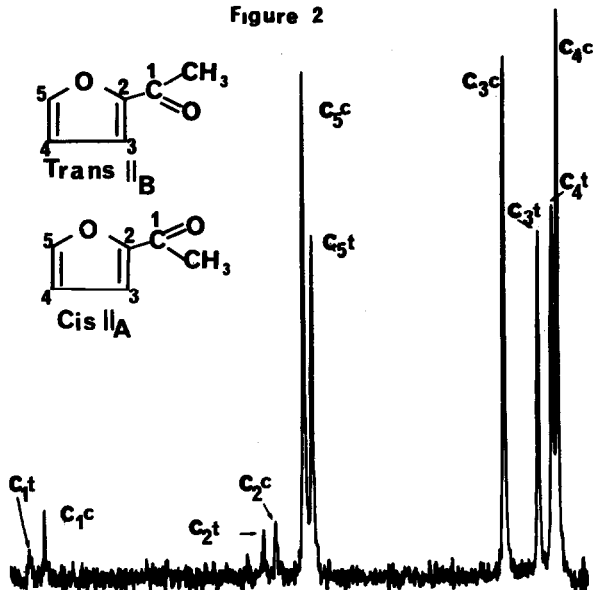
Le spectre de l'acétyl-2 furanne II à -110°C (fig. 2) montre également un *dédoublément* de tous les signaux correspondants aux rotamères cis II_A et trans II_B . Dans ce composé, les carbones quaternaires n'ont pas la même hauteur que les carbones protonés comme dans le cas de I. Ceci est certainement dû à une valeur de τ_c moins grande en relation avec des associations intermoléculaires moins importantes pour II que pour I. Toutefois, pour les carbones protonés et à cette température, la relaxation dipolaire est prépondérante et les effets OVERHAUSER sans doute identiques dans les deux rotamères. La mesure des hauteurs de pics conduit à un rapport $\text{II}_\text{A}/\text{II}_\text{B} \approx 59\%$, valeur très proche de celle trouvée à même température par RMN protonique (52%) (8).

Le spectre du N-*t*.bu acétyl-3 pyrrole III à -90°C montre une décoalescence partielle affectant uniquement les carbones C_2 et C_4 . Les déplacements chimiques obtenus sont $\delta\text{C}_2 \text{ III}_\text{A} \text{ cis} = 125,6 \text{ ppm}$, $\delta\text{C}_2 \text{ III}_\text{B} \text{ trans} = 119,3 \text{ ppm}$; $\delta\text{C}_4 \text{ cis III}_\text{A} = 107,9 \text{ ppm}$, $\delta\text{C}_4 \text{ trans III}_\text{B} = 110,2 \text{ ppm}$. Le rapport des populations $\text{III}_\text{A}/\text{III}_\text{B} \approx 76\%$ est très proche de celui trouvé en RMN du proton (80%)(4).

DISCUSSION DES RESULTATS - INTERETS - LIMITES

Dans les échanges entre conformations planes (aldéhydes, cétones, amides, etc...) les déplacements chimiques des protons sont essentiellement dominés par les termes d'anisotropie. Le

Figure 2



glissement chimique interne $\Delta\nu$ est de l'ordre de 15 à 30 Hz (1)(8). La constante d'écran des carbones C_3 de chaque rotamère est affectée principalement par les différences de compressions stériques et à un moindre degré par des différences de densité de charges. Cette dernière raison explique sans doute les $\Delta\nu$ relativement importants des carbones C_4 et C_5 de I et II qui sont pourtant éloignés du carbonyle*.

La compression stérique est principalement responsable des écarts $\Delta\nu$ très importants entre les C_3 des deux rotamères pour I et II et les C_2 et C_4 pour III_A et III_B. A cet égard, il est très important de noter que l'écart $\Delta\nu$ sera d'autant plus élevé que la différence de compression stérique entre les conformères sera plus grande : $\Delta\nu \text{ CHO} > \Delta\nu \text{ COCH}_3$. Les temps de vie τ_A et τ_B étant les mêmes pour

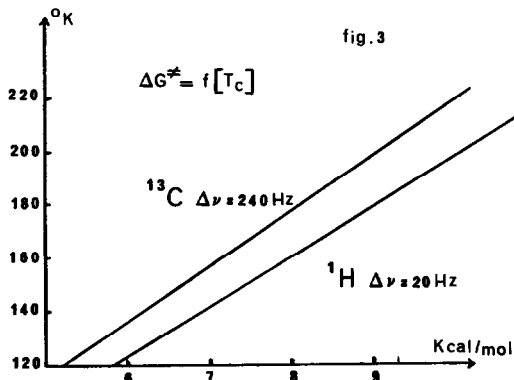
les noyaux d'une même molécule, l'accès aux échanges lents et par conséquent aux températures de coalescence T_c sera d'autant plus aisé que le $\Delta\nu$ considéré sera grand. On obtiendra donc pour une molécule comme le furfural I des élargissements de raies dans une zone de température très vaste et des T_c différents pour chaque carbone de la molécule.

Ce comportement a permis la mise au point par S. COMBRISSEON d'un échantillon de référence pour mesurer les températures en RMN ^{13}C (9). L'élargissement des raies permet de calculer les énergies d'activation ΔG^\ddagger soit à la coalescence par application de la relation :

$$\Delta G_{T_c}^\ddagger = 4,57 T_c [9,97 + \log T_c / \Delta\nu]$$

soit par simulation des courbes d'échange (10). Dans le premier cas la connaissance du $\Delta\nu$ en absence d'échange est obligatoire. Il est toutefois, très intéressant de noter (fig. 3) que l'accès à des ΔG^\ddagger de 7 Kcal/mole exige des températures de l'ordre de -135°C en ^1H et -115°C en ^{13}C . Cependant, la mesure des $\Delta\nu$ impose des températures d'autant plus basses que l'écart est élevé. La supériorité du ^{13}C devient encore plus évidente par utilisation des programmes itératifs de profils d'échanges qui permettent de calculer ΔG^\ddagger en utilisant une partie seulement de la zone de coalescence mais en faisant varier les valeurs de τ pour un jeu de $\Delta\nu$ estimés.

* les δ des C_2 , C_4 et C_5 de I_A et I_B suivent de façon satisfaisante les densités électroniques calculées dans les deux rotamères (F. GOBERT, S. COMBRISSEON, B.P. ROQUES, résultats non publiés).



On peut remarquer que dans tous les cas, la mise en évidence de plusieurs coalescences aboutit à des mesures beaucoup plus précises des ΔG^\ddagger . Les limites de l'utilisation de la RMN du ^{13}C tiennent à son manque relatif de sensibilité. Par conséquent cette technique exige des composés très solubles du fait de l'utilisation des basses températures. Enfin, l'analyse de la structure des rotamères décoalescés est beaucoup moins aisée qu'en proton du fait des incertitudes dans le sens des déplacements chimiques dus aux compressions stériques.

CONCLUSION

Cette note préliminaire montre la supériorité évidente de la RMN du ^{13}C pour l'étude des barrières de rotation des aldéhydes hétérocycliques pour lesquels les différences de déplacement chimique $\Delta\nu$ sont très grands (≈ 250 Hz à 25,2 MHz). Cet avantage est moins évident pour les dérivés acétylés et s'inverse évidemment pour les barrières supérieures à 13 Kcal/mole (amides, carbamates, etc...). Par contre il est clair que la synthèse de modèles appropriés conduisant à des $\Delta\nu$ de compression élevés et l'utilisation des programmes de simulation devrait permettre d'accéder à des énergies d'activation de l'ordre de 5 Kcal/mole (rotation $\text{sp}_2\text{-sp}_3$, complexes organométalliques, etc...) en restant dans la gamme d'utilisation normale des spectromètres. Enfin, la décoalescence d'un grand nombre de carbones dans les systèmes aromatiques devrait apporter de précieux renseignements sur les variations de conjugaison dans les différents rotamères.

REFERENCES

- 1) - K.I. Dahlqvist et S. Forsen, J. Phys. Chem., **69**, 1760, 4062 (1965)
- 2) - R.J. Abraham et T.M. Siverns, Tetrahedron, **28**, 3015 (1972)
- 3) - S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny et J.J. Basselier, Canad. J. Chem., **40**, 1071 (1971)
- 4) - M.C. Fournié-Zaluski, C. Jauréguiberry et B. Roques, Tetrahedron Letters, 4177 (1973)
- 5) - B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, Tetrahedron, **26**, 3555 (1970)
- 6) - B.P. Roques et S. Combrisson, Canad. J. Chem., **51**, 573 (1973)
- 7) - M.L. Filleux, N. Naulet, J.P. Dories, G.J. Martin, J. Pornet et L. Miginiac, Tetrahedron Letters, 1435 (1974)
- 8) - K.I. Dahlqvist et A.B. Hörnfeldt, Tetrahedron Letters, 3837 (1971)
- 9) - S. Combrisson et T. Prangé, J. Magn. Res., (à paraître).
- 10) - M.L. Martin et G.J. Martin, Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire, Azoulay Ed. (1971)