

RESONANCE MAGNETIQUE DYNAMIQUE DU CARBONE
 III CONTRIBUTION A L'ETUDE DU POUVOIR ATTRACTEUR ET TRANSMETTEUR
 D'ELECTRONS DE GROUPEMENTS INSATURES DANS UNE SERIE D'ENAMINES ET D'AMIDES

GERARD J. MARTIN ET JEAN-PAUL GOUESNARD

*Chimie Organique Physique - E R A 315 - Université de Nantes
 B P 1044 - 44037 NANTES (France)*

(Received in France 25 June 1975, received in UK for publication 20 October 1975)

L'enthalpie libre d'activation d'un processus de rotation autour d'une liaison C-N est souvent considérée comme un bon critère de délocalisation électronique et un classement des propriétés électroniques des substituants peut être proposé sur cette base. En l'absence de phénomènes de solvatation ou d'encombrement stérique importants dans l'état de transition ce processus est monomoléculaire et ΔG_T^\ddagger traduit fidèlement l'aspect énergétique. De nombreuses fonctions d'activation mesurées en résonance protonique ont été rassemblées dans une mise au point critique (2). La RMN dynamique du carbone présente dans ce domaine l'avantage de permettre l'étude de composés dépourvus de groupes protoniques non équivalents ou dont la barrière de rotation est faible (1). Utilisant l'appoint de cette technique pour l'étude de composés $(R)_2NCH=CHX$ et $(R)_2NCOX$, nous nous sommes proposé de rassembler les résultats relatifs à ces structures afin de comparer les pouvoirs transmetteurs et donneurs de motifs éthyléniques, acétyléniques, aromatiques et cyclopropaniques.

Les principales données de la littérature et nos résultats sont groupés dans les tableaux 1 (amides) et 2 (énamines).

Nous avons examiné d'autre part le cas des cyclopropylamines $C_6H_5-CH-CH-N(R_2)$ A 153°K, les signaux des atomes de carbone du groupe $R = CH_2CH_3$ s'élargissent notablement et la coalescence se situe au voisinage de 140/135°K. En estimant l'écart maximum des deux sites en l'absence d'échange à 75/125 Hz, on calcule une enthalpie libre d'activation ΔG_T^\ddagger de l'ordre de 6,5 kcal mole⁻¹. Malgré les réserves qui doivent accompagner l'utilisation de ce procédé (12), on peut affirmer que la barrière est sensiblement plus faible dans les cyclopropylamines que dans les énamines. Bien que le motif cyclopropanique présente à certains égards un caractère insaturé, la transmission des effets électroniques et la délocalisation sont donc nettement moins efficaces que dans le cas d'une double liaison ou d'un cycle aromatique.

L'examen du tableau 1 montre aussi que les motifs insaturés font écran au caractère accepteur du noyau aromatique. On note en effet une augmentation de la barrière C-N dans les amides aromatiques du type $C_6H_5-A-CO-N(CH_3)_2$ dans le sens $A: \text{rien} < CH=CH < CH-CH < CH_2CH_2 < C \equiv C$. Le groupe cyclopropylique se rapprocherait ainsi plus d'un groupe CH_2CH_2 que CH_2 d'une double liaison.

X	H	HC≡C	CH ₃ CH ₂	CH ₂ =CH	CH ₂ -CH CH ₂	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N-CH=CH trans
ΔG † (kcal mole ⁻¹)	20,9	19,6	17,4	16,7	16,7	15,5	12,4
T (°K)	298	377	350 (Tc)	298	298	298	253 (Tc)
Solvant	TCE	CDCl ₃	TCE	CDCl ₃	CDCl ₃	CH ₃ CN	CD ₃ COCD ₃
Méthode	¹ H	¹ H	¹³ C	¹ H	¹ H	¹ H	¹³ C
Réf	(3)	(4)	(3)	(5)(6)	(7)	(11)	ce travail (a)
X		C ₆ H ₅ -C≡C	C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂		C ₆ H ₅ -CH-CH CH ₂ cis		C ₆ H ₅ -CH=CH trans
ΔG † (kcal mole ⁻¹)		19,3	17,6		17,7	17,1	15,9
T (°K)		373 (Tc)	323 (Tc)		298	298	295 (Tc)
Solvant		TCE	TCE		CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
Méthode		¹ H	¹ H		¹ H	¹ H	¹ H
Réf		ce travail (b)	ce travail (c)		(5) (10) (d)	(7) (10) (d)	ce travail (e)

TABLEAU 1 - Comparaison des pouvoirs attracteurs et de l'aptitude à la délocalisation électronique de substituants X dans une série d'amides X-CO-N(CH₃)₂ ODCB o dichlorobenzène, TCE CHCl₂CHCl₂, a) Δv[∞] = 1,8 ppm, δ(CH₃)₂N = 35,8 ppm - b) Δv[∞] = 0,27 ppm, δ(CH₃)₂N = 2,955 et 3,225 ppm - c) Δv[∞] = 0,06 ppm, δ(CH₃)₂N = 2,84 et 2,81 ppm - d) valeurs relatives à X-CO-N(CH₂CH₃)₂ - e) Δv[∞] = 0,08 ppm, δ(CH₃)₂N = 3,05 ppm

Le comportement de la triple liaison peut se justifier par une haute énergie et une géométrie défavorable des structures résonantes cumuléniques résultant de la délocalisation du système amido-acétylénique. Le même raisonnement a été utilisé (13) pour expliquer l'absence d'éthylogie dans les esters tétroliques qui ne subissent pas de réaction de condensation anionique alors que les esters crotoniques, vinylogues d'esters acétiques, sont très réactifs.

Il est aussi intéressant de noter que ces résultats RMN justifient le principe d'éthylogie, puisqu'un groupement CH_2CH_2 possède effectivement un pouvoir transmetteur analogue à celui d'un cyclopropane et légèrement inférieur à celui d'une double liaison.

Le tableau 2 permet de mettre en évidence l'influence des pouvoirs attracteurs d'un substituant X de la double liaison d'une énamine. Les enthalpies libres d'activation sont assez bien corrélées, abstraction faite de NO_2 , avec les paramètres $\sigma_{\text{I(RMN)}}$ définis par Taft (14) ($R^2 = 0,950$)

$$\Delta G^\ddagger (\text{Kcal mole}^{-1}) = 25,6(\pm 2,8)\sigma_{\text{I(RMN)}} + 7,4 (\pm 0,5)$$

Cette relation prévoit une valeur de σ_{I} voisine de zéro pour le groupe cyclopropyle ce qui est en accord avec un caractère très légèrement attracteur (15)

X	NO_2	CHO	COCH_3	CO-N(R)_2	C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CH}$	CH_3
$\Delta G^\ddagger (\text{Kcal m}^{-1})$	16,5	15,6	14,3	11,7	8,4	8,3	< 5,5
T (°K)	325	305	280	253(1c)		(Tc)	< 135
Solvant	CDBr_3	CH_2Br_2	CH_2Br_2	CD_3COCD_3	DME	DIE	DME
Méthode	^1H	^1H	^1H	^{13}C	^{13}C	^{13}C	^{13}C
Réf	(9)	(8)	(8)	(a)	ce travail		(d)
$\sigma_{\text{I(RMN)}} (e)$	+ 0,60	+ 0,31	+ 0,23	+ 0,21	+ 0,08	+ 0,01	- 0,08

TABLEAU 2 - Comparaison des pouvoirs attracteurs et de l'aptitude à la délocalisation électronique de substituants X dans une série d'énamines

$(\text{R})_2\text{N-CH=CHX}$ (a) $\Delta\nu^\infty = 7,3$ ppm, $\delta(\text{CH}_3)_2\text{N} = 40,3$ ppm - (b) $-\text{CH}_2-\text{N}$ $\Delta\nu^\infty = 8,3$ ppm, $T_c = 186^\circ\text{K}$, $-\text{CH}_3-$ $\Delta\nu^\infty = 4$ ppm, $T_c = 178^\circ\text{K}$ - (c) $-\text{CH}_2-\text{N}$ $\Delta\nu^\infty = 7,9$ ppm, $T_c = 183^\circ\text{K}$, CH_3- $\Delta\nu^\infty = 3,8$ ppm, $T_c = 177^\circ\text{K}$ - (d) pas de décoalescence à 140°K - (e) les $\sigma_{\text{I(RMN)}}$ représentent les paramètres de substitution déterminés par RMN par R W Taft et discutés dans la référence 14

Le composé $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-CH}=\text{CH-N}(\text{CH}_3)_2$ présente l'intérêt de pouvoir être considéré à la fois comme un vinylogue d'urée (tableau 1) et comme une énamine substituée (tableau 2). L'identification des signaux de résonance des deux groupes $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ repose sur l'examen du déplacement chimique moyen de composés analogues. Ainsi dans les structures du type $(\text{CH}_3)_2\text{N-CO-X}$ dans lesquelles $X = \text{alkyle, aryle, Cl, N}(\text{CH}_3)_2$, on note que $\delta(\text{CH}_3)_2\text{N} = 34$ à 38 ppm, alors que le même groupement des énamino-cétones $(\text{CH}_3)_2\text{N-CH=CH-CO-R}$ résonne entre 40 et 41 ppm. La barrière $\text{N-CO}(\text{C}=\text{C}-\text{N})$ est plus faible que dans le composé $\text{N-CO}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ et la barrière $\text{N-C}(\text{C}=\text{CO}-\text{N})$ est aussi inférieure à celle de $\text{N-C}(\text{C}(\text{OH}))$, ce comportement met clairement en évidence l'effet donneur antagoniste des deux groupes diméthylamino.

- (1) M L FILLEUX, N NAULET, J P DORIE, G J MARTIN, J PORNET et L MIGINIAC
Tetrahedron Letters, 1974, 1435
- (2) I O SUTHERLAND - The investigation of the kinetics of conformational changes by NMR spectroscopy Annual Reports on NMR spectroscopy, Vol 4 Ed E F Mooney Academic Press New York 1971
L M JACKMAN - Rotation about partial double bonds Dynamic NMR Spectroscopy Ed L M Jackman et F A Cotton, Academic Press New York 1975
- (3) M L MARTIN, G RICOLLEAU, S POIGNANT et G J MARTIN
J chem Soc Perkin II, 1975 sous presse
- (4) S L SPASSOV, V S DIMITROV, M AGOVA et I KANTSCHOWSKA
Communication privée
- (5) R F HOBSON et L W REEVES
J Magn Res , 10, 243 (1973)
- (6) M T ROGERS et J C WOODBREY
J Phys chem 66, 540 (1962)
- (7) K SPAARGAREN, P K KORWER, P J VAN DER HAAK et T J De BOER
Org Magn Res , 3, 639 (1971)
- (8) M L BLANCHARD, A CHEVALIER et G J MARTIN
Tetrahedron Letters, 1967, 5057
- (9) A MANNSCHRECK et V KOELLE
Tetrahedron Letters, 1967, 863
- (10) Yu K GRISHIN, N M SERGEYEW, O A SUBBOTIN et Yu A USTYNYUK
Molecular Phys , 25, 297 (1973)
- (11) L M JACKMAN, T E KAVANAGH et R C HADDON
Org Magn Res , 1, 109 (1969)
- (12) F A L ANET, G N CHMURNY et J KRANE
J amer Chem Soc , 95, 4423 (1973)
- (13) H G VIEHE
Chemistry of acetylenes, p 74 - M DEKKER, New York 1969
- (14) C D RITCHIE et W F SAGER - An examination of structure - reactivity relationships
Progress in physical organic chemistry, Vol 2, S G COHEN, A STREITWIESER et R W TAFT, Interscience 1964
- (15) I J MILLER
Tetrahedron Letters, 25, 1349 (1969)
Y E RHODES et L VARGAS
J Org Chem , 38, 4077 (1973)