

DIFFERENCE DE CONJUGAISON DANS LES ENCHAINEMENTS
C=C-C=O CISOÏDE ET TRANSOÏDE :
MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE PAR RMN ^{13}C
A BASSE TEMPERATURE SUR DES β -FORMYL ET -ACETYL PYRROLES

C. GARBAY-JAUREGUIBERRY *et* B.P. ROQUES*

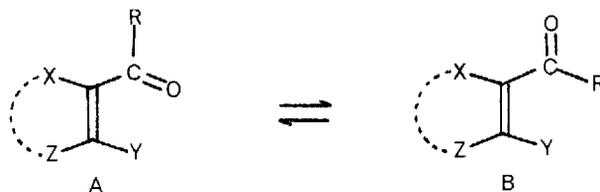
* Département de Chimie - Ecole Polytechnique
17 rue Descartes, 75230 Paris Cedex 05. France

et

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
Université René Descartes

(Received in France 13 February 1976; received in UK for publication 11 March 1976)

Les aldéhydes et cétones aromatiques ou α - β éthyléniques sont susceptibles de présenter deux conformations préférentielles correspondant aux enchaînements cisoïde A ou transoïde B.

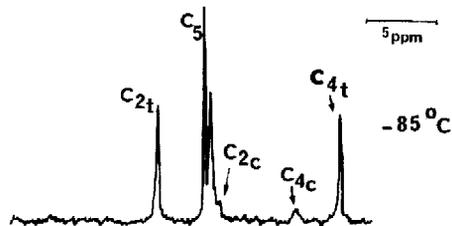
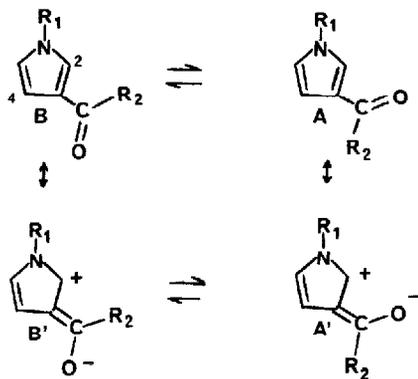


Lorsqu'un équilibre s'établit entre ces deux formes, on constate dans la plupart des cas une nette prépondérance du rotamère transoïde B. L'existence d'une meilleure conjugaison dans l'enchaînement transoïde est un argument très souvent retenu pour expliquer cette préférence (1) (2) (3) (4) (5). Bien que souvent invoqué du point de vue théorique (6) (7) (8) ce dernier argument n'avait pas été établi expérimentalement. Nous nous proposons de le démontrer par une étude en RMN ^{13}C à basse température d'aldéhydes et cétones β -pyrroliques. En effet, ces modèles présentent plusieurs avantages :

- des barrières de rotation accessibles en RMN ^{13}C ; ce qui permet d'examiner les signaux correspondant aux carbones des deux formes A et B,
- une position symétrique des carbones ortho (C_2 et C_4) par rapport au groupe-carbonyle,
- une distance suffisante entre les deux hétéroatomes pour rendre négligeables leurs interactions mutuelles,
- un fort caractère diénique permettant d'examiner séparément les effets électroniques inducteur et mésomère.

RESULTATS et DISCUSSION

Les spectres des N-méthyl formyl-3 et acétyl-3 et N-t-butyl formyl-3 et acétyl-3 pyrroles 1, 2, 3 et 4 sont effectués dans l'acétone d_6 , à des températures inférieures à la température de coalescence ($< -80^\circ\text{C}$) (9).



Spectre RMN ^{13}C du N-méthyl formyl-3 pyrrole 1, à -85°C , dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

Le déplacement chimique d'un carbone est dominé par la contribution paramagnétique σ_p . On peut considérer la constante d'écran σ_p comme la somme de trois contributions :

$$\sigma_p = \sigma^s + \sigma^i + \sigma^m$$

σ^s = contribution stérique
 σ^i = contribution due aux effets électroniques inducteurs
 σ^m = contribution due aux effets électroniques mésomères.

La constante d'écran de chaque carbone d'un dérivé formylé ou acétylé sera affectée par la somme des contributions précédentes et ce, dans chaque rotamère. On peut traduire ces effets en termes de glissements chimiques internes $\Delta\delta$ (ppm) entre le dérivé N-substitué acylé en 3 et le dérivé N-substitué non acylé : $\Delta\delta_{\text{tot}} = \Delta\delta^s + \Delta\delta^i + \Delta\delta^m$.

- Effets stériques

Du fait du caractère fortement diénique des hétérocycles pentagonaux, on peut considérer, en première approximation, dans les dérivés 1 à 4, que la contribution mésomère $\Delta\delta^m$ due au groupement carbonyle est négligeable au niveau du carbone C_4 . Les glissements mesurés $\Delta\delta_{\text{C}_4}$ représentent alors la somme $\Delta\delta^s + \Delta\delta^i$.

. Pour les dérivés formylés 1 et 3, on peut écrire :

$$\Delta\delta_{\text{C}_4\text{cis}} = \Delta\delta_{\text{CH}}^s + \Delta\delta_{\text{CO}_t}^i \quad (\text{I}) \quad \Delta\delta_{\text{C}_4\text{trans}} = \Delta\delta_{\text{CO}}^s + \Delta\delta_{\text{CO}_c}^i \quad (\text{II})$$

. Pour les dérivés acétylés 2 et 4, on peut écrire :

$$\Delta\delta_{\text{C}_4\text{cis}} = \Delta\delta_{\text{CCH}_3}^s + \Delta\delta_{\text{CO}_t}^i \quad (\text{III}) \quad \Delta\delta_{\text{C}_4\text{trans}} = \Delta\delta_{\text{CO}}^s + \Delta\delta_{\text{CO}_c}^i \quad (\text{IV})$$

t : sous-entend un enchaînement de liaisons trans, c un enchaînement cis par rapport au carbone considéré.



Il paraît logique de considérer l'effet inducteur comme indépendant de la conformation ($\Delta\delta_{CO_t}^i = \Delta\delta_{CO_c}^i$), et dans ce cas, la variation $\Delta\delta$ entre les deux rotamères provient de la différence d'encombrement stérique due à la position du groupe COR vis à vis du C_4 . L'effet de compression stérique d'un carbonyle ($\Delta\delta_{CO}^s$) par rapport à un hydrogène ($\Delta\delta_{CH}^s$) et par rapport à un méthyle ($\Delta\delta_{CCH_3}^s$) sur le carbone situé en β s'exprime par les relations (V) et (VI).

$$\Delta\delta_{CO}^s - \Delta\delta_{CH}^s = \Delta\delta_{C_4trans} - \Delta\delta_{C_4cis} \quad (V) \quad \Delta\delta_{CO}^s - \Delta\delta_{CCH_3}^s = \Delta\delta_{C_4trans} - \Delta\delta_{C_4cis} \quad (VI)$$

La comparaison des équations (V) et (VI) en séries formylée et acétylée conduit par différence à exprimer l'effet de compression d'un méthyle par rapport à un hydrogène sur le carbone situé cette fois en γ (C_4), dans un enchaînement plan des liaisons (équation VII).

$$\Delta\delta_{CCH_3}^s - \Delta\delta_{CH}^s = (\Delta\delta_{CO}^s - \Delta\delta_{CH}^s) - (\Delta\delta_{CO} - \Delta\delta_{CCH_3}^s) \quad (VII)$$

TABLEAU I

n°	R ₁	R ₂	$\Delta\delta_{C_4cis}$	$\Delta\delta_{C_4trans}$	$\Delta\delta_{CO}^s - \Delta\delta_{CH}^s$	$\Delta\delta_{CO}^s - \Delta\delta_{CCH_3}^s$	$\Delta\delta_{CCH_3}^s - \Delta\delta_{CH}^s$
<u>1</u>	Me	H	+5,2	-0,5	-5,7		-2,8 ₅
<u>2</u>	Me	Me	+3,0	+0,1 ₅		-2,8 ₅	
<u>3</u>	t.Bu	H	+5,0 ₅	-1,1 ₅	-6,2		-3,7 ₅
<u>4</u>	t.Bu	Me	+2,4 ₅	0		-2,4 ₅	

Les $\Delta\delta$ sont exprimés en ppm, un signe - correspond à un blindage.

Les résultats du tableau I permettent de constater l'effet de blindage (~6 ppm) du carbonyle au niveau du C_β , comme cela a déjà été remarqué dans la littérature (10). Cet effet est important par rapport à celui d'un groupement C-méthyle (~2,6 ppm) cependant plus volumineux. Il s'ensuit un écart de déplacement chimique plus grand entre les carbones de deux rotamères dans les dérivés formylés par rapport aux dérivés acétylés. Ceci permet d'atteindre plus facilement les températures de coalescence des premiers pour une même valeur de ΔG^\ddagger (11).

En examinant le tableau I on peut aussi constater un blindage d'environ 3 ppm en γ du méthyle.

- Effets électroniques

Les glissements chimiques mesurés sur le C_2 se décomposent cette fois en trois termes et on peut écrire, dans le cas des dérivés formylés, deux équations telles que (VIII) et (IX).

$$\Delta\delta_{C_2cis} = \Delta\delta_{CO}^s + \Delta\delta_{CO_c}^i + \Delta\delta_{CO_c}^m \quad (VIII) \quad \Delta\delta_{C_2trans} = \Delta\delta_{CH}^s + \Delta\delta_{CO_t}^i + \Delta\delta_{CO_t}^m \quad (IX)$$

Or nos modèles sont relativement symétriques et l'on peut considérer sans trop d'erreur que la géométrie de l'enchaînement des liaisons $C_2=C_3-CH=O$ dans un rotamère correspond à l'enchaînement $C_4-C_3-CH=O$ dans l'autre, et donc que les effets inducteurs et stériques doivent y être pratiquement identiques. Ceci nous permet de remplacer ces derniers dans (VIII) par (II) et dans (IX) par (I).

Les glissements chimiques dus à l'effet mésomère au niveau du C_γ (C_2) dans un enchaînement plan de doubles liaisons $C=C-C=O$ cisoïde ou transoïde sont donnés par les équations (X) et (XI).

$$\Delta\delta_{CO_c}^m = \Delta\delta_{C_2cis} - \Delta\delta_{C_4trans} \quad (X) \quad \Delta\delta_{CO_t}^m = \Delta\delta_{C_2trans} - \Delta\delta_{C_4cis} \quad (XI)$$

TABLEAU II

n°	R ₁	R ₂	$\Delta\delta_{CO_c}^m$ (ppm)	$\Delta\delta_{CO_t}^m$ (ppm)
<u>1</u>	CH ₃	H	+4,3	+7,1
<u>2</u>	CH ₃	CH ₃	+2,2	+5,1
<u>3</u>	t.Bu	H	+4,8	+8,1
<u>4</u>	t.Bu	CH ₃	+1,6	+5,6

Le tableau II montre, d'une part des déblindages sur les carbones C₂ en accord avec l'importance des formes mésomères A' et B' où apparaît une diminution de charge π sur le sommet Y (C₂). D'autre part, on constate que ces effets sont moins importants dans les dérivés acétylés que dans les dérivés formylés, ce qui met en évidence la moins bonne délocalisation des électrons π dans les premiers. Enfin, on peut remarquer que les déblindages du C₂ varient du simple au double dans les enchaînements cis-oïde et trans-oïde C=C-C=O. Ceci permet de traduire expérimentalement la meilleure conjugaison du carbonyle avec le cycle dans l'enchaînement trans-oïde souvent invoquée pour rendre compte des préférences conformationnelles.

CONCLUSION

En conclusion, ce travail nous a permis grâce à la détermination d'incrémentes de type stériques et électroniques correspondant aux groupements CHO et COCH₃ en rotation restreinte d'apporter une preuve expérimentale de la meilleure conjugaison dans les enchaînements de doubles liaisons trans-oïdes. Les valeurs expérimentales déterminées dans ce travail pourraient permettre de comparer les charges nettes obtenues dans les deux formes par des méthodes de calcul d'orbitales moléculaires (8) (12) et celles obtenues à partir des corrélations entre les déplacements chimiques ¹³C et les densités électroniques (13).

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Madame S. COMBRISSE et Monsieur J.Y. LALLEMAND pour l'enregistrement des spectres RMN.

REFERENCES

- 1) M.C. Fournié-Zaluski et B.P. Roques, *Tetrahedron Letters*, 56, 4909 (1970).
- 2) B.P. Roques et M.C. Fournié-Zaluski, *Org. Magn. Resonance*, 3, 305 (1971).
- 3) R.J. Abraham et T.M. Siverns, *Tetrahedron*, 28, 3015 (1972).
- 4) C. Jaureguiberry, M.C. Fournié-Zaluski, B.P. Roques et S. Combrisson, *Org. Magn. Resonance*, 5, 165 (1973).
- 5) P. Fallier, *Bull. Soc. Chim.*, 934 (1969).
- 6) H.H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and applications of Ultra-Violet Spectroscopy*, J. Wiley and Sons, p 209 (1962).
- 7) R. Wasylshen et T. Schaefer, *Canad. J. Chem.*, 49, 3216 (1971).
- 8) R. Wasylshen et T. Schaefer, *Canad. J. Chem.*, 50, 274 (1972).
- 9) C. Garbay-Jaureguiberry, *Thèse de doctorat d'état*, Paris, 1975, n° CNRS A.O.11.744.
- 10) F.J. Weigert et J.D. Roberts, *J. Amer. Soc.*, 92, 1347 (1970).
- 11) B.P. Roques, S. Combrisson et F. Wehrli, *Tetrahedron Letters*, 1047 (1975).
- 12) F. Momicchioli et G. Del Re, *J. Chem. Soc. (B)*, 674 (1969).
- 13) G.J. Martin et M.L. Martin, *Org. Magn. Resonance*, 7, 2 (1975).