

MISE EN EVIDENCE D'UNE INTERACTION CONJUGATIVE ENTRE LE SYSTEME AROMATIQUE ET LE CYCLE AZIRIDINE DANS DES C-ARYLAZIRIDINES (*)

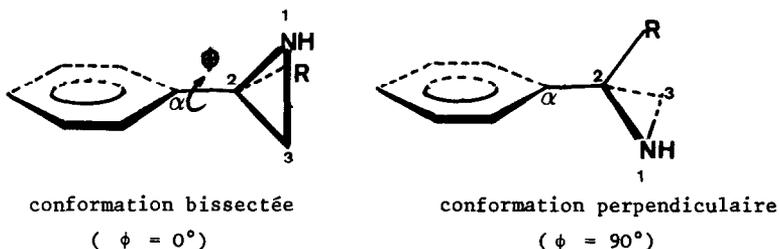
R. MARTINO[‡](*), A. LOPEZ[‡] et Paule CASTAN^{‡‡}

[‡] Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. n° 264, Université Paul Sabatier, 31077 TOULOUSE CEDEX

^{‡‡} Laboratoire de Chimie de Coordination - BP 41242 - 31030 TOULOUSE CEDEX

(Received in France 1 July 1977; received in UK for publication 21 July 1977)

Le problème de la conjugaison entre les cycles à trois chaînons et les systèmes π ou π électroniques adjacents a été abordé maintes fois tant du point de vue théorique (1-2) qu'expérimental (2-9). Mais la plupart de ces travaux se rapportent au cyclopropane et non aux homologues hétéroatomiques du cyclopropane. En particulier, les interactions aziridine-systèmes aromatiques C-adjacents n'ont fait l'objet que de deux publications traitant l'aspect théorique du problème (1d, 1e). Pour les auteurs de ces travaux, l'interaction maximum entre les orbitales π du système aromatique et les orbitales du cycle aziridine de type WALSH a lieu quand les plans du noyau aromatique et du petit cycle sont sensiblement perpendiculaires ; la conformation de la C-arylaziridine est alors proche de la conformation bissectée(+) (figure 1). Cette conformation n'est pas stériquement la plus stable et elle n'est privilégiée que par l'effet électronique stabilisant dû au recouvrement orbitalaire. Mais les effets stériques dus à la présence de substituants encombrants sur les cycles aromatiques ou aziridine peuvent être supérieurs à l'effet électronique. Dans ce cas, la conformation privilégiée de l'ensemble du système n'est plus bissectée et peut même devenir perpendiculaire si les interactions stériques sont très importantes (10).



ϕ est l'angle dièdre entre le système aromatique et le plan $C_\alpha - C_2 - R$.

La rotation autour de la liaison $C_\alpha - C_2$ s'opère vers l'atome d'azote.

Figure 1

(+) Dans la phényl-2 aziridine, $\phi = 10^\circ$ (1d) ou 0° (1e) lorsque le phényle est syn par rapport au N-H, $\phi = 20^\circ$ (1d) ou 30° (1e) lorsque ce même phényle est anti par rapport au N-H.

(*) Aziridines XIII. Pour Aziridines XII, voir R. MARTINO, A. LOPEZ, R. MATHIS et A. LATTES Bull. Soc. Chim., 1849 (1976)

Le but de cette étude est de mettre en évidence l'existence d'une délocalisation électronique entre les cycles aryle et aziridine dans les C-aryl aziridines et de montrer qu'elle est fonction de la conformation relative de ces deux cycles. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une méthode particulièrement sensible aux phénomènes de délocalisation électronique : la polarisation rotatoire magnétique ou effet FARADAY.

En effet la présence dans une molécule d'un système d'électrons délocalisés se traduit par le fait que la valeur expérimentale de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$ est alors très supérieure à la valeur théorique de cette grandeur calculée en utilisant un modèle de liaisons localisées (11,12). La différence $E = [\rho]_M (\text{exp.}) - [\rho]_M (\text{théorique})$, qui représente l'exaltation de la rotation magnétique due à la conjugaison, peut être reliée à des particularités structurales des molécules étudiées, généralement un phénomène de délocalisation (cf. par exemple, 13, 14).

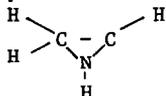
De plus avant d'entreprendre ce travail, nous avons vérifié qu'en utilisant la méthode de détermination de la valeur théorique de $[\rho]_M$, décrite ci-après, le styrène et l'allylbenzène présentaient une valeur de E en accord avec leur structure : $E = 168 \mu r$ pour le styrène (conjugaison possible), $E = 8 \mu r$ pour l'allylbenzène (pas de conjugaison).

Résultats

1 - Détermination de la grandeur théorique des rotations magnétiques moléculaires

Pour déterminer la rotation magnétique moléculaire du cycle aziridine, nous avons retranché de la mesure expérimentale des rotations moléculaires d'aziridines C-alkylées, celle des substituants alkyles calculée à partir des systématiques de liaisons de F. GALLAIS et coll. (12, 12).

A partir de ces données expérimentales⁺, la valeur de $[\rho]_M$ retenue pour le motif aziridinyle est de $173 \mu r$.



De la même façon, la valeur de la rotation magnétique moléculaire du motif phényle, C_6H_5 , est prise égale à $788 \mu r$, valeur déduite des mesures de différents hydrocarbures aromatiques monosubstitués (15), celle du motif benzyle, $C_6H_5CH_2$, à $861 \mu r$, celle du motif mésityle à $935 \mu r$ (déterminée à partir de la mesure expérimentale du triméthyl-1,3,5 benzène : $[\rho]_M = 1108 \mu r$).

2 - Détermination des rotations magnétiques moléculaires expérimentales.

Les valeurs expérimentales des pouvoirs rotatoires, magnétiques moléculaires (tableau I) ont été mesurées pour la radiation jaune du spectre d'arc du mercure ($\lambda = 0,578 \mu$) et à $20^\circ C$ dans les conditions habituelles du laboratoire (11, 12). Les composés 1,2 et 6 ont été étudiés à l'état de liquide pur, les composés 3, 4, 5, 7 et 8 en solution (la plus concentrée possible) dans le THF. Les valeurs indiquées représentent la moyenne de plusieurs mesures. L'incertitude sur les mesures varie de 0,8% à 1,5% suivant que l'étude est réalisée sur des composés à l'état de liquide pur ou en solution.

+ Pour plus de détails, voir la thèse de A. LOPEZ (16)

Aziridine	N°	$[\rho]_M(\text{exp})$ (μr) (1)	$[\rho]_M(\text{théorique})$ (μr)	$E = [\rho]_M(\text{exp}) - [\rho]_M(\text{théor.})$ (μr)
phényl-2	<u>1</u>	1057	979	78
benzyl-2	<u>2</u>	1076	1053	23
mésityl-2	<u>3</u>	1137	1127	10
phényl-2 t.butyl-2	<u>4</u>	1257	1262	-5
trans phényl-2 t-butyl-3	<u>5</u>	1367	1262	104
phényl-2 méthyl-2	<u>6</u>	1077	1060	17
trans phényl-2 méthyl-3	<u>7</u>	1146	1060	86
cis phényl-2 méthyl-3	<u>8</u>	1081	1060	25

(1) $\mu\text{r} = \text{microradians Gauss}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

TABLEAU I

ROTATIONS MAGNETIQUES MOLECULAIRES DES C-ARYL AZIRIDINES

DISCUSSION

Par comparaison avec les résultats obtenus pour le styrène et l'allylbenzène, la mise en évidence d'une exaltation de la rotation magnétique pour la phényl-2 aziridine 1 et non pour la benzyl-2 aziridine 2 (exaltation pratiquement négligeable compte tenu de la précision des mesures) pour laquelle les orbitales π du phényle ne peuvent se recouvrir avec les orbitales de WALSH du petit cycle montre bien l'existence d'une délocalisation électronique entre le phényle et le cycle aziridine dans le premier de ces composés ⁺.

Cette délocalisation est nettement moins importante que dans le cas du styrène (conjugaison entre orbitales π pures).

Le dérivé mésityle 3 qui par suite de l'importance des interactions stériques des méthyles en ortho du phényle avec le C-H et le N-H ou N-douplet ne peut exister que dans une conformation sensiblement perpendiculaire (16), présente une valeur pratiquement nulle de E, ce qui est en accord avec les travaux théoriques prévoyant, pour cette conformation, un très faible recouvrement entre le système π et les orbitales de WALSH (1).

La délocalisation électronique entre les deux cycles varie donc en fonction de leur conformation relative, ce qui est l'inverse de la conclusion de l'étude réalisée par DE BOER, en SPE sur une série d'aryl cyclopropane α -alkylés (8c).

Les résultats obtenus pour les autres aziridines étudiées montrent dans tous les cas que :

- le groupement phényle, en l'absence d'empêchement stérique, occupe préférentiellement une conformation de type bissectée (composés 5 et 7).

+ L'effet FARADAY permet d'apprécier une délocalisation électronique globale dans une molécule. Dans les aziridines N- non substituées, les deux invertomères existent souvent dans des proportions appréciables, or la conformation du phényle est différente suivant qu'il est en syn du proton ou du doublet porté par l'azote (Jd-e, 16). En se basant sur les travaux théoriques de BERNETT (17), on peut penser que cette différence de position de la conformation privilégiée du phényle ne se traduit pas par une différence appréciable de délocalisation électronique. Nous avons donc analysé les résultats obtenus sans tenir compte de ce phénomène.

- la présence de substituants en position *cis* ou *gem* par rapport au phényle oblige ce dernier à adopter une conformation privilégiée moins bissectée, ce qui diminue considérablement le recouvrement orbitalaire d'où la très faible valeur expérimentale de l'exaltation (composés 4, 6 et 8). En particulier dans le cas du composé 4 où l'encombrement stérique du groupement *t*.butyle rend la conformation totalement non bissectée (perpendiculaire) seule plausible, l'exaltation de la rotation moléculaire est effectivement nulle.

CONCLUSION

La conjugaison entre les orbitales π du phényle et les orbitales de type WALSH de l'aziridine, même si elle est moins importante qu'entre orbitales π pures est appréciable par mesure de polarisation rotatoire magnétique. Elle est maximum lorsque la conformation relative des deux cycles est du type bissectée et pratiquement négligeable lorsqu'elle est du type perpendiculaire (figure 1).

Des travaux complémentaires sont en cours pour vérifier si ces conclusions peuvent être étendues aux autres cycles à trois chaînons.

REFERENCES

- 1) a- R. HOFFMANN et R.B. DAVIDSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 93, 5699 (1971) et références citées
- b- R. HOFFMANN, *Tetrahedron Letters*, 2907 (1970)
- c- W.L. JORGENSEN et L. SALEM, dans "The organic chemist's book of orbitals" Academic Press, New-York (1973)
- d- G. COLLET et G. LEROY, *J. Chim. Phys.*, 71, 1033 (1974)
- e- S. SORRISO, F. STEFANI, E. SEMPRINI et A. FLAMINI, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 374 (1976)
- f- C.F. WILCOX, L.M. LOEW et R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 8192 (1973)
- 2) - W.J.E. PARR et T. SCHAEFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1033 (1977) et références citées
- 3) - a- J.P. PETE, *Bull. Soc. Chim.*, 357 (1967) et références citées
- b- R.C. HAHN, P.H. HOWARD et G.A. LORENZO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 5816 (1971) et références citées
- c- G. MONTAUDO et C.G. OVERBERGER, *J. Org. Chem.*, 38, 804 (1973)
- 4) - a- G.L. CLOSS et H.B. KLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3265 (1965) et références citées
- b- P. FISCHER, W. KURTZ et F. EFFENBERGER, *Chem. Ber.*, 106, 549 (1973) et références citées
- c- P. LAZZERETTI, I. MORETTI, F. TADDEI et G. TORRE, *Org. Magn. Res.*, 5, 385 (1973)
- 5) - a- M.J. ARONEY, K.E. CALDERBANK et H.J. STOOTMAN, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 2060 (1973) et références citées
- b- B.A. ARBUZOV, A.N. VERESHCHAGIN, S.G. VUL'FSON et L.A. MONETINA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 205, 648 (ed. anglaise) (1972) et références citées
- c- S.G. VUL'FSON, A.I. DONSOKOVA et A.N. VERESHCHAGIN, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 63 (ed. anglaise) (1975) et références citées
- 6) - R.S. BROWN et T.G. TRAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 8025 (1973) et références citées
- 7) - a- H.C. BROWN et J.D. CLEVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2051 (1966) et références citées
- b- Y. KUSUYAMA et Y. IKEDA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 204 (1973)
- c- V. MANCINI, G. MORELLI et L. STANDOLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 107, 47 (1977)
- 8) - a- P. BRUCKMANN et M. KLESSINGER, *Chem. Ber.*, 107, 1108 (1974)
- b- P. BRUCKMANN et M. KLESSINGER, *J. Electron. Spectros. Related Phenomena* 2, 341 (1973)
- c- I. PRINS, J.W. VERHOEVEN, Th. J. DE BOER et C. WORRELL, *Tetrahedron* 33, 127 (1977) et références citées
- 9) - a- L.V. VILKOV et N.I. SADOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 162, 486 (ed. anglaise) (1965)
- b- J.W. LAUHER et J.A. IBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 561 (1975)
- c- D.J. WILLIAMS, P. CROTTI, B. MACCHIA et F. MACCHIA, *Tetrahedron*, 31, 993 (1975)
- 10) - P. BISCHOF, R. GLEITER, E. HEILBRONNER, V. HORNING et G. SCHRODER, *Helv. Chim. Acta.*, 53, 1645 (1970)
- 11) - F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 70 (1960)
- 12) - F. GALLAIS, D. VOIGT et J.F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 2157 (1960)
- 13) - a- J.F. LABARRE, *Ann. Chim.*, 8, 45 (1963)
- b- J.F. LABARRE et F. GALLAIS, *Russ. Chem. Rev.*, 40, 346 (1971)
- 14) - P. CASTAN, Thèse doctorat ès-Sciences, Toulouse (1968)
- 15) - R. de MALLEMANN et F. SUHNER, *Tables de constantes et données numériques 3 - EFFET FARADAY et EFFET KERR*, HERMANN et Cie, Paris (1951)
- 16) - A. LOPEZ, Thèse doctorat ès-Sciences (n° d'ordre 753), Toulouse (1977)
- 17) - W.A. BERNETT, *J. Chem. Educ.* 44, 17 (1965)