

APPLICATION DE LA RESONANCE DE L'AZOTE 15 ET DU CARBONE 13
A L'ÉTUDE DE LA TRANSMISSION DES EFFETS ELECTRONIQUES
DANS LES SYSTÈMES $\text{>C} = \text{N} \setminus$

N. NAULET[†] et G.J. MARTIN

Chimie Organique Physique
Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 315
Faculté des Sciences 44072 NANTES Cédex
France

$\delta^{15}\text{N}$ chemical shifts of $\text{>C} = \text{N} - \text{Y}$ derivatives depend on nitrogen lone-pair delocalization; $\delta^{15}\text{N}$ in imines and $\delta^{13}\text{C}$ in isoelectronic ethylenes are linearly correlated.

Nous avons décrit précédemment les variations du déplacement chimique du carbone iminoyle dans plusieurs systèmes $\text{>C} = \text{N} - \text{Y}$, en fonction de la nature du substituant de l'atome d'azote ($\text{Y} = \text{R}, \text{Ar}, \text{OAr}, \text{OH}, \text{NHCONH}_2, \text{NHAr}$)¹. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence de bonnes corrélations entre $\delta^{15}\text{N}$ et l'énergie d'activation du processus de rotation autour de différentes liaisons $\text{N} - \text{Y}$, et nous avons appliqué ces corrélations à l'étude prospective de la délocalisation électronique de la paire libre de l'atome d'azote².

Nous présentons maintenant les premiers résultats d'une étude comparative du comportement de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ dans une série de dérivés non saturés $\text{>C} = \text{N} - \text{Y}$ possédant la configuration E, en fonction de la nature des substituants R, R' et Y. Les résultats rassemblés dans le tableau concernent des amidines (n° 1 à 3) des imines aliphatiques ou aromatiques (n° 4 à 17) des oximes (n° 18 à 22) des hydrazones (n° 23 à 31) et des azines (n° 32 à 36). Nous constatons que la gamme de variation de $\delta^{15}\text{N}$ est environ quatre fois plus importante (≈ 160 ppm) que celle de $\delta^{13}\text{C}$ (≈ 40 ppm). Cette grande sensibilité de $\delta^{15}\text{N}$ aux modifications structurales est à relier à l'existence d'une paire libre d'électrons sur l'atome d'azote. Les modifications de délocalisation électronique de la paire libre de l'azote sous l'influence des substitutions R et R' ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$ n° 1, 2, 3, 14, 15, 16, 17) provoquent des changements dans les niveaux électroniques de type π qui conditionnent les variations de $\delta^{15}\text{N}$, lorsque Y est un groupe insaturé ou possédant une paire libre (électro-donneur ou -accepteur π). Lorsque les substituants R et R' sont fixés (par exemple H, iC_3H_7) et que Y change (n° 5, 8, 12, 14, 19, 26 et 34) les variations de $\delta^{15}\text{N}$ sont imputables aux modifications des squelettes π et σ . Il est intéressant de noter que les variations de $\delta^{15}\text{N}$ en fonction de la nature des substituants R et R' dans les systèmes $\text{>C} = \text{N} -$ sont bien corrélées aux changements de $\delta^{13}\text{CH} =$ dans les alcènes isoélectroniques correspondants (3).

$$\underline{1} \quad \delta^{15}\text{N} = a + b \delta^{13}\text{C}$$

avec $a = -403,5 \pm 18,8$ ppm et $b = 2,75 \pm 0,15$

$\delta^{15}\text{N}$ ($\pm 6,2$ ppm) pour $\text{>C} = \text{N} - \text{Y}$

$R^2 = 0,97$ (17 points)

La corrélation est meilleure ($R^2 > 0,99$) si on considère des séries plus restreintes de composés (imines-alcènes ou hydrazones - énamines). Par contre, la corrélation $\delta^{13}\text{C} (> \underline{\text{C}} = \text{N} - \text{Y}) = f(\delta^{13}\text{C} (> \text{C} = \text{CH} - \text{Y}))$ n'est pas satisfaisante ($R^2 = 0,82$).

On peut conclure que la transmission des effets électroniques de R et R' sur l'atome d'azote à travers la liaison C=N est meilleure que la transmission des effets de Y sur le carbone sp^2 à travers la liaison N=C. De plus, la corrélation 1 peut être utilisée pour prédire des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ à partir de $\delta^{13}\text{C}$ (ou vice-versa) quand l'un des composés n'est pas accessible.

Un autre moyen pour étudier la transmission des effets électroniques à travers une liaison consiste à mesurer les barrières de topoïsomérisation. Dans le cas des doubles liaisons C = N, il faut probablement retenir un mécanisme de déplacement latéral (inversion plane) plutôt qu'un processus de rotation (6). Nos résultats montrent que les composés présentant une barrière basse (n° 3 $\Delta G_{238}^\ddagger = 50,6 \text{ kJ.mole}^{-1}$) sont caractérisés par des écrans ^{15}N élevés. Corrélativement les atomes d'azote des imines (n° 15 $E_a = 66,9 \text{ kJ.mole}^{-1}$ ou encore des azines (du type du composé n° 32 $\Delta G_{443}^\ddagger = 99,9 \text{ kJ.mole}^{-1}$ pour $((\text{Me})_2\text{C}=\text{N})_2$) ont des écrans plus faibles. Il n'est pas encore possible d'obtenir des corrélations quantitatives entre $\delta^{15}\text{N}$ et ΔG^\ddagger comme nous l'avons fait dans le cas des liaisons C-N et N-N (2) car les données de la littérature sont trop peu abondantes, mais on vérifie qualitativement la règle suivante : un déplacement paramagnétique de $\delta^{15}\text{N}=\text{C}$ est associé à une augmentation de la barrière de topoïsomérisation. De plus, lorsque Y est un substituant électro-donneur π , la barrière C = N diminue et la barrière Y - N augmente. Le cas des hydrazones illustre très clairement ce comportement (2b).

No	Y	R	R'	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	N°	Y	R	R'	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$
1	C ₆ H ₅	H	N(Me) ₂	-145,8 (a)	153,0	19	OH	H	iC ₃ H ₇	-31,5 (b)	156,4
2	C ₆ H ₅	Me ₂ C=CH	N(Me) ₂	-135,5 (a)	157,7	20	OH	H	C ₆ H ₅	-21,0 (b)	152,2
3	C ₆ H ₅	N(Me) ₂	N(Me) ₂	-171,7 (a)	159,0	21	OH	CH ₃	CH ₃	-40,5 (b)	154,5
4	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-72,3 (a)	172,5	22	OH	CH ₃	C ₂ H ₅	-44,0 (b)	158,7
5	CH ₃	H	iC ₃ H ₇	-63,7 (a)	170,0	23	N(Me) ₂	H	CH ₃	-22,9 (a)	133,3
6	CH ₃	H	C ₆ H ₅	-55,4 (a)	161,9	24	N(Me) ₂	H	C ₂ H ₅	-24,4 (a)	138,3
7	CH ₃	H	C ₆ H ₅ CH=CH	-48,1 (b)	163,1	25	N(Me) ₂	H	nC ₃ H ₇	-22,5 (a)	137,2
8	nC ₃ H ₇	H	iC ₃ H ₇	-50,6 (a)	169,0	26	N(Me) ₂	H	iC ₃ H ₇	-27,0 (a)	141,4
9	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	-65,5 (a)	170,8	27	N(Me) ₂	H	iC ₄ H ₉	-21,2 (a)	136,9
10	iC ₃ H ₇	H	CH ₃	-30,8 (a)	160,0	28	N(Me) ₂	H	C ₆ H ₅	-23,8 (a)	137,2
11	iC ₃ H ₇	H	nC ₃ H ₇	-30,5 (a)	161,0	29	N(Me) ₂	H	C ₆ H ₅ CH ₂	-23,1 (a)	139,0
12	iC ₃ H ₇	H	iC ₃ H ₇	-33,1 (a)	165,9	30	N(Me) ₂	CH ₃	CH ₃	-26,0 (a)	163,9
13	iC ₃ H ₇	H	CH ₃ CH=CH	-28,0 (a)	158,9	31	N(Me) ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	-21,5 (a)	166,4
14	C ₆ H ₅	H	iC ₃ H ₇	-53,6 (a)	171,3	32	N=CHCH ₃	H	CH ₃	-13,5 (a)	159,9
15	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	-50,7 (b)	159,7	33	N=CH-C ₃ H ₇ n	H	nC ₃ H ₇	-12,8 (a)	163,5
16	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH=CH	-45,9 (b)	161,2	34	N=CH-C ₃ H ₇ i	H	iC ₃ H ₇	-17,7 (a)	167,6
17	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	-51,4 (a)	171,8	35	N=CH-C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	-15,7 (b)	161,7
18	OH	H	CH ₃	-30,2 (b)	148,0	36	N=CH-CH ₂ C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	-16,4 (b)	162,8

TABLEAU - Valeurs des déplacements chimiques des atomes d'azote 15 (en ppm par rapport à NO_3^- externe) et de carbone 13 (en ppm par rapport au TMS) de composés du type $\text{R}-\text{C}(\text{R}')=\text{N}-\text{Y}$ possédant la configuration E(5). Une augmentation algébrique de δ correspond à une diminution de l'écran. Les spectres ^{15}N ont été obtenus, en abondance naturelle de l'isotope ^{15}N sur des produits purs (a) ou en solution 50/50 v/v dans CHCl_3 (b), à 301 K et en présence de petites quantités (0,1 M) de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$. Aux concentrations utilisées, les effets intermoléculaires différentiels sont inférieurs à 1 ppm.

Paramètres d'acquisition TF :

$\nu_0 = 9,117$ MHz, gamme spectrale : 6000 Hz, temps d'acquisition : 0,682 s, durée d'impulsion $10 \cdot 10^{-6}$ s, durée d'impulsion correspondant à un angle de 90° : $22 \cdot 10^{-6}$ s, nombre d'accumulations = 2 à $8 \cdot 10^4$, découplage par bruit, détection en quadrature. Les spectres ^{13}C ont été obtenus en utilisant des solutions 70/30 v/v dans CDCl_3 à 304 K : $\nu_0 = 25,18$ MHz, gamme spectrale : 5000 Hz, temps d'acquisition : 0,8 s, durée d'impulsion : $15 \cdot 10^{-6}$ s, durée d'impulsion correspondant à un angle de 90° : $51 \cdot 10^{-6}$ s, découplage par bruit, nombre d'accumulations : 3 à $12 \cdot 10^2$.

$\delta^{15}\text{N}(\text{sp}^3)$ n° 1 : - 298,1, n° 2 : - 299,3, n° 3 : - 321,7, n° 23 à n° 31 : voir ref. 2b.

REFERENCES

- 1) N. NAULET, M.L. FILLEUX, G.J. MARTIN et J. PORNET - Org. Magnetic Resonance 7, 326 (1975).
- 2) a) G.J. MARTIN, J.P. GOUESNARD, J. DORIE, C. RABILLER et M.L. MARTIN - J. Amer. Chem. Soc. 99, 1381 (1977).
b) J.P. GOUESNARD et G.J. MARTIN, Org. Magnetic Resonance (1979) sous presse.
c) J.P. DORIE, B. MECHIN et G.J. MARTIN, Org. Magnetic Resonance (1979) sous presse.
- 3) Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ d'alcènes isoélectroniques d'imines ont été extraites des articles de R.A. FRIEDEL et H.L. RETCOFSKY, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1300 (1963) et D.E. DORMAN, M. JAUTELAT et J.D. ROBERTS, J. Org. Chem. 36, 2757 (1971). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ d'énamines, isoélectroniques d'hydrazones et d'amidines ont été mesurées au laboratoire.
- 4) M.L. FILLEUX, N. NAULET, J.P. DORIE, G.J. MARTIN, J. PORNET et L. MIGINIAC, Tetrahedron Lett. 1435 (1974).
- 5) R.E. BOTTO, P.W. WESTERMAN et J.D. ROBERTS, Org. Magnetic Resonance 11, 510 (1978).
- 6) H. KALINOWSKI et H. KESSLER, Topics in Stereochemistry Ed. N.L. Allinger et E.L. Eliel New-York (1973) 7, p. 329.

(Received in France 26 January 1979)