

COMPARAISON DES EFFETS α -METHYLE SUR DES SITES ^{13}C et ^{15}N A L'AIDE DU
MODELE TOPOLOGIQUE (α -Me) PAR DIFFERENCE LINEAIRE (DARC-PULFO)

Jean-Pierre DOUCET, Annick PANAYE et Jacques-Emile DUBOIS.

(Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université PARIS VII, associé au
C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS - France)

Abstract. - The extension to ^{15}N NMR of the model by linear difference previously proposed for (α -Me) ^{13}C shifts gathers in an unifying treatment the different behaviours observed for (α -Me) shifts in ^{15}N and ^{13}C of aliphatic amines, hydrochlorides and alkanes.

Dans un ouvrage récent, Lévy et Lichter (1) opposent les comportements relevés pour les effets α -Méthyle sur les déplacements ^{15}N des amines aliphatiques et sur les déplacements ^{13}C des alcanes correspondants : effets systématiques à champ faible en ^{13}C , à champ faible ou à champ fort en ^{15}N .

Afin d'interpréter ces différences de comportement entre sites ^{13}C et ^{15}N , et de prévoir le sens et l'amplitude des effets (α -Me) observés en ^{15}N , nous envisageons ici, à titre exploratoire l'extension à la résonance ^{15}N du modèle par différence linéaire d'effet (α -Me) que nous avons récemment proposé en ^{13}C (2). Ce modèle par Perturbation Unique et Localisée de Foyer Ordonné (PULFO) repose sur une partition de l'environnement de l'atome résonant en un environnement fonctionnel et un environnement alkyle. L'influence des substituants alkyle sur l'évolution des effets (α -Me), associés à une perturbation $\text{H} \rightarrow \text{Me}$ du foyer est évaluée en utilisant les relations linéaires (déplacement chimique/paramètres topologiques λ_r) traduisant l'influence d'un Environnement alkyle sur un site de connectivité fixée (3).

$$\delta = \omega \sum_{r_i} \lambda_{r_i} + \delta_0 \text{ pour } ^{13}\text{C}_{r_1 r_2 r_3 r_4} \quad (1)$$

où ω représente la susceptibilité du site ^{13}C , fonction essentiellement de sa connectivité ; $\sum_{r_i} \lambda_{r_i}$ la somme des paramètres topologiques des sous-groupes alkyles r_i liés au ^{13}C et δ_0 le déplacement du site dans le composé de référence ($r_i = \text{Me}$ soit $\lambda \equiv 0$). La comparaison de couples de composés associés ne différant que par un méthyle lié au site résonant, permet d'exprimer, par différence entre ces corrélations, les effets d'une transition méthyle entre sites de connectivité m, n :

$$\Delta \delta^{m,n} = (\omega^m - \omega^n) \sum \lambda_r + \delta_0^m - \delta_0^n \quad (2)$$

$$\text{ou } (\alpha\text{-Me})^{m,n} = \Delta \omega^{m,n} \sum \lambda_r + (\alpha\text{-Me})_{m,n}^{m,n} \quad (2')$$

I. - CORRELATIONS DEPLACEMENT CHIMIQUE ^{15}N /PARAMETRES TOPOLOGIQUES DE GROUPE λ_r

L'utilisation de paramètres de groupe (tels les λ_r) suppose que les facteurs conformationnels soient implicitement pris en compte, ou qu'ils varient de façon monotone dans la population

étudiée. Les possibilités d'extension d'une échelle définie en ^{13}C au cas d'hétéro-atomes, pour lesquels la stéréochimie peut être légèrement différente, doivent donc être examinées au préalable. A partir des données disponibles, l'échelle des λ_r fournit en 1ère approximation une représentation satisfaisante des effets d'alkyle sur les $\delta^{15}\text{N}$ pour les amines aliphatiques et les ions alkylammonium dérivés, conduisant à un faisceau de corrélations linéaires ($\delta/\Sigma\lambda$): cf. Tableau.

$$\delta = \omega \Sigma \lambda_r + \delta_o \quad \text{pour } ^{15}\text{N}r_1r_2r_3 \quad \text{et} \quad \text{Cl}^-, \text{H}^{15}\text{N}^+r_1r_2r_3 \quad (1')$$

TABLEAU : CORRELATION ENTRE DEPLACEMENTS CHIMIQUES (^{15}N , ^{13}C) ET PARAMETRES TOPOLOGIQUES

			ω	δ_o	n	r	sd
Amines	primaires ^a	$^{15}\text{N}(\text{H}_2, r_1)$	4,36	-1,51	8	0,99	1,3
	secondaires ^a	$^{15}\text{N}(\text{H}, r_1, r_2)$	3,8	9,3	6	0,99	0,9
	tertiaires ^{a,c}	$^{15}\text{N}(r_1, r_2, r_3)$	1,79	14,1	8	0,99	0,9
	tertiaires ^{a,d}	$^{15}\text{N}(r_1, r_2, r_3)$	1,72	6,5	5	0,98	1,8
Chlorures d'alkyl- ammonium	primaires ^a	$\text{Cl}^-, \text{H}^{15}\text{N}^+(\text{H}_2, r_1)$	2,89	17,7	9	0,99	1,7
	secondaires ^a	$\text{Cl}^-, \text{H}^{15}\text{N}^+(\text{H}, r_1, r_2)$	2,16	24,4	6	0,99	1,6
	tertiaires ^a	$\text{Cl}^-, \text{H}^{15}\text{N}^+(r_1, r_2, r_3)$	1,46	32,5	14	0,98	1,7
Alcanes	primaires ^b	$\text{H}^{13}\text{C}(\text{H}_2, r_1)$	1,89	4,2	14	0,98	1,5
	secondaires ^b	$\text{H}^{13}\text{C}(\text{H}, r_1, r_2)$	1,60	13,7	31	0,99	1,7
	tertiaires ^b	$\text{H}^{13}\text{C}(r_1, r_2, r_3)$	1,04	22,5	25	0,98	1,1

n : nombre de points, r : coefficient de corrélation, sd : déviation standard,

a) Données extraites des ref. (1,4): solvant C_6H_{12} (amines) ou MeOH (ions ammonium)

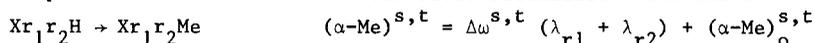
b) Réf.(3) , c) Amines comportant seulement des groupes primaires (cf. texte).

d) Amines comportant des groupes secondaires ou tertiaires (cf. texte).

Remarquons toutefois que pour les amines tertiaires, les points semblent se regrouper selon deux droites de corrélation sensiblement parallèles (Figure 1); l'une de ces droites correspond aux amines substituées par 3 groupes primaires (Me, Et, nPr, nBu, iBu), l'autre, dont les points sont plus dispersés, est associée aux amines possédant au moins un groupe secondaire ou tertiaire (iPr, tBu, sBu, tPe) ou primaire encombré (néoPe). Nous proposons d'interpréter ces déviations comme résultant d'interactions stériques entre la paire libre de l'azote et les groupes alkyle; hypothèse appuyée par l'existence d'une corrélation unique ($\delta/\Sigma\lambda_r$) relative aux amines protonées (4).

II.- MODELE D'EFFET α -Me PAR DIFFERENCE LINEAIRE

Compte tenu des relations linéaires (1') entre $\delta^{15}\text{N}$ et paramètres topologiques λ_r , la perturbation (α -Me) peut être exprimée selon la relation (2'). Ceci permet de comparer aisément les effets (α -Me) en ^{15}N dans les amines et les ions ammonium à ceux relevés en ^{13}C dans les alcanes correspondants. Pour les transitions sites secondaire \rightarrow tertiaire :



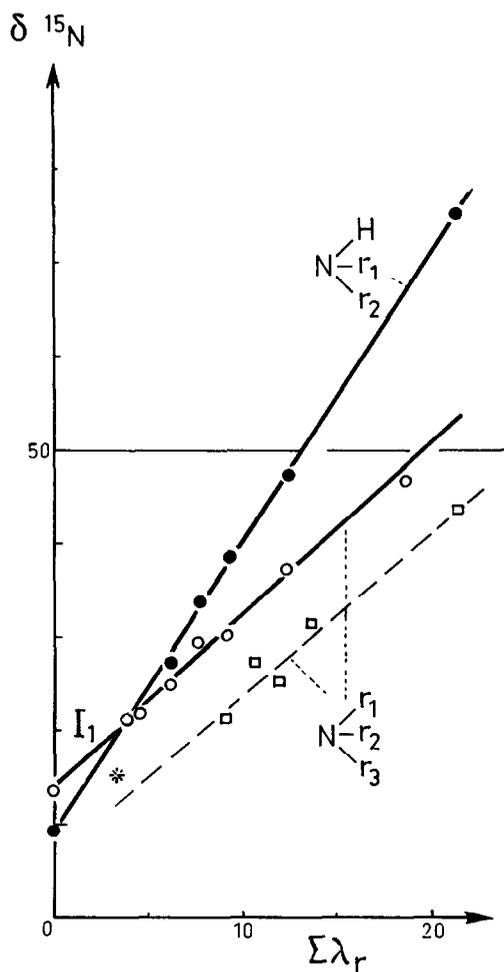


Figure 1 : Influence de l'Environnement alkyle sur les déplacements ^{15}N ; Corrélation $(\delta^{15}\text{N}/\Sigma\lambda_r)$ pour les amines secondaires (●) et tertiaires : (○) amines avec 3 groupes primaires, (□) amines avec au moins un groupe secondaire ou tertiaire, (*) amine avec un groupe néoPe.

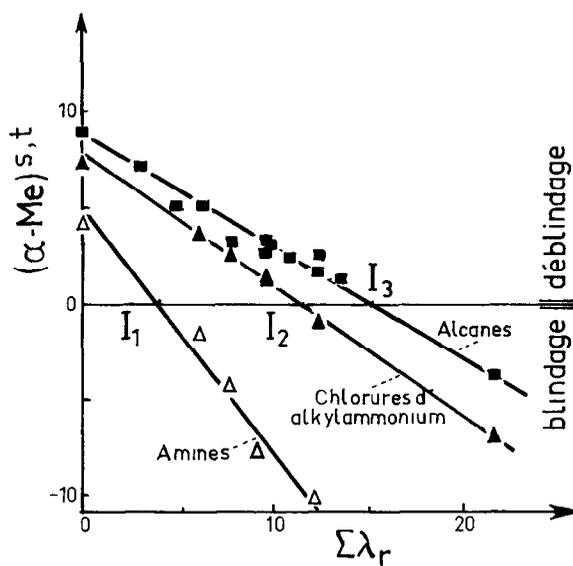


Figure 2 : Influence de l'Environnement alkyle variable $\&r_{1r_2}$ sur l'évolution des effets $(\alpha\text{-Me})_{s,t}$ associés à la perturbation de Foyer $\text{o-H} \rightarrow \text{o-Me}$ en résonance ^{15}N (amines et chlorures d'alkylammonium) et ^{13}C (alcanes). Les droites correspondent aux équations (3) - (5).

pour les amines : $X = {}^{15}\text{N}$ $(\alpha\text{-Me})^{s,t} = -1,29 (\lambda_{r1} + \lambda_{r2}) + 4,8$ (3)

pour les ions ammonium : $X = \text{H}^{15}\text{N}^+$ $(\alpha\text{-Me})^{s,t} = -0,70 (\lambda_{r1} + \lambda_{r2}) + 8,1$ (4)

pour les alcanes : $X = \text{H}^{13}\text{C}$ $(\alpha\text{-Me})^{s,t} = -0,56 (\lambda_{r1} + \lambda_{r2}) + 8,8$ (5)

Le terme en $\Delta\omega\Sigma\lambda_r$, traduit l'influence des substituants alkyles du site sur les sites $(\alpha\text{-Me})_0$. Il correspond à une décroissance monotone des effets à partir de l'effet limite $(\alpha\text{-Me})_0$, observé avec $r_i = \text{Me}$, lorsque croissent les ramifications en β du site résonant (5).

Les variations des différences de susceptibilité $\Delta\omega^{s,t}$ et des effets limites $(\alpha\text{-Me})_0$ suivant la nature et la fonctionnalité du site (${}^{13}\text{C}$ ou ${}^{15}\text{N}$ dans les ions ammonium et les amines) permettent d'interpréter la diversité des comportements observés (Figure 2). Ainsi pour les alcanes, où $(\alpha\text{-Me})_0 = 8,8$ ppm, le point d'inversion est atteint pour $\Sigma\lambda_r > 15,7$. Dans la population traitée (correspondant à des groupes alkyle peu ramifié en β), l'inversion des effets apparaît seulement pour le couple ${}^{13}\text{CHiPr}_2$, ${}^{13}\text{CMeiPr}_2$ ($\Delta\delta = -3,7$). Dans les ions ammonium et les amines, où $(\alpha\text{-Me})_0 = 8,1$ et $4,8$ ppm, les points d'inversion correspondent respectivement à $\Sigma\lambda_r > 11,5$ et $\Sigma\lambda_r > 3,7$. Pour un même domaine de variation des substituants alkyles, la population étudiée se situe alors de part et d'autre du point d'inversion, conduisant à des effets de blindage pour les termes les plus ramifiés.

	$X = \text{H}^{13}\text{C}$	H^{15}N^+	${}^{15}\text{N}$
$r_1, r_2 = \text{Me}, \text{Et}$ $(\alpha\text{-Me}) =$	5	3,7	-2,4 ppm
$r_1, r_2 = \text{Et}, \text{Et}$ $(\alpha\text{-Me}) =$	2,7	-1	-10,1 ppm

L'inversion des effets $(\alpha\text{-Me})$ (dans le passage site secondaire \rightarrow tertiaire) apparaît plus rapidement pour les amines comparées aux ions ammonium et aux alcanes. Ceci résulte de la superposition de 2 facteurs de même sens : effet limite $(\alpha\text{-Me})_0$ moins important (4,8 au lieu de 8,1 et 8,8 ppm) (5); et susceptibilité accrue qui, entraîne une atténuation plus rapide pour les variations de l'environnement alkyle ($\Delta\omega = -1,29$ au lieu de $-0,70$ et $-0,56$).

Les oppositions apparentes relevées entre RMN ${}^{15}\text{N}$ et ${}^{13}\text{C}$ s'inscrivent donc dans une évolution monotone des comportements selon le modèle $(\alpha\text{-Me})$. Ce traitement unitaire étend à un hétéroatome le champ d'application du modèle de corrélation par Perturbation Unique et Localisée de Foyer Ordonné (DARC-PULFO) proposé à l'origine en ${}^{13}\text{C}$.

Remerciements. - Les auteurs expriment leurs remerciements à M. Carabédian pour de fructueuses discussions au cours de ce travail.

REFERENCES

- (1) G.C. Levy, R.L. Lichter, Nitrogen 15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. John Wiley ed., 1979, p. 38,45.
- (2) J.E. Dubois, A. Panaye et J.P. Doucet, Tetrahedron Letters, soumis pour publication.
- (3) J.E. Dubois et M. Carabédian, Org.Magn.Res., 1980, 14, 264. Les paramètres de groupe λ_r sont obtenus par sommation des paramètres de site issus d'une analyse topologique des $\delta\text{C}_{\text{sp}}$ d'alcynes aliphatiques : $\lambda_r = \delta(\text{R}''\text{-C}\equiv{}^{13}\text{C-r}) - \delta(\text{R}''\text{-C}\equiv{}^{13}\text{C-Me})$. Pour les groupes $r = \text{Me}, \text{Et}, \text{iPr}, \text{tBu}$, les λ_r valent respectivement 0; 6,2; 10,7; 13,5 et pour $r = \text{nPr}; \text{sBu}, \text{iBu}, \text{tPe}$: 4,6; 9,1, 3,8; 11,9.
- (4) R.O. Duthaler et J.E. Roberts, J.Amer.Chem.Soc., 1978, 100, 3889.
- (5) Les effets limite $(\alpha\text{-Me})_0$ correspondent à la différence des ordonnées à l'origine des corrélations (1'). Les effets $(\alpha\text{-Me})_0$ expérimentalement mesurés (pour $r_i \equiv \text{Me}$) sont respectivement : 9,1 (alcanes) ; 7,2 (ion ammonium) et 4,2 (amines) ppm.

(Received in France 3 June 1981)