

ANALYSE DES SPECTRES DE RMN D'IMIDAZOLIDINES UTILISATION DES SATELLITES ^{13}C

J. P. ALBRAND, A. COGNE, D. GAGNAIRE et J. B. ROBERT

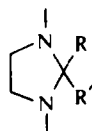
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes,
Nucléaires de Grenoble, CEDEX n° 85; 38-Grenoble-Gare, France

(Received in France 10 October 1970; Received in the UK for publication 30 October 1970)

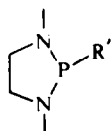
Abstract—The NMR spectrum parameters, including $^1J(^{13}\text{C-H})$ and $^2J(^{13}\text{C-C-H})$ values have been determined for some imidazolidines. The NMR spectra analyses have been performed using tickling experiments, ^{13}C satellite observations and iterative computer calculations. According to previous results concerning the nitrogen lone pair influence on the δ and J values, a tentative conformational attribution of the ring protons has been made.

INTRODUCTION

DANS le cours de notre travail sur la Résonance Magnétique Nucléaire de dérivés organo-phosphorés tricoordinés,¹ nous abordons l'étude de molécules contenant à la fois des atomes de phosphore et d'azote. Cette étude est faite afin d'obtenir des informations concernant, d'une part la stéréochimie et l'identification des protons dans de telles molécules, et d'autre part la structure de la liaison P—N. Avant d'aborder l'étude des composés phosphorés eux-mêmes, il s'est avéré nécessaire d'étudier des composés modèles carbonés, pour effectuer des comparaisons entre les deux séries et simplifier les analyses de spectres. Dans cet article, se trouvent présentés les résultats concernant les composés du type imidazolidine (A); dans un prochain article, seront présentés les résultats pour des composés du type diazaphospholane (B).



A
Imidazolidine



B
Diazaphospholane-1.2.3

Les molécules contenant une liaison P—N présentent des propriétés particulières qui ont trait à la rotation autour de la liaison P—N,² à la valeur des angles de liaison de l'azote (disposition trigonale plane dans $\text{F}_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$),³ et à la basicité d'un atome d'azote situé en position α d'un atome de phosphore.⁴ Tous ces résultats expérimentaux montrent clairement qu'il y a une modification de la distribution électronique au niveau de l'azote lorsque l'on passe d'une liaison P—N à une liaison C—N.

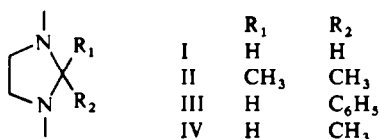
Dans les molécules possédant un atome d'azote tricoordiné en α des groupements méthyléniques, les paramètres de RMN qui intéressent ces derniers (constantes de couplage et déplacements chimiques) sont sous la dépendance de la nature et de l'orientation des liaisons au niveau de l'azote, et peuvent s'expliquer pour une part par l'influence du doublet libre de l'azote. Il en est ainsi par exemple de la modification

du déplacement chimique des protons méthyléniques du carbone 2 dans les tétrahydro-1,3 oxazines par quaternisation de l'azote,⁵ de l'accroissement de déplacement chimique entre proton axial et équatorial en passant du cyclohexane à la pipéridine,⁶ de la différence des couplages ${}^2J({}^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H})$ dans les oximes,⁷ de la différence entre les couplages ${}^1J({}^{13}\text{C}-\text{H})$ pour les protons syn et anti des oximes⁸ et des aziridines,^{9,10} et de la variation des couplages géminés ${}^2J(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ pour les protons en α d'un atome d'azote.¹¹

Afin de comparer l'état d'hybridation des électrons du doublet libre de l'azote et son influence quand cet atome d'azote est en position α d'un atome de carbone, et quand il est en position α d'un atome de phosphore, nous présentons dans cet article des effets qui peuvent être attribués à ce doublet dans des composés du type imidazolidine (A). Ces effets seront comparés ultérieurement à ceux observés dans des composés du type diazaphospholane (B).

Analyse des spectres de RMN

Les composés étudiés (I), (II), (III) et (IV) ont été préparés en utilisant la méthode



décrite par Krassing.¹²

Dans les composés (I et II), à la température ordinaire, le spectre de RMN des portés par les carbones 4 et 5 est formé d'une raie unique. Ce singulet persiste en abaissant la température jusqu'à -80° . Pour les composés (III et IV), les protons attachés aux carbones 4 et 5 forment un système AA'BB'. (Fig 1).

L'existence d'une raie unique pour le signal des protons méthyléniques des composés (I et II) montre que l'inversion des liaisons autour de l'azote est rapide par

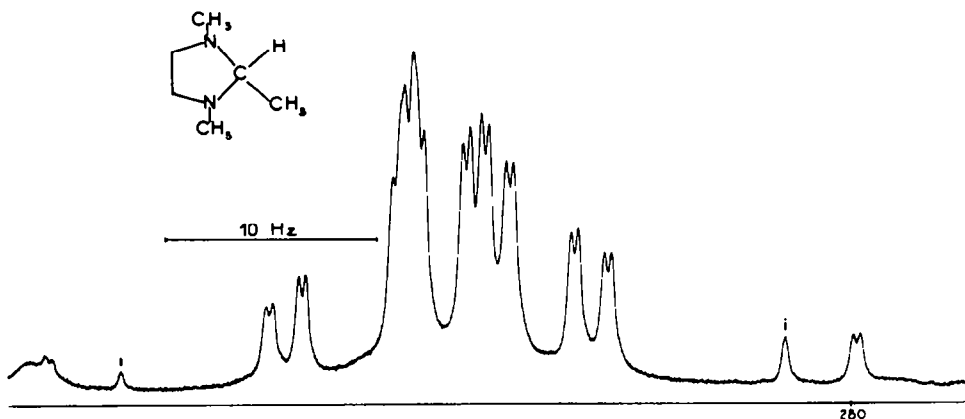
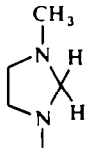
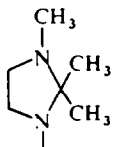
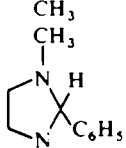
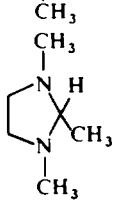


FIG 1. Spectre des protons méthyléniques à champ faible du composé (IV) (partie AA' du spectre AA'BB'). On notera le dédoublement des raies dû au couplage à longue distance ${}^4J(\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{H})$. Les signaux marqués i correspondent à des impuretés. T.M.S. à 0 Hz

rapport au temps d'observation de la RMN. Pour les composés (III et IV), comme les substituants portés par le carbone 2 sont différents, aucune conclusion ne peut être donnée quant à la fréquence d'inversion éventuelle des liaisons autour de l'azote par le seul examen du spectre AA'BB'. Ce point sera discuté plus loin après examen des couplages $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$.

L'analyse des spectres AA'BB' a été conduite suivant la méthode des espaces répétés,¹³ les paramètres obtenus, affinés à l'aide du programme LAOCOON III, sont présentés dans le Tableau 1.

TABLEAU I. RÉSULTATS DE L'ANALYSE PAR RMN DES IMIDAZOLIDINES (I, II, III ET IV)

Composé	$\delta_A = \delta_{A'}$ ^a	$\delta_B = \delta_{B'}$ ^a	δ_{NCH_3}	$^3J(\text{AA}')$	$^3J(\text{BB}')$	$^2J(\text{AB})$	$^3J(\text{AB}')$
I 	2.00		1.47			13.0 ^b	
II 	2.21		1.74			13.5 ^b	
III 	3.15	2.26	1.95	7.8 ^c	9.8 ^c	-8.9	5.7
IV 	3.04	2.30	2.20	7.6 ^c	9.2 ^c	-8.8	5.7

^a Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au T.M.S. pour des échantillons sans solvant. Les constantes de couplage sont exprimées en hertz.

^b Somme des couplages $^3J_{cis} + ^3J_{trans}$ déterminée par examen des satellites ^{13}C des protons méthyléniques en 4 et 5.

^c L'ambiguïté existant entre $J_{AA'}$ et $J_{BB'}$ a été levée par examen des satellites ^{13}C pour le dérivé IV et par analogie pour le dérivé III (voir plus loin).

Outre les valeurs données dans le Tableau I, il faut noter pour les dérivés (III et IV) l'existence d'une constante de couplage à longue distance stéréospécifique, $^4J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz, entre le proton porté par le carbone 2 et les protons résonant à champ faible attachés aux carbones 4 et 5 (Fig 1).

L'analyse de la partie AA'BB' du spectre de RMN de dioxolannes-1,3¹⁴ et de dithiolannes¹⁵ montre que les constantes de couplage vicinales ${}^3J(\text{AA}')$ et ${}^3J(\text{BB}')$ sont égales. En opposition avec ce résultat, les constantes de couplage vicinales ${}^3J(\text{AA}')$ et ${}^3J(\text{BB}')$ observées dans les imidazolidines (III et IV) diffèrent d'environ 2 Hz. Comme un spectre AA'BB' demeure inchangé par échange des valeurs de



$J(\text{AA}')$ et $J(\text{BB}')$, l'attribution de la plus grande de ces deux constantes de couplage aux protons résonant à champ faible ou fort ne peut être faite par le seul examen du spectre AA'BB'. Cette ambiguïté peut être levée par examen des satellites ${}^{13}\text{C}$ des protons méthyléniques.

Pour les molécules contenant un atome de carbone ${}^{13}\text{C}$ en position 4 ou 5, et pour l'état de spin α de ce ${}^{13}\text{C}$, les déplacements chimiques effectifs¹⁶ des protons sont donnés par les formules (I) et indiqués schématiquement sur la Fig 2 :

$$\begin{aligned} \delta_x &= \delta_A + \frac{{}^1J({}^{13}\text{C}-\text{A})}{2} & \delta_m &= \delta_B + \frac{{}^1J({}^{13}\text{C}-\text{B})}{2} \\ \delta_a &= \delta_A + \frac{{}^2J({}^{13}\text{C}-\text{C}-\text{A}')}{2} & \delta_m &= \delta_B + \frac{{}^2J({}^{13}\text{C}-\text{C}-\text{B})}{2} \end{aligned} \quad (I)$$

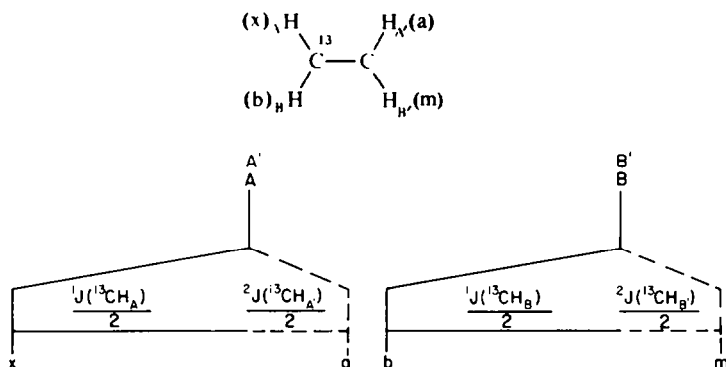


FIG 2. Déplacement chimique effectif des protons A, A', B et B' pour l'état de spin α du ${}^{13}\text{C}$

Dans ce sous-spectre abmx, la seule différence de déplacement chimique effectif qui soit faible par rapport aux constantes de couplage mises en jeu est $\delta_a - \delta_b$. La partie x examinée (correspondant à l'état de spin α du ${}^{13}\text{C}$) est donc constituée par la superposition des deux parties X de deux sous-spectres ABX, l'un correspondant à l'état de spin α de m et l'autre à son état de spin β . Ces deux parties, correspondant au satellite à champ faible (A et A') sont représentées sur la Fig 3.

L'examen de la partie X d'un spectre ABX donne, par mesure directe, la valeur de $|J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$. La valeur de $J(\text{bx})$ étant donnée par analyse du spectre AA'BB'

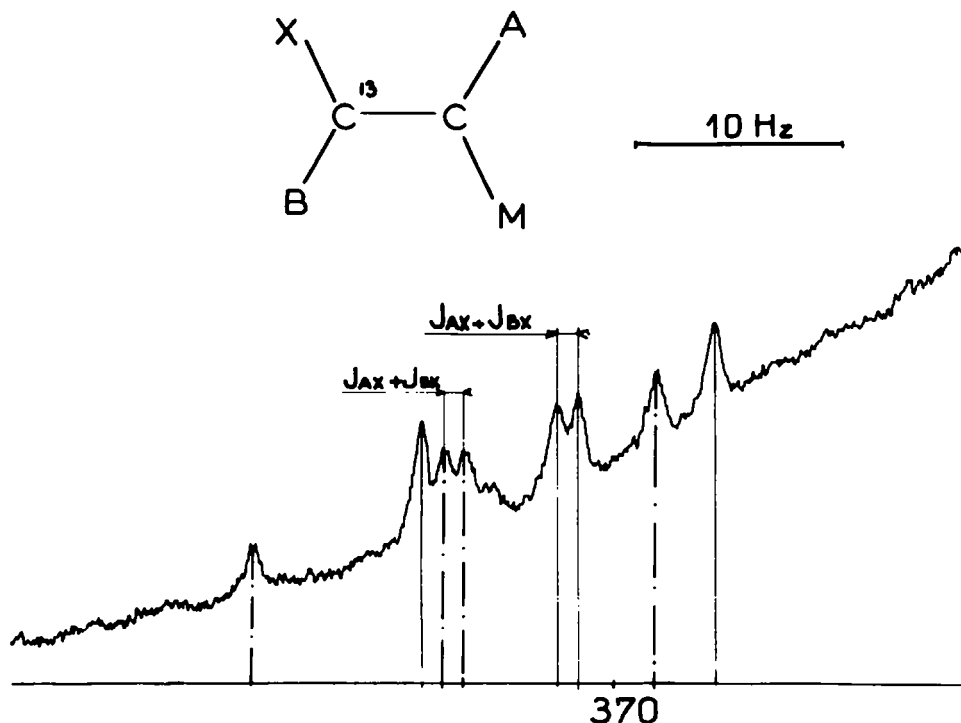


FIG 3. Satellite ^{13}C à champ faible des protons méthyléniques à champ faible du composé (IV).
TMS à 0 Hz

($J(\text{bx}) \equiv {}^2J(\text{AB})$), on en déduit la valeur de J_{ax} . Dans le cas du composé (III), pour lequel ${}^3J(\text{AA}') + {}^2J(\text{AB})$ et ${}^3J(\text{BB}') + {}^2J(\text{AB})$ ont sensiblement la même valeur (1.1 et 0.9 Hz), une telle étude s'avère imprécise, c'est donc l'étude des satellites ^{13}C du composé (IV) qui sera détaillée ici.

Dans le cas du composé (IV), $|J(\text{ax}) + J(\text{bx})| = 1.2$ Hz, avec $J(\text{bx}) \equiv J(\text{AB}) = -8.8$ Hz, on en tire $J(\text{ax}) = 7.6$ Hz. Donc, dans le dérivé (IV), la constante de couplage vicinale entre les protons à champ faible (${}^3J(\text{AA}') \equiv {}^3J(\text{ax}) = 7.6$ Hz) est inférieure à celle qui existe entre les protons à champ fort (${}^3J(\text{BB}') = 9.2$ Hz).

Les raies des parties a, b et m du sous-spectre abmx sont situées sous les raies du spectre AA'BB' et ne peuvent être observées directement. Les positions exactes de ces raies par rapport à δ_A et δ_B sont nécessaires pour accéder aux constantes ${}^2J(^{13}\text{C}-\text{H}_A)$, ${}^2J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$ et ${}^1J(\text{CH}_B)$. La constante ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$ pourrait en principe être déterminée par observation du satellite à champ fort des protons BB', mais cette observation est aussi gênée par la présence du satellite ^{13}C champ faible du méthyle en position 2 et du satellite champ fort des méthyles en position 1 et 3. Les fréquences expérimentales des raies des parties a, b et m ont été obtenues par des expériences de tickling.¹⁷ Des dédoublements apparaissent dans la partie x du spectre lorsqu'une irradiation dans la région des raies de la partie abm coïncide avec la position d'une raie de cette partie abm. Un calcul itératif sur les raies ainsi localisées permet alors de déterminer δ_a , δ_b et δ_m par rapport à δ_A et δ_B et de remonter aux constantes de couplage ${}^1J(^{13}\text{C}-\text{H}_B)$ (voir tableau III) et ${}^2J(^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H})$ avec leurs signes, en utilisant les formules (I).

$${}^2J({}^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}_A) = -4.5 \pm 0.4 \text{ Hz}$$

$${}^2J({}^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}_B) = -4.9 \pm 0.4 \text{ Hz}$$

La figure 4 montre l'une des expériences de tickling réalisées pour obtenir ces valeurs.

L'ensemble des valeurs des constantes de couplage ${}^1J({}^{13}\text{C}-\text{H})$ des dérivés (I) à (IV) est donné dans le tableau II.

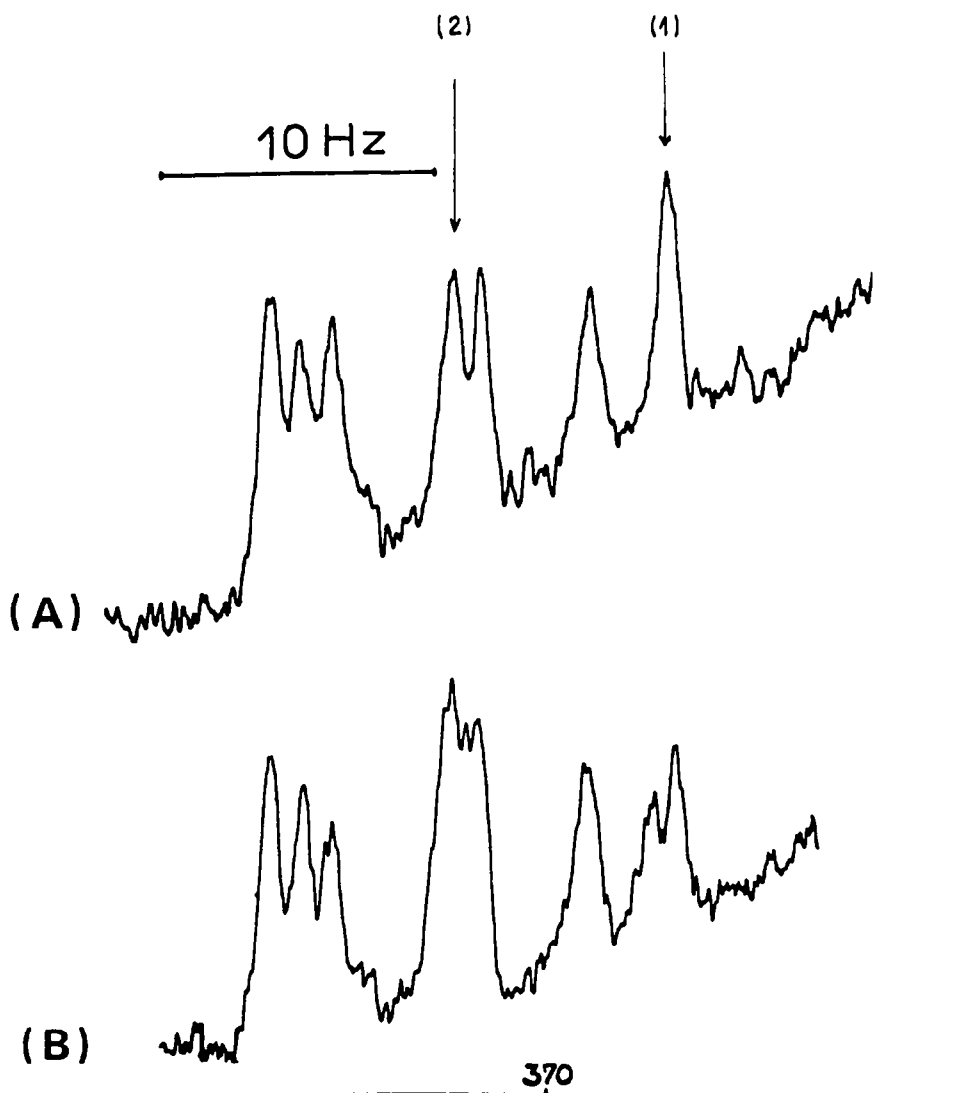
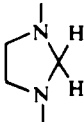
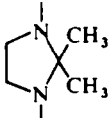
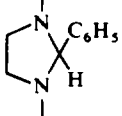
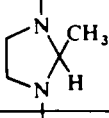


FIG 4. Résultat d'une expérience de tickling observée sur la partie x (satellite ${}^{13}\text{C}$ à champ faible) du composé (IV). (A) sans irradiation, (B) avec irradiation (irradiation dans la partie b de la raie à 283.7 Hz du TMS pris comme origine). Les raies marquées (1) et (2) mettent en évidence respectivement un dédoublement régressif et un dédoublement progressif

TABLEAU II. VALEUR DES CONSTANTES DE COUPLAGE $J(^{13}\text{CH})$

Composé	$^1J(^{13}\text{CH})$ Proton en 2	$^1J(^{13}\text{CH}_B)$ H_B champ fort	$^1J(^{13}\text{CH}_A)$ H_A champ faible	
	I	144.4	139.0	
	II		137.5	
	III	134	132.0	142.0
	IV	non déterminé	132.0	142.9

DISCUSSION

L'étude par résonance magnétique nucléaire des imidazolidines (III et IV) permet donc de mettre en évidence quatre différences dans les propriétés des protons méthyléniques, suivant leur position par rapport au plan moyen du cycle: différence dans les déplacements chimiques, dans la valeur des couplages $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ et $^3J(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ et dans l'existence d'une constante de couplage à longue distance sélective $^4J(\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{H})$.

La différence de déplacement chimique ($\delta_{AB} = \delta_{A'B'}$) est particulièrement élevée dans le cas des composés III (0.9 ppm) et IV (0.7 ppm). On remarquera que, passant des dérivés (I) et (II) où il y a inversion de l'azote, aux composés (III et IV), le déplacement chimique intéresse principalement les protons à champ faible. Par comparaison avec les dioxolanes et les dithiolanes où la valeur de δ_{AB} est faible^{14, 15} on voit que la différence δ_{AB} rencontrée dans les imidazolidines (III et IV) ne peut être expliquée par l'existence des substituants portés par les carbones 2. On peut penser que dans (III et IV), il existe une conformation préférentielle des liaisons autour de l'azote qui différencie les deux protons portés par les carbones 4 ou 5. La position des deux liaisons CH correspondant à ces deux carbones est alors différente par rapport à l'orientation du doublet libre de l'azote.

Un effet de déplacement chimique dû à des différences d'orientation du doublet libre de l'azote a déjà été noté antérieurement.^{5, 6} On notera également que, dans les isomères cis et trans d'oxaziridines¹⁸ dont l'identification a été réalisée par étude aux rayons X, il existe une sensible différence de déplacement chimique (environ

0.7 ppm) entre les protons cis et trans. Les protons cis par rapport au doublet libre de l'azote résonant à champ plus faible.

La constante de couplage $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ relative aux protons à champ faible est plus grande que celle qui est relative aux protons à champ fort. Une différence du même ordre de grandeur a été notée pour des liaisons CH en position α d'un atome d'azote à inversion bloquée (aldoximes et aziridines).⁹ Cet effet a également reçu un essai d'explication théorique.^{10,19} Les attributions expérimentales et certains calculs s'accordent pour attribuer le couplage le plus élevé à la liaison CH parallèle au doublet libre de l'azote. Les protons à champ faible seraient donc du même côté que le doublet libre de l'azote par rapport au plan moyen du cycle.

L'influence de doublets libres sur les constantes de couplages $^3J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ a déjà été mis en évidence.²⁰ Dans le cas de l'oxygène, on devrait attendre une augmentation de ce couplage 3J chaque fois que l'une des liaisons CH se trouve parallèle à un doublet libre.²¹ Les attributions d'isomères faites sur divers aziridines²² et l'attribution des protons dans des aziridines non substituées⁹ montrent au contraire que le couplage vicinal $^3J(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$ est le plus élevé pour les protons trans par rapport au doublet libre de l'azote. Cette dernière constatation amène à considérer méthyléniques situés du même côté ou du côté opposé au doublet libre de l'azote dans même côté que le doublet libre de l'azote par rapport au plan moyen du cycle.

L'ensemble des différences observées dans les paramètres de résonance magnétique nucléaire, déplacements chimiques et constantes de couplage pour les protons méthyléniques situés du même côté ou du côté opposé au doublet libre de l'azote dans les imidazolidines, rapprochés d'effet antérieurement connus, en particulier sur les aziridines, nous amène à proposer l'attribution stéréochimique des protons indiquée sur la Fig 5.

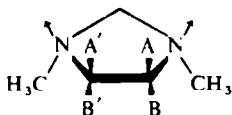


FIG 5. Disposition relative (schématique) des protons méthyléniques et des substituants de l'azote

Cette attribution ne tient pas compte de la forme du cycle, mais indique simplement que les protons A et A' (champ faible) se trouvent en position moyenne préférentiellement cis par rapport au doublet libre de l'azote. Cette étude montre d'autre part l'intérêt que peut présenter l'étude des couplages $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ tant pour l'analyse des spectres que pour les problèmes de stéréochimie concernant les dérivés azotés, et de manière plus générale, les composés possédant des atomes à doublet libre.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin et J. B. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr* 40 (1969), et articles de cette série

- ² M. P. Simonnin, J. J. Basselier et C. Charrier, *Bull. Soc. Chim. Fr* 3544 (1. 67); D. Imbery et H. Friebolin, *Z. Naturforsch.* **23b**, 759 (1968); A. H. Cowley, M. J. S. Dewar et W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4185 (1968); H. Goldwhite et D. G. Rowsell, *Chem. Comm.* 713 (1969); A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson et W. B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1085 (1970)
- ³ E. D. Morris et C. E. Norman, *Inorg. Chem.* **8**, 1673 (1969)
- ⁴ A. H. Cowley et R. P. Pinnell, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4454 (1965)
- ⁵ F. G. Riddell et J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. (B)* 1224 (1968)
- ⁶ J. B. Lambert et R. G. Keske, *Tetrahedron Letters* 2023 (1969)
- ⁷ D. Crepeaux et J. M. Lehn, *Mol. Phys.* **14**, 547 (1968)
- ⁸ G. J. Karabatsos, R. A. Teller et F. M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2327 (1963)
- ⁹ T. Yonezawa et I. Morishima, *J. Mol. Spectrosc.* **27**, 210 (1968)
- ¹⁰ T. Yonezawa, I. Morishima, K. Fukuta et Y. Ohmori, *Ibid.* **31**, 341 (1969)
- ¹¹ R. C. Cookson et T. A. Crabb, *Tetrahedron* **24**, 2385 (1968)
- ¹² H. Krassig, *Makromol. Chem.* **17**, 77 (1955)
- ¹³ E. W. Garbisch Jr., *J. Chem. Ed* **45**, 480 (1968)
- ¹⁴ B. Mathiason, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2133 (1963); F. Alder Weirelt et M. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belges* **74**, 486 (1965); D. Gagnaire et J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr* 3646 (1965)
- ¹⁵ J. B. Robert, Thèse, Grenoble (1968)
- ¹⁶ P. Diehl, R. K. Harris et R. G. Jones, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (édité par J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe) volume 3, chapitre I. Pergamon Press, Londres (1967)
- ¹⁷ R. M. Lynden-Bell et R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Nelson, Londres (1969)
- ¹⁸ D. M. Jerina, D. R. Boyd, L. Paolillo et E. D. Becker, *Tetrahedron Letters* 1483 (1970)
- ¹⁹ V. M. S. Gil et A. C. P. Alves, *Mol. Phys.* **16**, 527 (1969)
- ²⁰ M. Sternhell, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969)
- ²¹ M. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belges* **75**, 413 (1966)
- ²² S. J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 506 (1968); S. J. Brois, *Ibid.* **90**, 508 (1968)