

## NITROXYDES—XLVI

### DETERMINATION DE LA FREQUENCE D'ELONGATION NO DANS DES RADICAUX LIBRES NITROXYDES PIPERIDINIQUES

C. MORAT et A. RASSAT

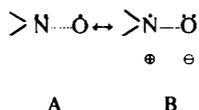
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, France

(Received in France 16 August 1971; Received in the UK for publication 6 September 1971)

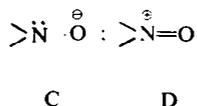
**Abstract**-- By a comparison of the IR spectra of piperidinic nitroxide radicals with spectra of the corresponding  $^{15}\text{N}$  labelled radicals, the IR frequency of the N--O stretching vibration has been measured. It is found that  $\nu_{\text{NO}}^{14} = 1373 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ .

#### INTRODUCTION

ON PEUT représenter le groupement nitroxyde par une résonance entre les deux formes limites A et B.



L'indice de liaison du groupement nitroxyde, intermédiaire entre les structures C et D a pour valeur 1.5.



On doit s'attendre, pour cette valeur, à une fréquence de vibration IR située dans la région  $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  (ion nitrite:  $1285 \text{ cm}^{-1}$ ; nitrométhane:  $1465 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>1</sup> Pour le ditertiobutyl nitroxyde, de spectre IR relativement simple, la bande à  $1345 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée<sup>2</sup> à la liaison NO, les autres bandes dans cette région étant affectées aux groupements tertiobutyliques. Mais pour la plupart des radicaux nitroxydes étudiés, de spectres IR généralement complexes, la bande NO n'a pu être localisée que par comparaison des spectres IR du radical avec celui de l'amine correspondante.<sup>3-6</sup>

Cependant, de nombreuses vibrations étant couplées entre elles, la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène affecte toujours plus ou moins l'allure du spectre IR. Ainsi, quand on compare le spectre d'un radical avec celui de l'amine correspondante, il apparaît une ou plusieurs bandes supplémentaires d'intensité très variable, tandis que d'autres disparaissent ou sont déplacées en fréquence.

C'est pourquoi, nous avons essayé de déterminer la fréquence IR de la liaison nitroxyde dans les radicaux pipéridiniques en comparant les spectres de ces radicaux pour lesquels l'azote du groupement nitroxyde est de l'azote naturel ( $^{14}\text{N}$ ) avec leurs homologues marqués au  $^{15}\text{N}$ .

#### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons étudié les produits suivants (Tableau I): la tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinone-4 oxyle-1 (I), la (tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyle-1) azine (II), le carbonate de di-tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4 oxyle-1 (III), le tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyle-1 (IV).

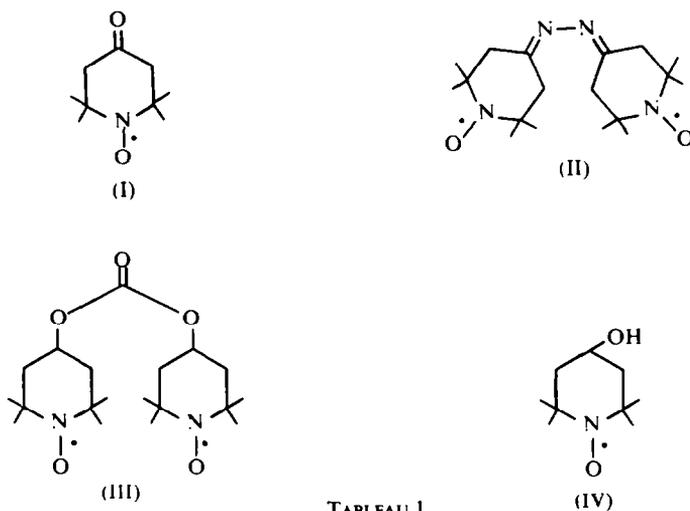


TABLEAU I

#### Etude des radicaux I, II et III

Les spectres IR du radical cétone (I)  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  (Fig 1) sont identiques à l'exception d'une raie à  $1380\text{ cm}^{-1}$  qui, pour le composé  $^{15}\text{N}$  est moins intense, cependant qu'apparaît à  $1363\text{ cm}^{-1}$  un faible pic. Son intensité est du même ordre de grandeur que la différence de surface des pics à  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Nous pensons donc que la bande NO, masquée par le pic intense à cette fréquence,\* est à  $1380 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  pour le composé  $^{14}\text{N}$ . Le déplacement isotopique observé peut être évalué à  $17 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ .

On observe le même phénomène pour le radical azine (II) (Fig 2): un pic supplémentaire pour le composé  $^{15}\text{N}$  à  $1363\text{ cm}^{-1}$  cependant que le pic à  $1380\text{ cm}^{-1}$  est moins intense que pour le composé  $^{14}\text{N}$ . Le déplacement isotopique observé est de  $17 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas du radical carbonate (III), le composé  $^{14}\text{N}$  présente un épaulement à  $1367 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  cependant que son homologue  $^{15}\text{N}$  possède un pic supplémentaire à  $1346\text{ cm}^{-1}$ . L'écart entre ces deux pics est de  $21 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  (Fig 2).

\* Ce pic, associé à celui à  $1395\text{ cm}^{-1}$ , constitue un doublet qui correspond à la vibration de déformation de la liaison CH du *gem* diméthyle.<sup>7</sup>

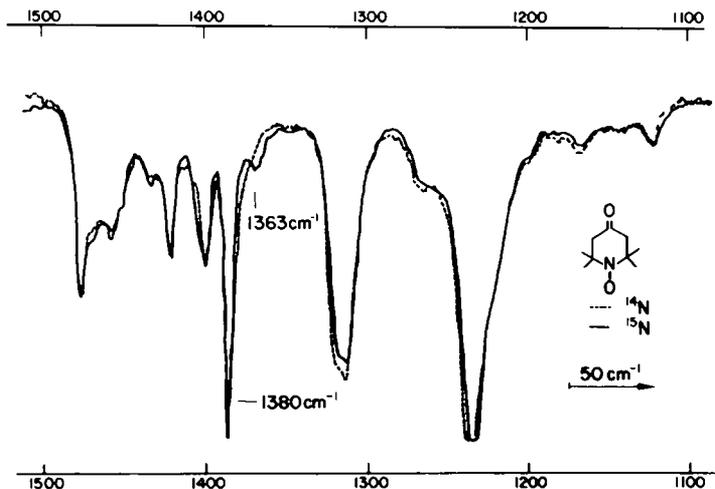


FIG 1

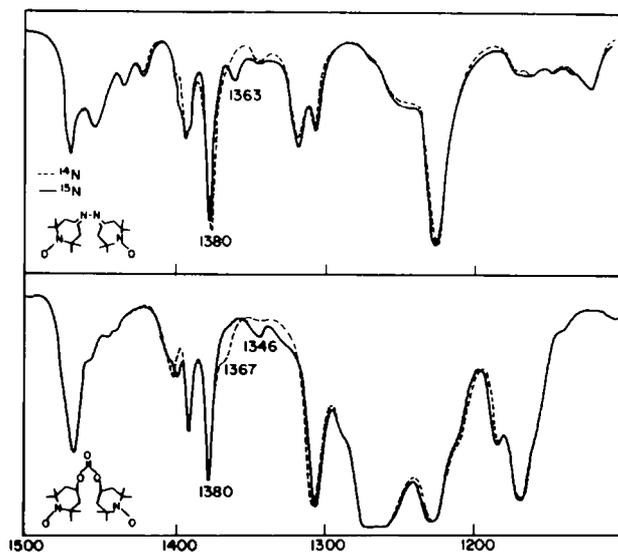


FIG 2

### Etude du produit IV

Les spectre IR du radical IV dépend de la concentration (Fig 3): on peut attribuer ces variations en solution à des associations intermoléculaires.<sup>6</sup> D'autre part, l'analyse cristallographique aux rayons X a montré<sup>8,9</sup> que dans le cristal, il y a association par liaison hydrogène entre le groupement nitroxyde et le groupement hydroxyle d'une molécule voisine. Si l'on admet en solution l'existence de telles associations, on doit s'attendre à l'apparition d'une vibration  $\nu_{NO}$  lié parallèlement à une vibration  $\nu_{OH}$  liée.

La Fig 3 représente l'évolution du spectre IR de l'alcool (IV) en fonction de la concentration. A concentration  $1.9 \cdot 10^{-1}$  molaire, on observe une forte absorption vers  $3430-3450 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu_{\text{OH}}$  liée: les molécules sont fortement associées. Cette absorption diminue avec la concentration. Parallèlement, dans la région située au-delà de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , on observe un pic situé vers  $1345 \text{ cm}^{-1}$  qui diminue aussi dans le même sens que la concentration, et que nous attribuons à la vibration  $\nu_{\text{NO}}$  liée.

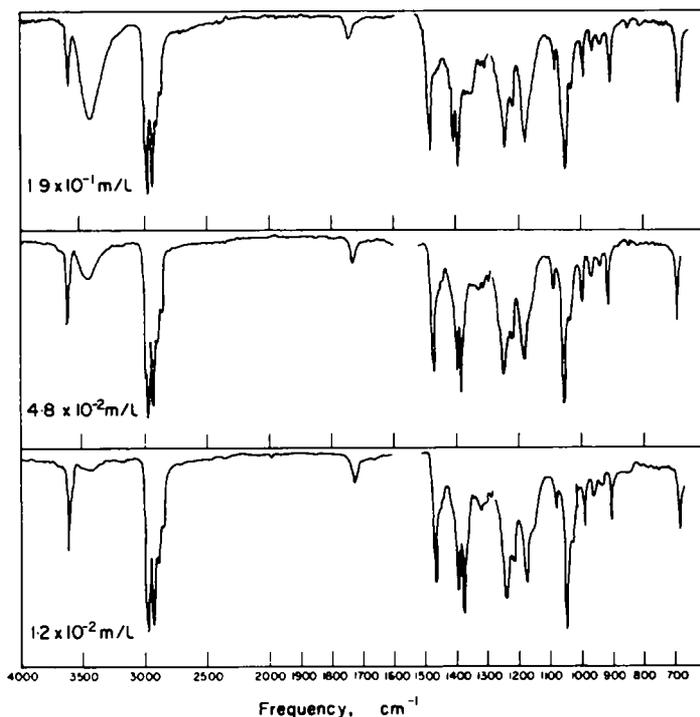


FIG 3. Spectres IR du radical IV à différentes concentrations. Solvant utilisé: (a)  $\text{CCl}_4$ , de  $4000$  à  $1300 \text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $\text{CS}_2$  de  $1300$  à  $700 \text{ cm}^{-1}$

En comparant les spectres IR des isotopes  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  à différentes concentrations (Fig 4), on attribue la vibration  $\nu_{\text{NO}}$  libre à  $1351 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{NO}}$  liée vers  $1325-1321 \text{ cm}^{-1}$  (suivant la concentration) pour l'alcool  $^{15}\text{N}$ . Il faut remarquer que le déplacement vers les basses fréquences de cette dernière vibration, quand la concentration croît, se fait dans le même sens que pour la vibration  $\nu_{\text{OH}}$  liée.<sup>6</sup> Masquée à forte concentration dans le dérivé  $^{14}\text{N}$ , la vibration  $\nu_{\text{NO}}$  liée s'observe à  $1342 \text{ cm}^{-1}$  à concentration  $1.16 \cdot 10^{-2}$  molaire. La vibration  $\nu_{\text{NO}}$  libre peut être caractérisée par l'épaule à  $1370-1373 \text{ cm}^{-1}$ . Les déplacements isotopiques observés sont de  $20 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  et  $21 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations  $\nu_{\text{NO}}$  libre et  $\nu_{\text{NO}}$  liée respectivement. Pour une même substitution isotopique, la vibration  $\nu_{\text{NO}}$  libre est séparée de  $\nu_{\text{NO}}$  liée d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

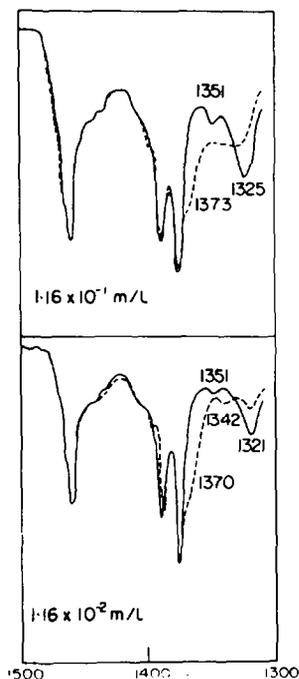


FIG 4. Spectres IR du radical IV,  $^{14}\text{N}$  (pointillés) et  $^{15}\text{N}$  (trait continu) à différentes concentrations

On peut évaluer approximativement la participation de la vibration de valence du NO, dans les quatre radicaux nitroxydes étudiés, à la bande IR que nous lui avons attribuée. Cette évaluation est affectée en comparant le déplacement isotopique observé ( $\Delta v_{\text{obs}}$ ) avec le déplacement isotopique calculé ( $\Delta v_{\text{cal}}$ ) en considérant le vibrateur NO comme indépendant du reste de la molécule et se comportant comme un oscillateur harmonique (Tableau II).

$$\Delta v_{\text{cal}} = v_{\text{NO}_{14}} \left( 1 - \left( \frac{\mu_{14}}{\mu_{15}} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

$\mu$  = masse réduite du groupement nitroxyde.

TABLEAU II

| Produits | $\nu_{\text{NO}}^{14}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_{\text{NO}}^{15}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta v_{\text{obs}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta v_{\text{cal}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Participation<br>de $\nu_{\text{NO}}$ (%) |
|----------|--|--|---|---|---|
| I        | $1380 \pm 2$                                   | 1363   | $17 \pm 2$                                      | 24.6  | $69 \pm 8$                                |
| II       | $1380 \pm 2$                                   | 1363   | $17 \pm 2$                                      | 24.6  | $69 \pm 8$                                |
| III      | $1367 \pm 2$                                   | 1346   | $21 \pm 2$                                      | 24.4  | $86 \pm 8$                                |
| IV libre | $1371 \pm 2$                                   | 1351   | $20 \pm 2$                                      | 24.4  | $82 \pm 8$                                |
| IV liée  | $1342 \pm 2$                                   | $1323 \pm 2$                                   | $19 \pm 4$                                      | 23.9  | $80 \pm 17$                               |

La participation relativement faible de la vibration NO à cette absorption ( $77\% \pm 8\%$  en moyenne, si l'on excepte les mesures imprécises sur l'alcool (IV)) du déplacement isotopique de  $\nu_{\text{NO}}$  liée montre que, dans les radicaux étudiés, cette vibration est assez fortement couplée avec les autres vibrations de la molécule. On peut expliquer pour cette raison la variation de la vibration NO de  $13 \text{ cm}^{-1}$  avec la structure des radicaux étudiés.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les radicaux  $^{14}\text{N}$  (composition naturelle à 99.6%) et  $^{15}\text{N}$  (enrichissement à 97%) ont été préparés selon des synthèses précédemment décrites.<sup>10</sup> Mis à part le radical IV étudié à différentes concentrations, les produits sont en concentrations correspondant à  $6 \cdot 10^{-2}$  équivalent NO par litre dans des cellules de NaCl (1 mm). Le solvant est, soit le  $\text{CCl}_4$ , soit le  $\text{CS}_2$  selon la région spectrale étudiée. L'absorption du solvant est compensée par une cellule ne contenant que le solvant. Les spectres ont été réalisés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 421 dans une zone de fréquence s'étendant de 600 à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons particulièrement étudié la région  $1100\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce cas, l'incertitude sur la position de  $\nu_{\text{NO}}$ , particulièrement pour les radicaux  $^{14}\text{N}$  où celle-ci est plus ou moins confondue avec le pic intense à  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , est bien supérieure à la limite de résolution de l'appareil qui est de  $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, l'étalonnage des spectres est réalisé par rapport aux fréquences de référence à 1603, 1495 et  $1154 \text{ cm}^{-1}$  d'un film de polystyrène.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> J. W. Linnett, R. M. Rosenberg, *Tetrahedron* **20**, 53 (1964)
- <sup>2</sup> A. K. Hoffmann, A. T. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4671 (1961)
- <sup>3</sup> W. Ottins, H. Kainer, *Chem. Ber.* **87**, 1205 (1954)
- <sup>4</sup> E. G. Rozantsev, Yu. G. Mamedova, M. B. Neiman, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R.* **12**, 2152 (1962)
- <sup>5</sup> G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 444 (1965)
- <sup>6</sup> R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3273 (1965)
- L. J. Bellamy, *Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, p. 13. Methuen, London (1960)
- <sup>8</sup> J. Lajzerowicz-Bonneteau, *Acta Crystallog.* **B 24**, 196 (1968)
- <sup>9</sup> L. J. Berliner, *Acta Crystallog.* **B 26**, 1198 (1970)
- <sup>10</sup> R. Briere, R. M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat, P. Rey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3290 (1965)