

NITROXYDES – LV

COUPLAGES A LONGUE DISTANCE DANS LES NITROXYDES ISOQUINUCLIDINIQUES. ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

A. RASSAT* et P. REY

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 20, Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, CEDEX 85, F 38041, Grenoble, France

(Received in France 21 November 1972; Received in the UK for publication 26 March 1973)

Résumé – La résonance magnétique nucléaire à température ambiante nous a permis de déterminer la grandeur et le signe des couplages à longue distance observés dans une série de radicaux libres nitroxydes du type isoquinuclidinique.

Dans les radicaux libres, les constantes de couplage des protons séparés du centre radicalaire par 3 ou 4 liaisons (H_γ , H_δ) sont généralement faibles ($a_H < 1$ gauss),¹⁻³ sauf dans les radicaux libres bicycliques où elles peuvent avoir des valeurs élevées ($a_H = 4$ gauss).⁴⁻¹³

Dans la plupart des cas, l'ignorance des signes des constantes de couplage ne permet pas de corréler les estimations théoriques des distributions de la densité de spin avec les valeurs expérimentales. A notre connaissance, une seule détermination en grandeur et en signe des constantes de couplage de tous les protons d'une molécule bicyclique a été faite.¹³ Nous exposons dans ce mémoire les résultats d'une détermination complète des constantes de couplages des protons (tableau 1)^{14,15} de radicaux nitroxydes isoquinuclidiniques 1, 2, 3, 4, 5, 1a, 2a, 3a. Nous comparons ces résultats à des estimations théoriques, et nous les utilisons pour discuter la stéréochimie de la substitution du squelette isoquinuclidinique.

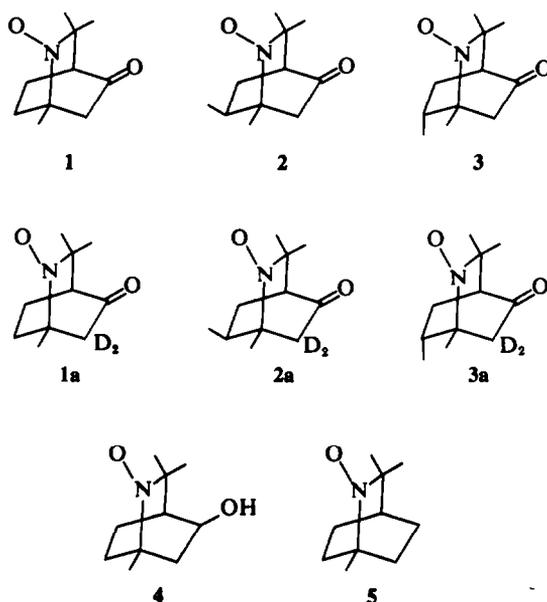
Les principes théoriques de la RMN des radicaux libres ont été publiés.¹⁶⁻²¹ Nous rappelons brièvement que le déplacement paramagnétique d'un proton, ou groupe de protons, observé sur le spectre de RMN d'un radical libre, est proportionnel à la constante de couplage de l'électron non apparié avec le ou les protons considérés. La mesure des déplacements paramagnétiques permet donc de déterminer en grandeur et en signe les couplages des différents protons d'une molécule radicalaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été enregistrés sur un spectromètre Varian E-3 avec des solutions diluées (M/1000) de radicaux dans l'eau saturée de chlorure de lithium.

Pour les radicaux 1, 2, 4 et 5, ils se présentent sous la

Tableau 1.



forme d'un triplet de triplets montrant l'interaction de l'électron non apparié avec un noyau d'azote ($a_N = 17$ Gauss) et avec deux protons équivalents ($a_H = 3.5$ Gauss) (Fig 1a).

Pour les radicaux 3 où le proton 7 *anti* a été substitué par un méthyle, et 1a et 2a où les protons en α du carbonyle ont été remplacés par du deutérium, les spectres se réduisent à un triplet de doublets (Fig 1b); et pour 3a à un triplet (Fig 1c). Les constantes de couplage varient peu lorsqu'on passe d'un composé à un autre, et les valeurs mesurées sont rassemblées dans le Tableau 2.

L'étude par résonance paramagnétique électronique permet donc d'attribuer les grands couplages observés aux protons 6; 7 *anti*.

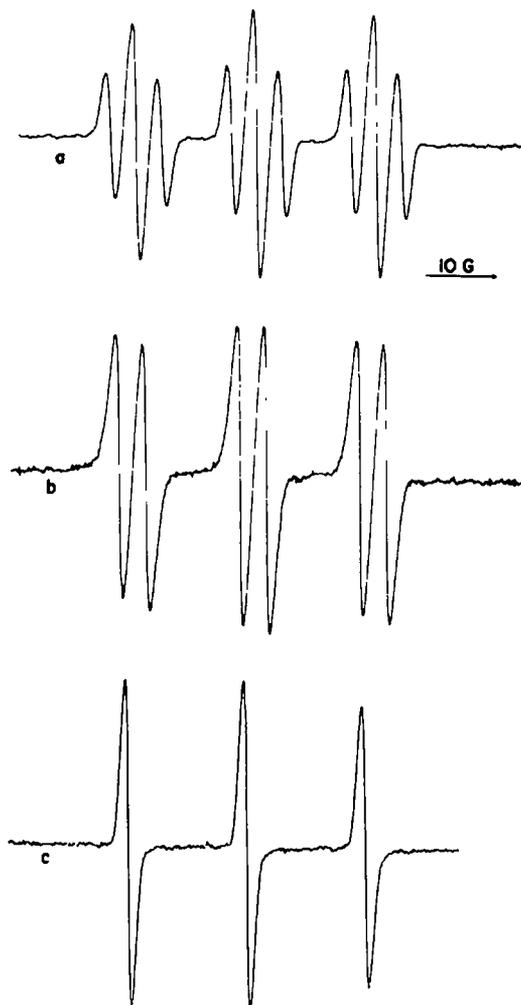


Fig 1.

L'étude par RMN a été faite à température ambiante sur un spectromètre Varian HA 100. On utilise des solutions de radicaux dans le chloroforme deutérié à des concentrations de l'ordre de 3M. Les déplacements paramagnétiques δ_{para} sont mesurés en Hz par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne, et comptés positivement vers les champs forts et négativement vers les champs faibles.

Pour une température $T = 300^\circ\text{K}$, a_H (en Gauss) = $-1.35 \times 10^{-4} (\delta_{para} - \delta_{dia})$ (en Hz)⁷ où δ_{para} représente le

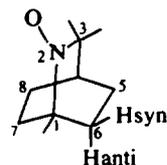


Fig 2.

déplacement observé, et δ_{dia} le déplacement chimique qu'aurait le proton considéré en l'absence d'interaction avec l'électron non apparié. Ce déplacement est estimé d'après les spectres de RMN des amines correspondantes.

RESULTATS

Tous les spectres de RMN des composés (sauf 3a) présentent en commun, à très bas champ (-200 – 250 ppm) un pic très large correspondant aux protons fortement couplés, responsables de la structure observée en RPE. Nous ne l'avons fait figurer que sur le spectre du radical 5 (Fig 3a). Ce même spectre comprend six autres pics, l'un à champ faible, un autre presque confondu avec le TMS, et les autres à champ fort. Les deux premiers signaux (-15.9 ppm et 0 ppm) et le dernier ($+46$ ppm) suffisamment séparés des autres pics, peuvent être intégrés. Pour chacun d'eux, on trouve que le rapport des intégrales par rapport à celles des trois pics centraux est 1:5. Compte tenu du fait que 16 protons résonnent dans cette zone, chacun des trois pics considérés correspond à deux protons. Le spectre du radical 1 (Fig 3b) présente le même aspect, mais chacun des deux pics fins rencontrés en allant des champs faibles vers les champs forts, correspond maintenant à un seul proton. Ces deux pics sont donc attribués aux protons en position 8 (syn et anti).

Dans le spectre de l'alcool 4 (Fig 3c), on voit apparaître un pic supplémentaire à $+4.8$ ppm. La deutériation du proton de l'hydroxyl n'apporte aucune modification au spectre et ce pic supplémentaire est attribué au proton 5 anti. On peut penser que les déplacements chimiques des protons 5 anti et 8 anti sont peu différents et l'on peut alors attribuer le signal à 0 ppm au proton 8 anti. Les spectres des radicaux 2 et 2a sont représentés sur la figure 3d; on observe à -16.25 ppm le signal dû au méthyle 7 syn, et le faible signal observé à champ fort pour 2 disparaît dans 2a. Ce pic est

Tableau 2. Constantes de couplage en Gauss observées en solution dans $\text{H}_2\text{O}/\text{LiCl}$

	1	1a	2	2a	3	3a	4	5
Nombre raies	9	6	9	6	6	3	9	9
a_N	16.87	16.83	16.75	16.75	16.75	16.80	17.38	17.40
a_H	3.66	3.75	3.13	3.13	3.13		3.62	3.50
Nombre de protons couplés	2	1	2	1	1	0	2	2

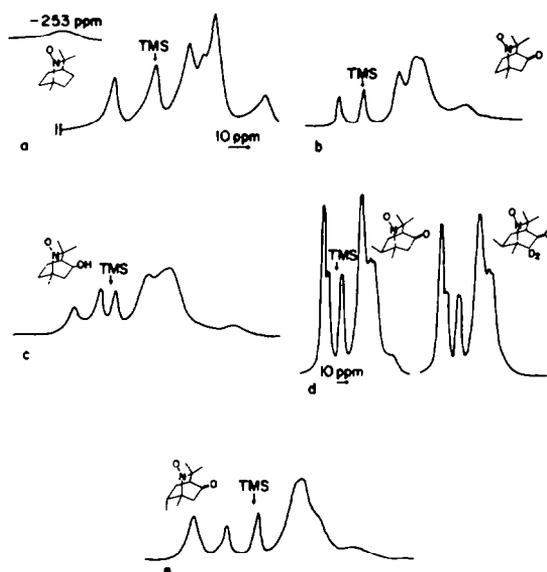


Fig 3.

donc attribuable au proton 6 syn. La région centrale correspond aux trois méthyles en 1 et 3 et au proton en 4, sans que l'on puisse faire une attribution certaine. Le spectre de la cétone 3 (Fig 3e) est en accord avec cette attribution. Les constantes de couplage et les attributions sont rassemblées dans le Tableau 3.

Constantes de couplage—On appelle H_7 les protons en positions 6 et 7, et H_8 les protons en positions 5 et 8. L'étude expérimentale précédente fait ressortir les couplages à longue distance des protons γ . Les radicaux libres dérivés de molécules bicycliques donnent lieu pour la plupart à un phénomène de couplage à longue distance prononcé.⁵⁻¹³

Tableau 3. Constantes de couplage en Gauss

	1	2	3	4	5
H_6 anti	+3.55	+2.92	+2.90	+3.38	+3.5
syn	-0.57	-0.65	-0.55	-0.71	-0.63
H_7 anti	+3.55	+2.92	+2.90	+3.38	+3.5
syn	-0.57	-0.65	-0.55	-0.71	-0.63
Me (1)	-0.20	-0.29	-0.22	-0.23	-0.21
H (4)	-0.29	-0.40	-0.26	-0.34	-0.28
Me (3)	-0.32	-0.44	-0.34	-0.36	-0.34
H_8 anti	0	-0.03	-0.02	0	0
syn	+0.17	+0.16	+0.17	+0.18	+0.21
H_5 anti	—	—	—	-0.05	0
syn	—	—	—	—	+0.21
Me 7	—	+0.22	+0.31	—	—

Les hydrogènes γ , séparés du centre radicalaire par 3 liaisons présentent des écarts hyperfins très supérieurs à ceux observés pour leurs homologues aliphatiques.^{1,22} Le schéma de transmission de la densité de spin à travers des liaisons localisées par un mécanisme de polarisation de spin a fait l'objet de plusieurs publications théoriques.^{23,24} Les formules semi-empiriques proposées ont permis une bonne estimation des constantes de couplages dans les nitroxydes aliphatiques et monocycliques et bicycliques.^{13,25} Le Tableau 4

Tableau 4. Constantes de couplages en gauss, calculées (a) d'après Luz;²³ (b) d'après Barfield²⁴

Constantes de couplages	H_6, H_7 anti	H_6, H_7 syn	H_5, H_8 anti	H_5, H_8 syn
calcul (a)	-1.72	-1.07	+0.5	+0.5
calcul (b)	-0.59	+0.14	-1.81	-1.81
exp.	+3.5	-0.57	0	+0.17

rassemble les constantes de couplages calculées pour les hydrogènes γ et δ , respectivement selon (a) Luz et (b) Barfield pour le radical triméthyl-1,3,3-bicyclo (2,2,2) octyle, homologue du nitroxyde 5, en supposant le centre radicalaire plan. Comme cela a déjà été observé,^{13,25,26} les formules de Luz conduisent à un meilleur accord qualitatif que celles de Barfield pour les protons qui n'ont pas un fort couplage positif. Cependant, aucun des deux calculs ne rend compte du grand couplage positif observé pour les hydrogènes H_6-H_7 anti. On peut attribuer ceci au fait que le formalisme de Barfield ou de Luz ne tient compte que des formules de résonance a, b, c et pas du type d qui schématise un mécanisme "d'homohyperconjugaison" (Fig 4).²⁷ L'introduction d'un terme relatif à cette formule (d) dans les formules de Luz permettrait d'obtenir une meilleure valeur de l'écart hyperfin

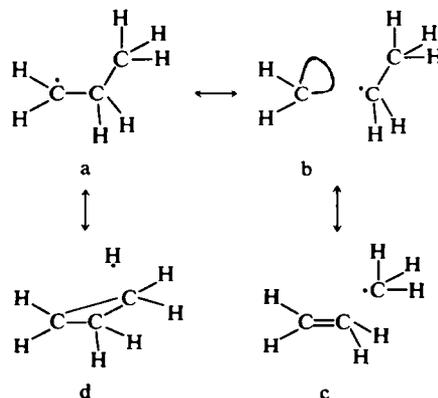


Fig 4.

des protons H_6 et H_7 anti à condition d'ajouter une contribution positive.

D'un point de vue stéréochimique, on retrouve pour ces protons la disposition en W^{28} de la "direction" de l'électron non apparié et des 3 liaisons reliant l'atome d'hydrogène fortement couplé au centre radicalaire. Il est vraisemblable que c'est dans cette conformation que la contribution d au couplage électron noyau est la plus forte.

Ici encore^{13, 25, 26} l'interprétation des écarts hyperfins à l'aide des formules de valence a, b, c, d, (ou selon Luz²³ modifié pour tenir compte des variations angulaires^{10, 13, 25} et de l'homohyperconjugaison²⁷) est suffisante pour rendre compte des résultats expérimentaux. Cette description nous paraît préférable à celle de délocalisation de spin ou des électrons.²⁹

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey et A. Rousseau, *Bull. Soc. chim. Fr.* 4479 (1967)
- ²C. Trapp, C. A. Tyson et G. Giacometti, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1394 (1968)
- ³R. W. Fessenden et R. H. Shuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963)
- ⁴G. A. Russell et R. G. Keske, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4458 (1970)
- ⁵G. A. Russell et K. Y. Chang, *Ibid.* **87**, 4381 (1965)
- ⁶G. A. Russell, P. R. Whittle et J. McDonnell, *Ibid.* **89**, 5515 (1967)
- ⁷G. A. Russell et G. W. Holland, *Ibid.* **91**, 3968 (1969)
- ⁸P. J. Krusic, J. R. Nelson et J. K. Kochi, *Ibid.* **91**, 4566 (1969)
- ⁹J. Gloux, M. Guglielmi et H. Lemaire, *Mol. Phys.* **17**, 425 (1969)
- ¹⁰J. Gloux, M. Guglielmi et H. Lemaire, *Ibid.* **19**, 833 (1970)
- ¹¹H. Lemaire, A. Rassat et P. Rey, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 573 (1968)
- ¹²L. Bonazzola et R. Marx, *Mol. Phys.* **19**, 405 (1970)
- ¹³A. Ronzaud et A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5041 (1971)
- ¹⁴A. Rassat et P. Rey, *Chem. Comm.* 1161 (1971)
- ¹⁵A. Rassat et P. Rey, *Tetrahedron* **28**, 735 (1972)
- ¹⁶T. H. Brown, D. H. Anderson et H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **33**, 720 (1960)
- ¹⁷D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips et R. E. Benson, *Ibid.* **37**, 347 (1962)
- ¹⁸K. H. Hausser, H. Brunner et J. C. Jochims, *Mol. Phys.* **10**, 253 (1966)
- ¹⁹R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.* **45**, 1922 (1966); *Idem*, *Ibid.* **46**, 4260 (1967). Signalons cependant, que les attributions expérimentales de cette publication sont erronées et à corriger selon Ref 20
- ²⁰R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey et A. Rousseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4479 (1967)
- ²¹R. W. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2711 (1968)
- ²²G. A. Russell, E. R. Talaty et R. H. Horrocks, *J. Org. Chem.* **32**, 353 (1967)
- ²³Z. Luz, *J. Chem. Phys.* **48**, 4186 (1968)
- ²⁴M. Barfield, *J. Phys. Chem.* **74**, 621 (1970)
- ²⁵R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat et J. J. Dunand, *Bull. Soc. chim. Fr.* 4220 (1970)
- ²⁶P. Michon et A. Rassat, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3561 (1971)
- ²⁷G. A. Russell, G. Holland, K. Y. Chang et L. H. Zalkow, *Tetrahedron Letters* 1955 (1967)
- ²⁸G. A. Russell dans "Radical ions", ed. E. T. Kaiser et L. Kevaw, Interscience, New York, 1968; aussi en RMN: A. Rassat, C. W. Jefford, J. M. Lehn et B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 233 (1964); J. Meinwald et A. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2769 (1961); S. Ster, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969)
- ²⁹D. J. Kosman, *Tetrahedron Letters* 3317 (1972)