

## NITROXYDES—88

### ETUDE DE LA CONFORMATION PAR R.P.E. D'UN BIRADICAL

J. MICHON<sup>a</sup> et A. RASSAT<sup>b\*</sup>

Laboratoire de Chimie Organique Physique (Equipe de Recherche Associée, No. 20 au Centre National de la Recherche Scientifique), Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 11 August 1978)

**Abstract**—Dispiro(2,2,6,6-tetramethyl piperidine 1-oxyl)-4,4'-(oxazolidine 3'-oxyl)-2',1'-cyclohexane] has been studied by ESR and NMR. Detailed analysis of the ESR spectrum of the frozen solution shows that the C-N bond of oxazolidine ring is equatorial relative to the chair piperidine ring. Landé (g), dipolar (D) and hyperfine (A) tensors have been determined. Proton hyperfine splittings of cyclohexane ring have been measured by NMR at room temperature, with the results consistent with the C-N bond of oxazolidine ring being in equatorial position relative to the chair cyclohexane ring.

Sur les spectres de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) d'un biradical en solution gelée, il est possible d'obtenir la valeur de l'interaction dipolaire D si celle-ci est supérieure à 50 Gauss.<sup>1-11</sup>

Dans cet article, nous nous proposons de déterminer la conformation d'un biradical par l'analyse de la structure hyperfine de son spectre de RPE en solution gelée.

#### RESULTATS

Le biradical 2 a été étudié par résonance paramagnétique électronique à l'aide d'un appareil Varian E 12 ( $\nu_0 = 9.5$  GHz ou 35 GHz) et par résonance magnétique nucléaire à l'aide d'un Cameca 250 MHz.

Le biradical 2 a été préparé à partir du marqueur de spin biradicalaire 1<sup>6,12</sup> et de la cyclohexanone.  $F = 101^\circ$ ; UV (MeOH)  $\lambda_{\max} = 235$  nm ( $\epsilon = 3648$ );  $\lambda_{\max} = 420$  nm ( $\epsilon = 15.4$ ). Le composé 2 a été caractérisé par sa formule moléculaire et a donné des résultats microanalytiques à moins de  $\pm 0.3\%$  de la théorie pour les éléments indiqués C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C, H, O, N).

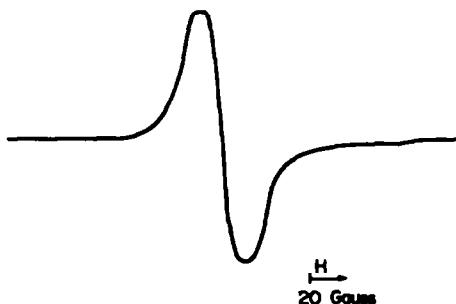
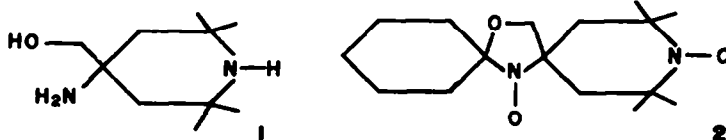


Fig. 1. Spectre de RPE du biradical 2 ( $10^{-3}$  M) dans l'éthanol à 20°.

RPE et les 5 raies attendues se recouvrent pour donner la raie unique observée. Nous avons montré que la largeur de cette raie du spectre de RPE permet de mesurer le temps de corrélation rotationnel du mouvement du biradical dans le solvant considéré.<sup>9</sup>



#### RPE

En solution diluée (M/1000) dans le benzène, l'alcool éthylique, l'éther éthylique, à 20°, le biradical 2 présente un spectre à une raie unique de largeur environ 30 Gauss (Fig. 1). Dans le cas d'un biradical à échange fort ( $|J| \gg |a_N|$ ), le spectre de RPE se compose de 5 raies séparées par  $a_N/2$  dont les intensités relatives sont dans le rapport 1/2/3/2/1<sup>3</sup>. L'interaction dipolaire entre les électrons non appariés provoque un élargissement des raies du spectre

#### RPE en solution gelée

(1) *Transitions*  $\Delta M_S = \pm 1$ . Le spectre de RPE du biradical 2 en solution diluée (M/1000) dans l'alcool éthylique à -150° est caractéristique de l'interaction dipolaire électron-électron (Figs. 2 et 3). De la position des raies de transitions  $|\Delta M_S| = 1$ , on calcule les paramètres dipolaires.<sup>1-4</sup> On trouve pour le spectre observé à 3340 Gauss ( $\nu_0 = 9400$  MHz),  $2D = 450 \pm 2$  Gauss,  $E \approx 7.5$  Gauss (Fig. 2) et pour le spectre observé à 12,200 Gauss ( $\nu_0 = 35000$  MHz),  $2D = 448 \pm 2$  Gauss,  $E = 9.6$  Gauss (Fig. 3). Dans l'approximation du dipole ponctuel,<sup>13</sup> l'interaction dipolaire D peut être reliée à la distance interélectronique R par:

<sup>a</sup>Member of the Centre National de la Recherche Scientifique.

<sup>b</sup>Member of the Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

$D = 27810/R^3$  où  $D$  est en Gauss,  $R$  en angström, d'où:  $R = 4.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . On observe sur les spectres de RPE du biradical en solution gelée un deuxième spectre que nous interprétons comme dû à une deuxième interaction dipolaire avec  $2D' = 500 \pm 5$  Gauss ( $R' = 4.81 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ) et que nous attribuons à un isomère conformationnel:<sup>5</sup> en effet, l'intensité de cette transition varie en sens inverse de celle d'écart  $2D = 450$  Gauss en fonction de la température. Dans l'alcool éthylique à  $-150^\circ$ , la comparaison de l'intensité des transitions d'écart  $2D$ , permet de conclure que l'isomère minoritaire ( $R' = 4.81 \text{ \AA}$ ) est 9 fois moins abondant que l'isomère majoritaire.

Sur modèles moléculaires, nous avons mesuré les distances  $R$  pour diverses conformations du biradical 2 (Schéma 1, Fig. 4). L'analyse du spectre de RPE ne donne des renseignements que sur la position relative des deux azotes. Dans le spectre de résonance magnétique nucléaire du biradical en solution dans le chlorure de méthylène deutérié en présence de tétraméthylsilane pris comme référence interne, on observe des pics à  $+4460$  cps,  $+4950$  cps,  $-1735$  cps et  $-8000$  cps. Ils sont attribuables respectivement aux protons du cycle cyclohexanique: aux protons équatoriaux en (2.6), aux protons axiaux en (2.6), aux protons axiaux en (3.5) et aux protons équatoriaux en (3.5). Par comparaison avec les résultats obtenus sur des radicaux oxazolidiniques diversement substitués,<sup>11,14,15</sup> on déduit que l'azote est

en position équatoriale par rapport au cyclohexyle de conformation chaise.

La comparaison des distances sur modèles moléculaires et des distances expérimentales ( $R = 4.98 \text{ \AA}$  et  $4.81 \text{ \AA}$ ) ne permet pas de choisir entre les conformations I, II et III du biradical (Schéma 1). La structure hyperfine des spectres en solution gelée permet de lever cette ambiguïté.

(2) *Structure hyperfine.* Le spectre d'un biradical en solution gelée est obtenu comme la superposition des spectres dans toutes les orientations possibles; la structure fine se manifeste lorsque le champ magnétique  $H$  est parallèle aux axes principaux du tenseur dipolaire  $D$ .<sup>2,8,10,11</sup>

Expérimentalement, on trouve (Figs. 2 et 3), les spectres suivants selon les axes principaux du tenseur dipolaire: 2 raies larges d'écart  $2D = 450 \pm 2$  Gauss, 2 raies comportant une structure à 3 raies d'intensités égales et d'écart 15 Gauss correspondant à  $D + 3E = 245 \pm 2$  Gauss et 2 raies comportant une structure à 3 raies d'intensités égales et d'écart 15 Gauss correspondant à  $D - 3E = 200 \pm 2$  Gauss. On s'assure de la séparation des deux types de structure par comparaison des spectres à 9400 MHz (Fig. 2) et 35000 MHz (Fig. 3).

La structure hyperfine ainsi obtenue dépend de l'orientation relative des deux groupements nitroxydes par rapport aux axes du tenseur dipolaire.

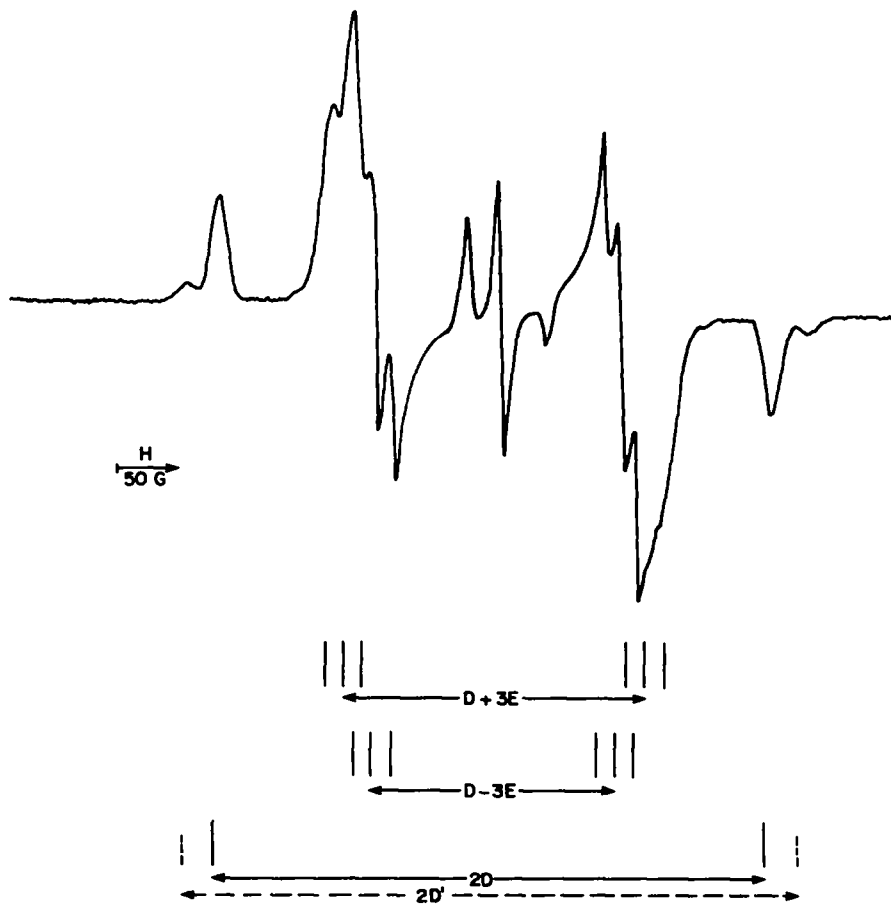


Fig. 2. Spectre de RPE du biradical 2 ( $10^{-3}$  M) dans l'éthanol à  $-150^\circ$  ( $\nu_0 = 9400$  MHz).

Pour une conformation donnée du biradical, il est possible de déterminer les axes du tenseur dipolaire et de calculer les valeurs théoriques attendues pour la structure hyperfine due à l'interaction noyau d'azote-électron suivant chaque axe de ce tenseur.

L'Hamiltonien dipolaire

$$\mathcal{H}_D = g_n^2 \beta_n^2 \sum_{\{S\}} \left[ \frac{S_x S_x}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(r_x S_x)(r_y S_y)}{r_{ij}^5} \right]$$

peut s'écrire sous la forme matricielle:<sup>16</sup>

$$\mathcal{H}_D = g_n^2 \beta_n^2 \sum_{\{S\}} \frac{\rho_{ij}^0}{r_{ij}^3} |S_x S_y S_z|$$

$$\times \begin{vmatrix} 1 - \frac{3x^2}{r_{ij}^2} - \frac{3xy}{r_{ij}^2} - \frac{3xz}{r_{ij}^2} \\ -\frac{3yx}{r_{ij}^2} 1 - \frac{3y^2}{r_{ij}^2} - \frac{3yz}{r_{ij}^2} \\ -\frac{3zx}{r_{ij}^2} - \frac{3zy}{r_{ij}^2} 1 - \frac{3z^2}{r_{ij}^2} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{vmatrix}$$

dans laquelle  $x, y, z$ , représentent les composantes du vecteur  $r_{ij}$  dans un système d'axes quelconques. Pour

placer les axes du tenseur dipolaire, on utilisera un modèle de fractions d'électrons localisés<sup>10,17,18</sup> en plaçant 0.3 électron sur l'atome d'azote et 0.7 électron sur l'atome d'oxygène (valeur calculée pour  $H_2NO^{19}$ ).

On obtient ainsi la matrice d'interaction dipolaire comme somme de quatre matrices d'interactions entre les fractions d'électrons localisés. Sa diagonalisation donne les axes principaux  $X, Y, Z$  du tenseur dipolaire.

L'analyse de l'Hamiltonien de spin du système biradicalaire permet de prévoir, suivant chaque axe  $X, Y, Z$  du tenseur dipolaire, une structure à neuf raies d'intensités égales dont les positions vont dépendre des valeurs des composantes du tenseur d'interaction noyau d'azote-électron  $\tilde{A}$  de chaque monoradical dans le système d'axes  $X, Y, Z$ .<sup>18</sup> Les positions de ces raies sont approximativement:

$$\text{suivant } X \quad 0; \pm \frac{A_{1x} - A_{2x}}{2}; \pm \frac{A_{2x}}{2}; \pm \frac{A_{1x}}{2}; \pm \frac{A_{1x} + A_{2x}}{2}$$

$$\text{suivant } Y \quad 0; \pm \frac{A_{1y} - A_{2y}}{2}; \pm \frac{A_{2y}}{2}; \pm \frac{A_{1y}}{2}; \pm \frac{A_{1y} + A_{2y}}{2}$$

$$\text{suivant } Z \quad 0; \pm \frac{A_{1z} - A_{2z}}{2}; \pm \frac{A_{2z}}{2}; \pm \frac{A_{1z}}{2}; \pm \frac{A_{1z} + A_{2z}}{2}$$

Pour un monoradical, les composantes diagonales de la matrice d'interaction noyau d'azote-électron sont environ

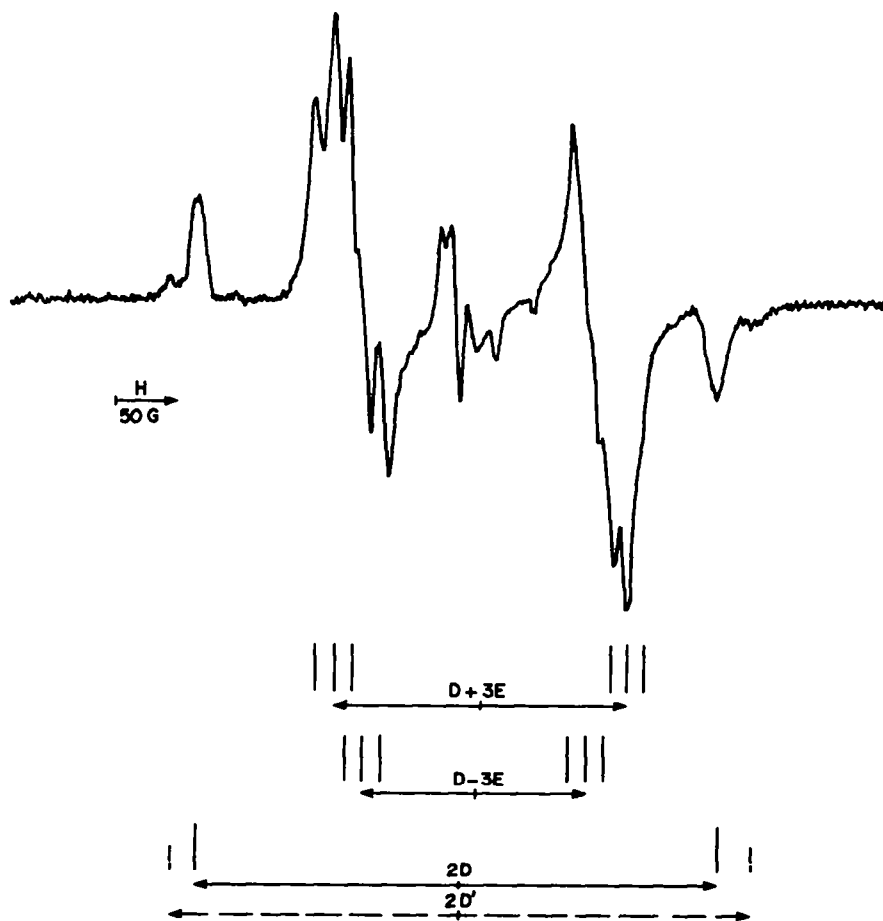


Fig. 3. Spectre de RPE du biradical 2 ( $10^{-3}$  M) dans l'éthanol à  $-150^\circ$  ( $\nu_0 = 35000$  MHz).

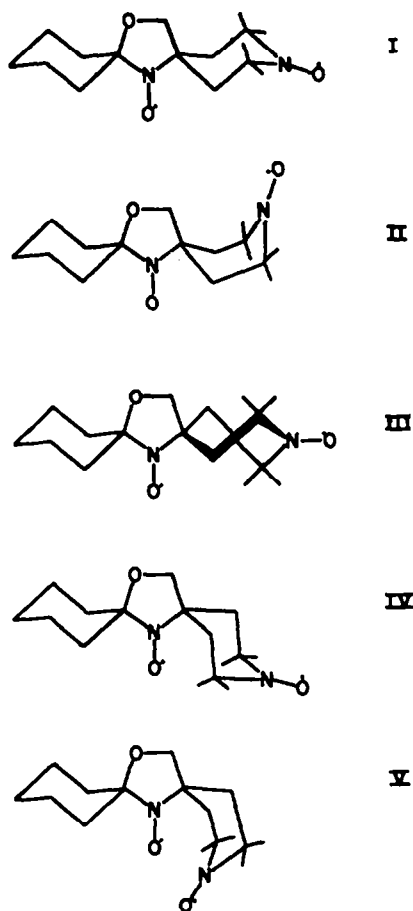
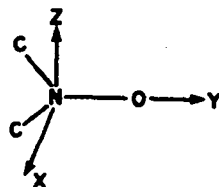


Schéma 1. Conformations possibles du biradical 2.

$A_{xx} = 6$  Gauss,  $A_{yy} = 6$  Gauss et  $A_{zz} = 32$  Gauss dans le système d'axes propres du radical.<sup>20-22</sup> On en déduit les composantes de  $\tilde{A}$  selon les axes X, Y, Z du tenseur dipolaire.<sup>23,24</sup>



Nous avons effectué ces calculs pour les conformations I, II et III du biradical 2. Dans les trois conformations, le système formé par les quatre fractions d'électron possède un plan de symétrie. L'axe Z est celui qui passe par le milieu des deux liaisons nitroxydes N-O. L'axe X est l'axe perpendiculaire à l'axe Z dans le plan de symétrie. L'axe Y est perpendiculaire au plan de symétrie. On attend donc pour la conformation I (Tableau 1): suivant l'axe Z (correspondant aux transitions d'écart 2D) une raie large; suivant l'axe Y (correspondant aux transitions d'écart  $D \pm 3E$ ), une structure

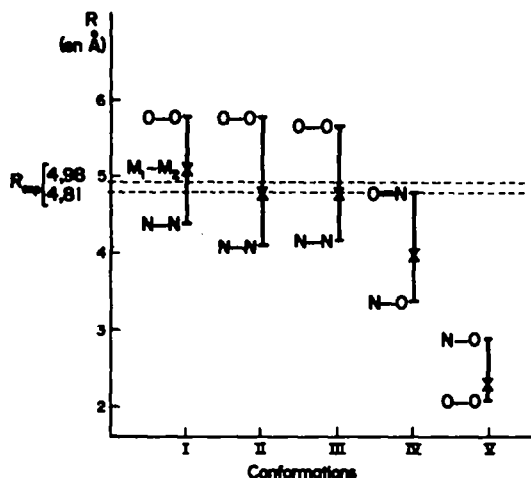
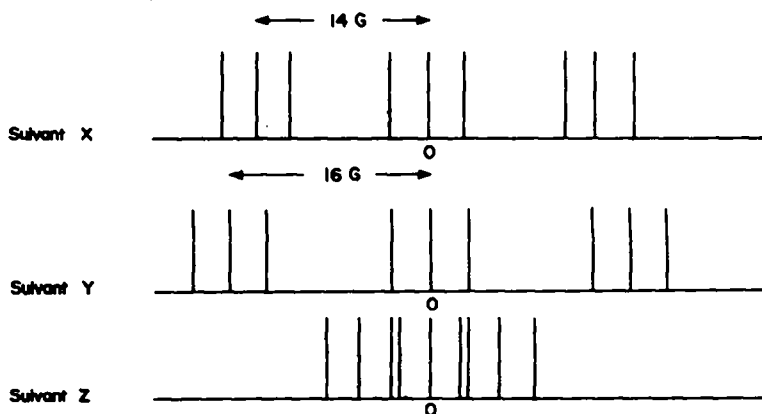


Fig. 4. Variation des distances R pour diverses conformation du biradical 2. Nous avons représenté, pour chaque conformation, l'intervalle des distances mesurées: entre les deux atomes d'azote N-N, entre les deux atomes d'oxygène O-O, entre un atome d'azote et un atome d'oxygène O-N, N-O, et entre le milieu des deux liaisons nitroxydes  $M_1M_2$ .

Tableau 1. Structure hyperfine calculée des raies du spectre de RPE du biradical 2 dans la conformation I

Structure en G	0	$\pm \frac{A_1 - A_2}{2}$	$\pm \frac{A_1}{2}$	$\pm \frac{A_2}{2}$	$\pm \frac{A_1 + A_2}{2}$
X	0	10,7	3	13,7	16,7
Y	0	13	16	3	19
Z	0	2,3	3	5,3	8,3



à 3 raies d'écart moyen 16 Gauss; suivant l'axe X (correspondant aux transitions d'écart  $D \pm 3E$ ), une structure à 3 raies d'écart moyen 14 Gauss. On attend pour la conformation II (Tableau 2): suivant l'axe Z, une raie large; suivant l'axe Y une structure à 3 raies d'écart moyen 16 Gauss; suivant l'axe X, une raie large. et pour la conformation III (Tableau 3): suivant l'axe Z, une raie large; suivant l'axe Y, une structure complexe à 9 ou 7 raies d'écart moyen 6 Gauss; suivant l'axe X, une structure à 3 raies d'écart moyen 12 Gauss.

Seules les valeurs calculées correspondant au biradical 2 dans la conformation I sont en bon accord avec la structure hyperfine expérimentale. On en conclut que le biradical étudié ( $R_{\text{oxp}} = 4.98 \text{ \AA}$ ) se trouve dans la conformation I: l'azote du cycle oxazolidinique en position équatoriale par rapport au cycle pipéridinique en forme chaise (Schéma 2). L'isomère minoritaire ( $R'_{\text{oxp}} = 4.81 \text{ \AA}$ ) décelable sur le spectre de RPE peut correspondre au biradical dans la conformation II ou III.

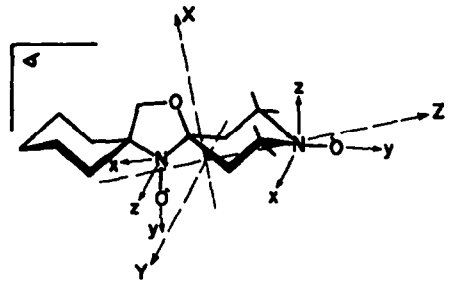


Schéma 2. Conformation du biradical 2.

On peut confirmer ces résultats par l'analyse des composantes du tenseur  $\mathbf{g}$ , pour le biradical dans une conformation donnée.

A partir des valeurs du facteur  $g$  pour des monoradicaux (à 0.0002 près  $g_x = 2.0058$ ,  $g_y = 2.0088$ ,  $g_z = 2.0022$  pour un nitroxyde oxazolidinique<sup>25</sup> et  $g_x = 2.0064$ ,  $g_y =$

Tableau 2. Structure hyperfine calculée des raies du spectre de RPE du biradical 2 dans la conformation II

Structure en G	0	$\pm \frac{A_1 - A_2}{2}$	$\pm \frac{A_1}{2}$	$\pm \frac{A_2}{2}$	$\pm \frac{A_1 + A_2}{2}$
X	0	6,5	9,5	3	12,5
Y	0	13	3	16	19
Z	0	6,5	9,5	3	12,5

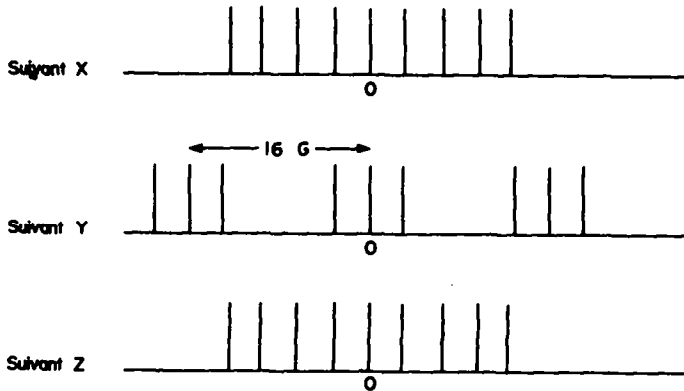


Tableau 3. Structure hyperfine calculée des raies du spectre de RPE du biradical 2 dans la conformation III

Structure en G	0	$\pm \frac{A_1 - A_2}{2}$	$\pm \frac{A_1}{2}$	$\pm \frac{A_2}{2}$	$\pm \frac{A_1 + A_2}{2}$
X	0	8,7	3	11,7	14,7
Y	0	9,75	16	6,25	22,25
Z	0	1,05	3	4,05	7,05

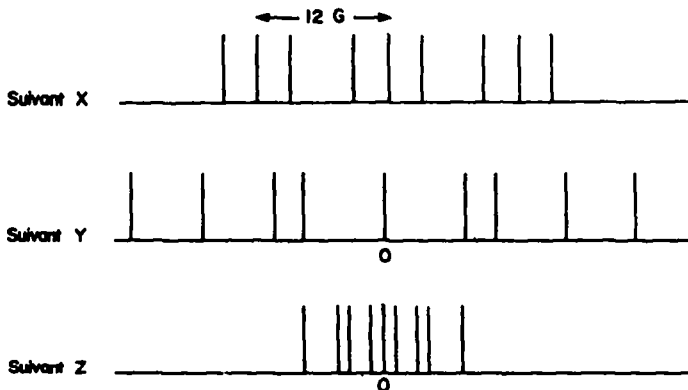


Tableau 4. Valeurs théoriques et expérimentales du facteur de Landé pour les conformations I, II et III. Les erreurs sur les valeurs calculées et expérimentales sont de 0.0002

	Valeurs théoriques de g			Valeurs expérimentales pour le biradical <u>2</u>
	conformation I	conformation II	conformation III	
$g_x$	2,0061	2,0067	2,0072	2,0059
$g_y$	2,0043	2,0043	2,0029	2,0053 2,0048 (a)
$g_z$	2,0073	2,0067	2,0076	2,0073

(a) la détermination de cette composante est imprécise, car elle est obtenue sur le spectre expérimental à partir des deux autres composantes du facteur g.

2.0095,  $g_x = 2.0027$  pour un nitroxyde pipéridinique,<sup>22</sup> on calcule les valeurs de g pour le biradical 2 dans les conformations I, II et III (Tableau 4). Les valeurs expérimentales obtenues sont en accord avec celles du biradical de conformation I.

(3) Transition  $\Delta M_s = 2$ . En solution diluée (M/1000) dans l'alcool n-butylique à  $-150^\circ$ , on observe la transition  $\Delta M_s = 2^{26}$  pour une valeur du champ de 1670 Gauss (Fig. 5).

Une analyse détaillée de la structure hyperfine de cette transition a déjà été faite.<sup>27</sup>

L'intensité I de cette transition est fonction de la température T par la relation.<sup>28</sup>

$$I = \frac{C}{T} \times \frac{1}{3 + e^{J/T}}$$

où C est une constante dépendant des conditions expérimentales et J l'énergie d'échange, séparation entre l'état singulet et l'état triplet les plus bas de la molécule.<sup>29</sup> La mesure de I fournit ainsi J.

Pour le biradical 2, dans la gamme de température 123 K < T < 173 K dans l'alcool n-butylique, on trouve  $J = -170 \pm 20$  K: la séparation singulet triplet est  $|J| = 0.3$  kcal/mole =  $110 \text{ cm}^{-1} = 3 \times 10^6$  MHz. Le biradical 2 possède un état triplet fondamental, en accord avec des valeurs attendues pour des groupements NO perpendiculaires.<sup>30, voir aussi 31</sup>

#### CONCLUSION

La RPE et la RMN permettent d'obtenir la structure du biradical 2. L'analyse du spectre de RPE en solution gelée montre que le biradical 2 a une conformation dans

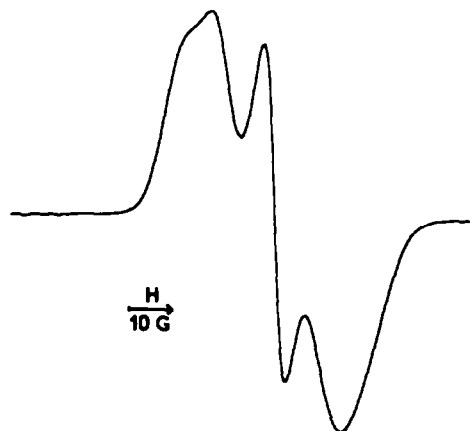


Fig. 5. Spectre RPE pour la transition  $\Delta M_s = 2$  du biradical 2 ( $10^{-3}$  M) dans n-butanol à  $-150^\circ$ .

laquelle l'azote du cycle oxazolidinique est en position équatoriale par rapport au cycle pipéridinique, lui-même en forme chaise. Même si la mesure de l'interaction dipolaire, donc de la distance interélectronique, ne permet pas de choisir une conformation, l'analyse de la structure hyperfine et du facteur de Landé g, lève alors cette ambiguïté. La conformation du cycle cyclohexanique et sa position par rapport au cycle oxazolidinique sont obtenues par RMN.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>C. A. Hutchison et B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.* **34**, 908 (1961).
- <sup>2</sup>E. Wasserman, L. C. Snyder et W. A. Yager, *Ibid.* **41**, 1763 (1964).
- <sup>3</sup>H. Lemaire, Thèse, Grenoble (1966); Rapport CEA No. R 3119.
- <sup>4</sup>C. Thomson, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **22**, 45 (1968).
- <sup>5</sup>A. Calder, A. R. Forrester et G. R. Luckhurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3724 (1969).
- <sup>6</sup>J. F. W. Keana et R. J. Dinerstein, *Ibid.* **93**, 2808 (1971).
- <sup>7</sup>A. R. Forrester et R. Ramasseul, *J. Chem. Soc. B*, 1645 (1971).
- <sup>8</sup>A. Rassat et H. U. Sieveking, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 303 (1972).
- <sup>9</sup>J. Michon et A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 335 (1974).
- <sup>10</sup>R. M. Dupeyre, A. Rassat et J. Ronzaud, *Ibid.* **96**, 6559 (1974).
- <sup>11</sup>P. Michon et A. Rassat, *Ibid.* **97**, 696 (1975).
- <sup>12</sup>J. Michon et A. Rassat, Brevet français EN 711 5999 (1971).
- <sup>13</sup>N. Hirota et S. I. Weissman, *Mol. Phys.* **5**, 537 (1962); *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2538 (1964).
- <sup>14</sup>P. Michon et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3561 (1971).
- <sup>15</sup>P. Michon et A. Rassat, *J. Org. Chem.* **39**, 2121 (1974).
- <sup>16</sup>A. Carrington et A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, p. 116. Harper & Row, New York (1967).
- <sup>17</sup>F. Ferrieu et M. Nechtschein, *Chem. Phys. Letters* **11**, 46 (1971).
- <sup>18</sup>P. Michon, Thèse Grenoble (1976).
- <sup>19</sup>Y. Ellinger, R. Subra, A. Rassat, J. Douady et G. Berthier, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 476 (1975).
- <sup>20</sup>O. H. Griffith, D. W. Cornell et H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **43**, 2909 (1965).
- <sup>21</sup>J. Seelig, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3881 (1970).
- <sup>22</sup>D. Bordeaux, J. Lajzerowicz-Bonneteau, R. Briere, H. Lemaire et A. Rassat, *Org. Magn. Resonance* **5**, 47 (1973).
- <sup>23</sup>L. J. Libertini et O. H. Griffith, *J. Chem. Phys.* **53**, 1359 (1970).
- <sup>24</sup>Z. Ciecierska-Tworek, S. Pong Van et O. H. Griffith, *J. Mol. Structure* **16**, 139 (1973).
- <sup>25</sup>T. B. Marriott, G. B. Birrell et O. H. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 627 (1975).
- <sup>26</sup>J. H. van der Waals et M. S. de Groot, *Mol. Phys.* **2**, 333 (1959).
- <sup>27</sup>J. Ph. Grivet, *Mol. Phys.* **9**, 389 (1970).
- <sup>28</sup>B. Bleaney et D. K. Bowers, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **214**, 451 (1952).
- <sup>29</sup>P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 80 (1962).
- <sup>30</sup>V. B. Strukov, S. Ya Umansky et A. V. Zvorikina, *Chem. Phys. Letters* **18**, 240 (1973).
- <sup>31</sup>J. N. Murrell et J. J. C. Teixeira-Dias, *Mol. Phys.* **19**, 521 (1970).