

Étude de la barrière de rotation autour de la liaison N—N dans les dérivés benzylés d'hydrazines oximes

S. DESHERCES, ^bJ. L. ROUBATY*

*"Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote,
31400 Toulouse*

^bL. A. 199 C.N.R.S., 69626 Villeurbanne

Manuscrit reçu le 12 septembre 1975

Accepté le 24 février 1976

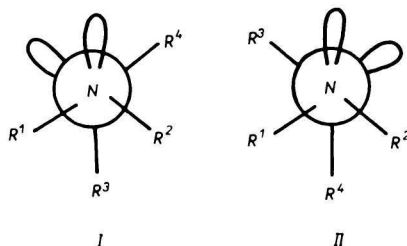
La méthode de Gutowsky, Slichter et Mac Call est appliquée à la détermination de l'enthalpie libre d'activation relative à la rotation autour de la liaison N—N dans le cas du dibenzyl-1,4-phényl-3-diméthyl-5,5-oxo-1-triaza-2,4,5-pentène-2.

The method of Gutowsky, Slichter and Mac Call was applied to the determination of free activation enthalpy related to the rotation around the N—N bond in 1,4-dibenzyl-3-phenyl-5,5-dimethyl-1-oxo-2,4,5-triaza-2-pentene.

Метод Гутовского, Шлихтера и Мак Калла применился для определения свободной энтальпии активации относящейся к вращению вокруг связи N—N в 1,4-добензил-3-фенил-5,5-диметил-1-оксо-2,4,5-триаза-2-пентене.

L'empêchement à la libre rotation se produit lorsque deux atomes porteurs de doublets libres sont unis par une liaison σ , ce qui est le cas de N—N et peut être accompagné du phénomène de l'inversion [1, 2].

Pour le passage de (I) à (II)



* Adresse actuelle : Centre Universitaire, B.P. 119 Tlemcen, Algérie.

l'enthalpie libre d'activation est donnée par $\Delta G^* = 4,57 T (10,32 + \log T/k)$ avec $k_c = (\pi/\sqrt{2}) \Delta\nu$ à la température de coalescence [3].

On peut atteindre la valeur $(k)_T$ par la détermination de $(\tau)_T$ au moyen de la relation $(k)_T = (\tau)_T^{-1}$ en admettant que le phénomène précédent peut être représenté par un modèle cinétique d'ordre un. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de *Gutowsky, Slichter et Mac Call* [4]. Nous estimons, en première approximation, que dans le système N—(CH₃)₂ du dibenzyl-1,4-phényl-3-diméthyl-5,5-oxo-1-triaza-2,4,5-pentène-2 il y a échange entre deux sites également peuplés et sans couplage.

Partie expérimentale

Le phényl-3 et le *n*-propyl-3-diméthyl-5,5-oxo-1-triaza-2,4,5-pentène-2 ont été obtenus par action de la diméthylhydrazine sur la chlorobenzaldoxime en solution étherée.

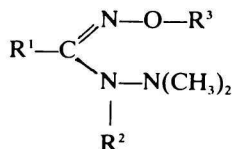
La benzoylation de ces composés a été effectuée d'une manière classique, dans l'ammoniac liquide.

L'étude par RMP à température variable a été effectuée à 100 MHz à l'aide d'un spectromètre VARIAN HA 100.

Nous avons utilisé comme solvant le dichlorofluorométhane (Fréon 21).

Détermination de l'enthalpie libre d'activation ΔG^* relative à la rotation autour de la liaison N—N

Dans le cas d'une rotation restreinte autour de la liaison N—N, les deux groupements méthyles de *III*



doivent paraître inéquivalents, toutes les positions n'étant pas identiques si on considère les substituants portés par l'autre atome d'azote.

A la température ordinaire le spectre de RMP du composé *III* ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), en solution dans le dichlorofluorométhane montre une seule raie pour les protons des groupements méthyles. Cette raie est dédoublée lorsque la température de la solution est abaissée jusqu'à 213 K.

La détermination de τ nécessite la connaissance du temps de relaxation spin-spin T_2 mesuré dans les conditions d'échange rapide [5]. Le calcul de T_2 a été effectué à partir de la largeur des raies, loin de la coalescence, à la température ordinaire où l'échange est très rapide ($\tau \neq 0$), en utilisant la relation $T_2 = (\pi \Delta\nu \cdot 1/2)^{-1}$.

On peut admettre en effet que, dans de bonnes conditions d'homogénéité du champ magnétique, la largeur des raies est essentiellement fonction de T_2 . De plus, la très faible variation de T_2 avec la température n'affecte pratiquement pas la largeur des raies.

On a déterminé $\Delta\nu \cdot 1/2 = 283,6$ Hz s, utilisée pour l'emploi des abaques de Gutowsky et Holm (donnant τ pour diverses valeurs de $2\pi T_2 \Delta\nu_{AB}$) [4].

Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les données nécessaires au tracé de la droite d'Eyring qui permet de déterminer $\Delta G^* = (40 \pm 1) \cdot 10^3$ J mol⁻¹.

Tableau 1

Les valeurs nécessaires pour le tracé de la droite d'Eyring

T, K	$\Delta\nu_{AB}$, Hz	$k = \tau^{-1}$, s ⁻¹	log k/T
163±2	93,8		
173±2	93,8		
189±2	89,8	54,7	-0,540
198±2	81,6	84,6	-0,365
202±2	65,3	171,5	-0,072
T, K	$\Delta\nu \cdot 1/2$, Hz	$k = \tau^{-1}$, s ⁻¹	log k/T
210±2	41,7	453,3	0,332
215±2	14,45	1492	0,842

Discussion des résultats

La valeur obtenue pour ΔG^* est plus petite que celles mesurées dans le cas des tétraalkylhydrazines par exemple, qui sont comprises entre $44,7 \cdot 10^3$ J mol⁻¹ pour la *N*-dibenzyl-*N'*-diéthylhydrazine et $98,2 \cdot 10^3$ J mol⁻¹ pour la *N*-diisopropyl-*N'*-dibenzoylhydrazine, les températures de coalescence variant de 220 à 390 K [1].

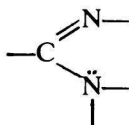
Dans une série de *N,N'*-diacylhydrazines, les valeurs de ΔG^* vont de $55,2 \cdot 10^3$ à $96,2 \cdot 10^3$ J mol⁻¹ [6].

Nous avons essayé de connaître l'influence du substituant R¹ en tentant de mesurer ΔG^* pour R¹ = *n*-C₃H₇. Malheureusement nous n'avons pas pu, même en descendant vers 140 K ralentir suffisamment l'échange pour observer la coalescence. On remarque seulement un élargissement du signal. Mais on peut se demander si, dans cette zone de température le phénomène ne serait pas plutôt dû à l'inversion de l'azote portant les deux méthyles. On peut donc seulement dire que la rotation autour de la liaison N—N est beaucoup plus facile quand on prend R¹ = *n*-C₃H₇.

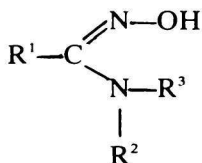
Ajoutons que dès 173 K, les signaux N—CH₃ dédoublés s'élargissent signe d'un ralentissement de la vitesse d'inversion de l'azote.

Dans les deux cas, la faible valeur de ΔG^* , comparativement aux données de la

littérature, pourrait être dûe à la délocalisation du doublet de l'azote, lié au carbone trigonal, vers le système

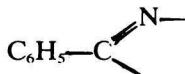


Dans le cas où $R^1 = C_6H_5$, le groupement phényle se place probablement dans le plan du carbone trigonal. Cette délocalisation est observée, bien que limitée, dans les amidoximes *N*-substituées



En effet le signal correspondant aux protons des groupements méthyles ($R^2 = R^3 = CH_3$) n'est pas dédoublé jusqu'à 173 K.

Mais nous pensons que d'autre part, la délocalisation du doublet de l'azote est fonction de facteurs stériques. Dans le cas où $R^1 = C_6H_5$, le substituant 4-benzyle s'éloigne au maximum du plan déterminé par le motif



Aussi le doublet de l'azote ne se place pas perpendiculairement à ce plan, ce qui gêne la délocalisation.

Dans le cas où $R^1 = n-C_3H_7$, l'encombrement est moins important et le substituant 4-benzyle peut prendre toutes les positions dans l'espace par rapport à ce plan. Cela permet donc à l'azote de disposer son orbitale possédant le doublet libre de façon à assurer une bonne délocalisation.

Bibliographie

1. Fletcher, J. et Sutherland, I., *Chem. Commun.* **13**, 706 (1969).
2. Binsch, G., *Topics in Stereochemistry*, Vol. 3. Interscience, New York, 1968.
3. Frost, A. et Pearson, R., *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
4. Gutowsky, H., Slichter, C. et Mac Call, D., *J. Chem. Phys.* **21**, 279 (1953).
5. Gutowsky, H. et Holm, C., *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
6. Bishop, G., Proce, B. et Sutherland, I., *Chem. Commun.* **14**, 673 (1967).