

Journal of Organometallic Chemistry, 124 (1977) 175–180
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE PAR RMN ^1H ET ^{13}C , DE LA STEREOCHIMIE DE [3] FERROCENOPHANOLS α,γ -DISUBSTITUES ET DE L'ISOMERISATION CONFORMATIONNELLE DES CATIONS FORMES AU COURS DE SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES

MARYVONNE L. MARTIN *, FRANÇOISE MABON,

Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A., C.N.R.S. 315, 38, boulevard Michelet, 44037 Nantes Cedex (France)

BERNARD GAUTHERON et PIERRE DODEY

Laboratoire de Polarographie Organique, L.A. 33 associé au C.N.R.S., 6, boulevard Gabriel 21000 Dijon (France)

(Reçu le 28 juin 1976)

Summary

The analysis of the ^1H and ^{13}C spectra combined with INDOR experiments has allowed the identification of the predominant conformations of α,γ -disubstituted [3] ferrocenophanols. In trifluoroacetic acid the hydroxylic group leaves the molecule from the less hindered side and the corresponding cation is obtained. The cation I' resulting from the *syn* alcohol is thermodynamically unstable and is transformed slowly into its stable conformational isomer I". The stereochemistry of the cations was identified through analysis of the bridge group spectra and kinetics were quantitatively studied.

Résumé

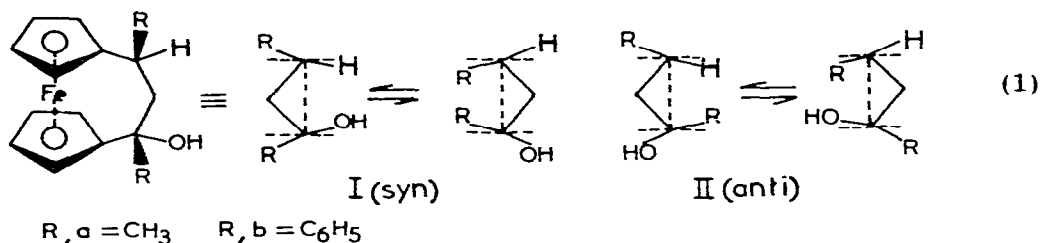
L'analyse des spectres RMN ^1H et ^{13}C complétée par des expériences d'INDOR a permis l'identification des conformations privilégiées de [3]ferrocénophanols α,γ -disubstitués. Dans l'acide trifluoroacétique, le départ de l'hydroxyle s'opère du côté le plus dégagé, conduisant au cation correspondant. Le cation I' obtenu à partir de l'isomère *syn* est thermodynamiquement instable et se transforme lentement en son isomère conformationnel stable I".

Introduction

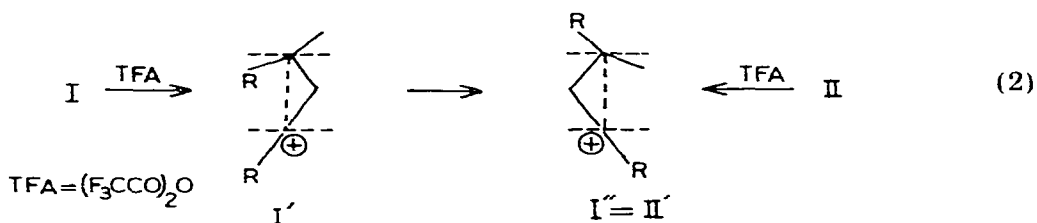
Nous avons examiné dans des travaux antérieurs [1–4] la synthèse d'alcools ferrocéniques hétéropontés chiraux (éq. 1) et nous avons déterminé leurs configurations relatives et absolues.

TABLEAU I. DEPLACEMENTS CHIMIQUES ^1H ET ^{13}C DES ALCOOLS FERROGENIQUES ET DES IONS CARBONIUM DÉRIVÉS(a) (a') attribution incertaine; (α) et (β) respectivement protons a, d, a', d', et b, c, b', c' des cyclohexadiényles. La disposition a b c d ou d c b a, a' b' c' d' ou d' c' b' a' n'est pas définie. Cette disposition est vraisemblablement opposée dans les dérivés I' et I''

no.	a a'	b b'	c c'	d d'	s s'	l OH(m)	mA mB	p q
Ia	^1H 3.91 (α) ≈ 4.02 ($3\beta + 1\alpha$)		3.95 (β) 4.35 (α)	4.11 (α)		2.57 1.76	2.05 2.13	1.19 1.48
^{13}C	64.8 68.9		65.6 69.1	67.0 (3C) 70.6	{ 91.3 94.6	26.1 69.5	59.1	22.2 32.0
Ia'	^1H 6.07 5.79	5.06 6.54	4.60 5.75	4.97 4.51		3.65	2.76 4.01	1.73 2.87
^{13}C	86.0 83.0 (a')	83.3 (a) 94.9	77.5 95.2 (a')	84.2 (a) 78.5	103.6 117.9	43.2 151.6	54.0	23.0 28.8
Ia'' = IIa' = IIa''	^1H 5.76 5.71	4.88 6.46	4.64 5.74	5.08 4.59		4.28	2.90 3.52	1.27 2.79
^{13}C	86.5 (a'') 82.7 (a')	78.1 (a) 94.5	78.5 (a') 94.3 (a')	81.0 (a) 79.3 (a')	102.5 121.5	41.6 150.4	56.8	19.3 26.0
IIa	^1H 4.18 4.40	4.01 (a) 4.04	3.86 (a) 3.95	4.06 4.15		2.37 2.11	1.91 2.47	1.19 1.56
^{13}C	67.3 65.0	69.3 68.9	67.6 70.2	67.8 68.6	{ 90.9 92.7	29.9 71.1	59.2	22.6 26.3
Ib	^1H 4-4.10 (5H) 4.28		4.24 4.56			4.07 2.06	2.73 3.04	
^{13}C	66.2 67.9	67.2 69.4	67.5 69.7	67.8 71.6	{ 88.6 93.3	37.9 73.5	55.7	
Ib'' = IIb' = IIb''	^1H 4.19 (a) 5.75 (β)	4.31 (β) 6.08 (a)	4.94 (2H) 6.28 (a)	6.66 (β)		5.89	3.36 4.39	
^{13}C	75.6 82.7	79.9 87.8	81.9 93.9	82.0 94.5	102.5 117.4	54.4 151.8	52.5	
IIb	^1H 3.92 (β) 4.43 (a)	3.95 (2H) 4.73 (a)	4.12 (2H)			3.78 2.33	2.85 3.15	
^{13}C	66.7 69.8	67.6 70.0	67.8 71.5	69.2 (2C)	{ 89.9 92.0	41.8 75.6	54.8	



Les réactions de substitutions nucléophiles au niveau de l'hydroxyle s'opèrent avec inversion de la configuration du carbone considéré lorsqu'elles sont réalisées sur les structures *syn* I; par contre, elles n'affectent pas le centre de chiralité lorsqu'elles sont effectuées au départ des structures *anti* II [3,5]. Ces réactions évoluent par l'intermédiaire d'un ion carbonium dont la formation implique un départ *exo* de l'hydroxyle [6,7]. L'inversion observée peut être expliquée par une isomérisation conformationnelle du cation I' dérivant de l'isomère *syn* I, en cation I'' thermodynamiquement plus stable, avant réaction du nucléophile (éq. 2).



Nous examinerons ici l'analyse conformationnelle des alcools ferrocéniques et des cations dérivés, par RMN de ^1H et ^{13}C . Nous verrons d'autre part que la transformation des cations Ia' en cations Ia'' peut être suivie cinétiquement par RMN.

Partie expérimentale

Les spectres protoniques ont été enregistrés à 100 MHz (onde continue) et les spectres ^{13}C à 25.18 MHz (FT) (Varian XL-100-12). Le spectre de l'ion carbonium I'' a fait l'objet d'une étude à 250 MHz (CAMECA RMN 250). Les alcools ont été dissous dans CDCl_3 et les ions carbonium ont été étudiés dans CF_3COOH ou dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ à basse température et à la température du spectrographe.

Résultats et discussion

Les spectres protoniques des motifs en pont sont généralement fortement couplés (*ABC* ou *ABCX₃*); ils ont été analysés par sous-spectres ou par simulation sur calculatrice électronique (programme LAOCN III) (Tableaux 1 et 2). Les protons cyclopentadiényliques sont diastéréotopiques en raison de la dissymétrie moléculaire et les 8 signaux attendus sont parfois observés. Ils ont été at-

TABLEAU 2

CONSTANTES DE COUPLAGE PROTONIQUES DU MOTIF EN PONT DES ALCOOLS FERROCENIQUES ET DES IONS DERIVES

m_A et m_B de Ia, m_B et l de Ib constituent les parties AB d'un système ABXY₃; les valeurs $J(m_A - m_B)$ et $J(m_B - l)$ respectivement sont donc déterminées avec précision; par contre l'un des sous-spectres ab étant dégénéré les autres constantes de couplage de Ia et Ib sont relativement imprécises (± 0.3 Hz)

Composé	$m_A m_B$	$m_A l$	$m_B l$	pl
Ia	-13.4	3.3	11.6	6.8
Ia'	-12.6	0	9.5	7.5
Ia''	-12.2	5.5	12.1	7.0
IIa	-10.6	1.2	12.1	6.5
Ib	-13.4	2.7	11.9	
Ib''	-12.6	6.4	12.9	
IIb	-13.5	2.2	12.1	

tribués, dans certain cas, en tenant compte des multiplicités et par des expériences d'INDOR; ainsi l'observation de la première transition à champs faibles du massif δ 6.46 ppm de Ia'' est associée à une perturbation des massifs 5.71 ppm (α) et 5.74 ppm (β) (J 3.1 Hz) et du massif 4.59 ppm (J 1.3 Hz). Ce comportement permet l'attribution indiquée dans le Tableau 1. L'identification de certaines transitions ¹³C a été réalisée par des expériences de découplage partiel. Les carbones en pont sont attribués à partir des multiplicités; dans le cas des carbones cyclopentadiényles, les couplages ¹J(C-H) étant voisins (183-188 Hz dans Ia'' par exemple), une irradiation à champs faibles du spectre protonique est caractérisée par un dédoublement résiduel ¹³C d'autant plus faible que le proton correspondant a un déplacement chimique plus élevé. Dans les alcools diphenylés et les ions correspondants, la présence de centres chiraux entraîne la séparation de plus de 6 signaux C(H) pour les substituants phényles.

Les constantes de couplage du motif en pont des 4 alcools étudiés sont caractéristiques d'une conformation dans laquelle les protons m_B et l d'une part, et m_A et l d'autre part (Fig. 1), sont situés dans des dispositions respectivement *trans* et *gauche*. Dans les ferrocènes, les équilibres conformationnels impliquant des chaînes en pont sont généralement rapides vis à vis de la RMN et nous avons montré que les substituants méthyles par exemple peuvent imposer une forte prédominance de l'un des isomères [8]. Dans les alcools *syn* étudiés ici, les deux substituants CH₃ et C₆H₅ adoptent préférentiellement une disposition *exo* par

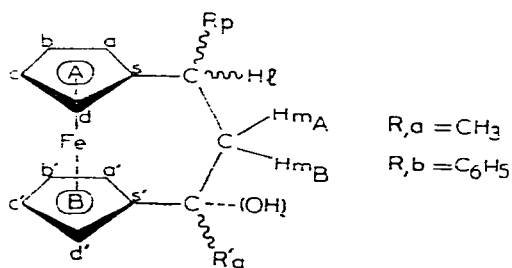


Fig. 1

rapport au motif ferrocène; dans les alcools *anti*, la conformation pour laquelle le substituant p et l'hydroxyle se situent vers l'extérieur du squelette métallocénique est privilégiée par rapport à la conformation pour laquelle ils sont en position *endo* (éq. 1).

Les entités chimiques obtenues par addition de CF_3COOH aux alcools présentent des caractéristiques RMN très différentes de celles des composés de départ. L'ensemble des déplacements chimiques cyclopentadiényliques ^1H et ^{13}C est fortement déplacé vers les écrans faibles et un signal correspondant à un carbone dépourvu d'hydrogène est observé vers 150 ppm, alors que subsistent les groupements $\text{CH}(l)$ et $\text{CH}_2(m)$ (Tableau 1). Ces spectres caractérisent une structure ionique associée à la perte du groupement OH de l'alcool.

Si l'on analyse par exemple le comportement de l'alcool Ia, il donne naissance à un premier composé ionique Ia' qui évolue en une seconde structure ionique Ia'' d'allure spectrale globalement analogue. Cependant, plusieurs paramètres de Ia' sont fortement modifiés lors de la transformation en I''. En effet, si les déplacements chimiques du cycle B restent très voisins, les constantes d'écran des protons a, b, du méthyle p, et du proton m_B sont fortement accrues par passage de I' à I''; par contre, les écrans de H_c , H_d et m_A sont légèrement diminués.

De plus, les constantes de couplage $J(m_A-l)$ (≈ 0 Hz) et $J(m_B-l)$ (≈ 9.6 Hz) de Ia' caractérisent un angle dièdre ($m_A-C-C-H_l$) voisin de 90° et une valeur faible de l'angle ($m_B-C-C-H_l$), alors que ces couplages traduisent une géométrie $m_B H_l$ *trans*, $m_A H_l$ *gauche* dans Ia'' (Tableau 2). Ces caractéristiques apparemment contradictoires sont interprétables par une isomérisation conformationnelle du cation Ia' présentant une orientation *endo* du méthyle p en le cation Ia'' dans lequel le substituant CH_3 est devenu *exo* (éq. 2).

Dans Ia' les effets d'atomes voisins des motifs $C-H_l$ et $C-CH_3p$ notamment, contribuent à la forte différenciation des protons a et d; il en est de même des effets de C^+-CH_3 et C^+-CH_2 sur les positions des protons a' et d' de Ia' et Ia''. La conformation Ia' en rapprochant le méthyle p de la zone intercycle lui confère un déplacement paramagnétique [9] important.

Le cation IIa' directement obtenu par addition d'acide trifluoroacétique à l'alcool IIa de configuration *anti* présente des spectres ^1H et ^{13}C identiques à ceux du cation Ia''; il en est de même dans le cas des alcool phénylés pour lesquels le cation formé à partir de l'alcool IIb (*anti*) est identique à l'entité Ib'' obtenue en fin de réaction à partir de l'alcool *syn* Ib.

Nous avons pu suivre par RMN la cinétique d'isomérisation du cation Ia' en Ia''. Une étude réalisée pour plusieurs concentrations initiales permet de vérifier une loi cinétique d'ordre 1 caractérisée par un temps de demi réaction de 54 min à 40°C . La constante de vitesse à cette température est voisine de $1.9 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ et une étude réalisée à plusieurs températures permet d'évaluer une énergie d'activation de l'ordre de 24 kcal mol^{-1} . Il s'agit donc d'un phénomène relativement lent si on le compare à l'isomérisation conformationnelle de certaines structures pontées neutres qui constitue un phénomène rapide vis à vis de la RMN [8,10,11]. D'ailleurs, nous n'avons pu étudier la cinétique de la transformation de Ib' en Ib'' car, même à basse température, nous n'avons pu diminuer suffisamment la vitesse de réaction pour mettre en évidence l'entité Ib'.

En résumé, ces résultats mettent en évidence, sans ambiguïté, les comportements suivants: les alcools de départ existent préférentiellement dans la confor-

mation stérique la moins encombrée, c'est-à-dire la conformation Rp Rq *exo* dans les isomères *syn* et Rp, OH *exo* dans les isomères *anti*. Cependant, l'ionisation est toujours réalisée à partir de l'isomère dans lequel le groupement partant OH occupe la position la plus dégagée. Cette exigence est vérifiée pour le conformère le moins stable des alcools *syn*. L'ionisation au départ des composés Ia et Ib conduit donc, tout d'abord, au cation dans lequel Rp est *endo*. Ce cation thermodynamiquement défavorisé se réarrange en son isomère Rp *exo*, lentement dans le cas de Ia' et très rapidement pour Ib'. En revanche, au départ des alcools *anti*, l'ionisation fournit directement le cation Rp *exo* thermodynamiquement stable. Le mécanisme de cette réaction exige donc pour les isomères *syn* le passage par les conformations les moins stables de l'alcool et du cation. Ce résultat confirme l'idée communément admise [6,7] selon laquelle la formation d'un ion carbonium par un processus d'ionisation est énergétiquement la plus favorable lorsque le substrat adopte une conformation qui permet le départ du groupe sortant dans une direction dégagée par rapport au squelette ferrocénique.

Rémerciements

Nous remercions Mme C. Hajduković (CAMECA, France) pour la réalisation des spectres à 250 MHz.

Bibliographie

- 1 P. Dodey et B. Gautheron, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 280 (1975) 1113.
- 2 P. Dodey et B. Gautheron, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 281 (1975) 127.
- 3 P. Dodey et B. Gautheron, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 441.
- 4 P. Dodey et B. Gautheron, Bull. Soc. Chim. Fr., à paraître.
- 5 P. Dodey et B. Gautheron, Tetrahedron Lett., 34 (1975) 2981.
- 6 J.A. Habib et W.E. Watts, J. Chem. Soc., Sér. C, (1969) 1469.
- 7 C. Moise, Y. Mugnier et J. Tirouflet, J. Organometal. Chem., 51 (1973) 343.
- 8 M.L. Martin, J. Tirouflet et B. Gautheron, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 261.
- 9 T.D. Turbitt et W.E. Watts, Tetrahedron, 28 (1972) 1227.
- 10 K.L. Rinehart, D.E. Bublitz et D.H. Gustafson, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 970.
- 11 M. Rosenblum, Chemistry of the iron group metallocenes, John Wiley and Sons, New-York, Part 1, 1965, p. 31.