

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 153–159
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ESSAIS D'ANALYSE CONFORMATIONNELLE DE CYCLOPENTANOLS ET DE GERMACYCLOPENTANOLS

ALAIN LECTARD, CAMBIZE VAZIRI et JEAN-CLAUDE RICHER*

Département de Chimie, Université de Montréal, B.P. 6210, Montréal H3C 3V1, PQ (Canada)

JEAN-CLAUDE FLORENCE et GEORGES MANUEL

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 6 juin 1975)

Summary

The NMR spectra of cyclopentanol and germacyclopentanol have been recorded in the presence of $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ and analyzed. Using the induced chemical shifts and the coupling constants, preferred conformations are proposed for the cyclopentanol.

Résumé

Les spectres RMN de cyclopentanol et de germacyclopentanol en présence de $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ ont été analysés. Les valeurs des déplacements chimiques induits et des constantes de couplage ont permis de proposer des conformations privilégiées.

Introduction

Dans le cadre de nos travaux basés sur l'utilisation des complexes de terres rares comme moyen d'investigation en analyse conformationnelle [1], nous avons été conduits à examiner, par cette technique, une série de composés hydroxylés cycliques du groupe IVB. En effet, les propriétés paramagnétiques des complexes de terres rares peuvent apporter des renseignements sur les conformations adoptées par des cyclopentanol en série carbonée et germaniée car les chélates formés induisent en RMN des déplacements chimiques ν [2] considérables tels que:

$$\Delta\nu = K \frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{r^3}$$

Dans le cas d'un mécanisme de pseudo-contact, si on admet que le facteur angulaire φ varie peu pour les différents protons d'une molécule, le facteur distance r devient prépondérant. On peut ainsi obtenir, à partir des $\Delta\nu$, des indications sur les conformations des cyclanols retenus. Le cas des molécules polysubstituées devrait tout particulièrement convenir pour une telle étude car les substitutions, en gênant la libre rotation, peuvent conduire à des formes bloquées, demi-chaîse ou enveloppée.

Résultats et discussion

La synthèse et la stéréochimie des alcools germaniés ont déjà été rapportées [3]. La préparation des cyclopentanol (IVb) et (Vb) (selon la numérotation adoptée dans la Fig. 1 est décrite dans la partie expérimentale. Dans le Tableau 1, nous avons groupé les valeurs absolues p des pentes des droites représentant les valeurs du déplacement chimique induit par le complexe du praséodyme $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ en fonction du rapport molaire des concentrations de complexe de terre rare et d'alcool et ceci pour les différents protons des alcools envisagés (selon l'indexation de la Fig. 2). En évaluant les distances d séparant l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle des différents protons de la molécule étudiée sur des modèles moléculaires appropriés dans lesquels $d(\text{C}-\text{C}) = 1.54 \text{ \AA}$ et $d(\text{Ge}-\text{C}) = 1.94 \text{ \AA}$, nous recherchons la conformation permettant de vérifier au mieux l'équation: $\log p = -n \log d + c^{\text{ste}}$.

Dans les différents cas envisagés, nous observons que les pentes n des droites ainsi obtenues sont voisines de 2. Plusieurs facteurs pourraient être invoqués pour expliquer la différence entre la valeur théorique de $n = 3$ et la valeur observée de $n \approx 2$ et parmi ceux-ci, on peut relever: l'abandon de la dépendance angulaire et l'éventuelle participation d'un mécanisme de contact. Nous retrouvons ici un résultat obtenu par d'autres auteurs, par exemple avec des *t*-butyl-4 cyclohexanols [4]. De plus, en examinant les valeurs consignées dans le Tableau 1, nous pouvons formuler les remarques générales suivantes:

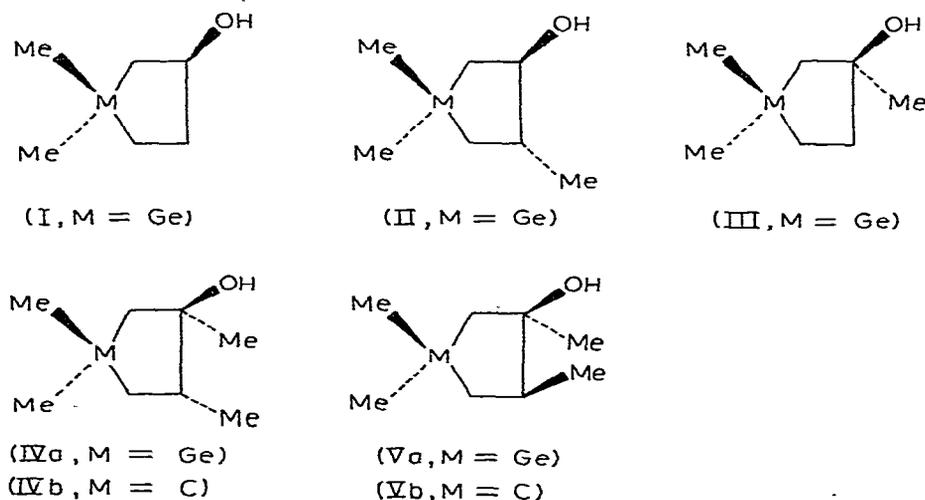
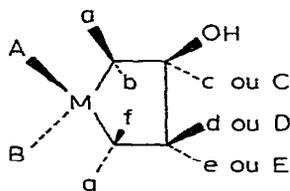


Fig. 1. Numérotation des alcools étudiés.



A, B, C, D, E = CH₃

a, b, c, d, e, f, g = H

Fig. 2. Indexation des protons dans les cyclanols I-V.

Pour les protons situés à une distance d sensiblement constante quelle que soit la conformation adoptée par la molécule considérée (cas des protons du groupe CH₃(C), par exemple), on note que les valeurs absolues des pentes p des droites considérées dans le Tableau 1 diminuent quand l'encombrement stérique augmente autour du groupe hydroxyle. Cette observation de même que celles rapportées dans les deux paragraphes suivants indiquent que les constantes de complexation peuvent varier d'une façon importante lorsque l'on passe d'un composé à un autre. On fait toutefois l'hypothèse que pour un composé donné, les constantes de couplage sont identiques pour tous les conformères présents. On observe ce phénomène, d'une part quand on passe d'un alcool secondaire (I ou II) à l'alcool tertiaire correspondant (III ou IVa), d'autre part, quand on envisage la substitution par des groupes CH₃ en position D ou E. Ce phénomène est particulièrement net pour l'alcool Va qui possède par rapport à l'alcool III un groupe méthyle D en position *cis* par rapport à l'hydroxyle.

Il ressort d'autre part que les cyclopentanol IVb et Vb se complexent plus difficilement que les cyclanols germaniés IVa et Va. Cette observation doit trouver son explication dans le fait que, la liaison C—C étant plus courte que la

TABLEAU 1

VALEURS ABSOLUES DES PENTES DES DROITES TRADUISANT LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES INDUITS PAR Pr(DPM)₃ EN FONCTION DU RAPPORT MOLAIRES DES CONCENTRATIONS COMPLEXE/ALCOOL POUR LES DIFFERENTS PROTONS DES ALCOOLS ETUDIES (SELON L'INDEXATION DE LA FIG. 2)

H	I	II	III	IVa	IVb	Va	Vb
A	8.6	6.9	5.8	5.1	5.0	4.4	4.2
B	5.7	4.7	5.5	4.3	4.1	3.7	3.6
a	30.9	27.2	24.8	23.7	17.7	19.0	13.7
b	18.7	19.5	17.8	17.3	11.7	13.8	8.6
c	40.2	35.5					
C			20.3	19.4	15.3	14.8	11.2
d	27.1	29.9	24.6	22.2	17.7		
D						8.6	9.3
e	19.8		19.3			11.2	8.8
E		15.0		12.6	9.1		
f	15.0	13.7	13.7	12.1	7.4	6.9	9.8
g	10.3	10.4	9.8	9.5	7.8	4.9	5.9

liaison Ge—C, l'approche du complexe de terre rare doit être contrariée pour les molécules carbonées et relativement facilitée dans le cas des composés germaniés.

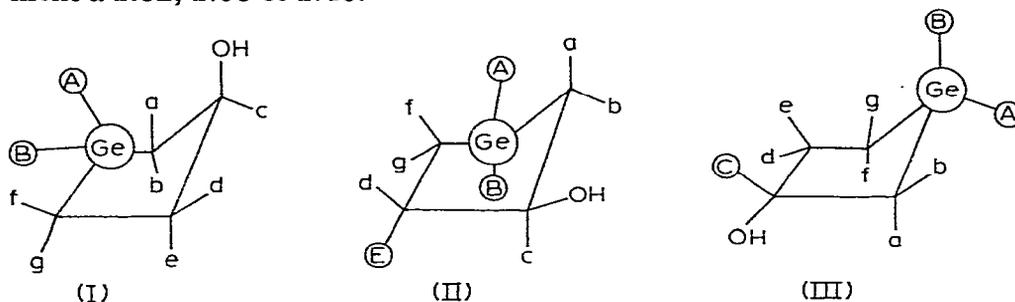
L'utilisation des déplacements chimiques induits et des constantes de couplage permet de proposer pour chaque alcool étudié une conformation compatible avec les résultats expérimentaux et ce type d'analyse simple pourrait s'avérer utile pour d'autres études dans le domaine des métallo-cyclanes.

Utilisation des déplacements chimiques induits

Il faut souligner que la méthode utilisée ne permet de donner qu'une image approchée d'un équilibre conformationnel; les modèles proposés correspondent aux conformations favorisées (temps de vie beaucoup plus long) si on fait l'hypothèse que la complexation ne modifie pas l'équilibre conformationnel.

Diméthyl-1,1-germa-1 cyclopentanol-3 (I)

Les pentes des droites relatives aux protons *cis* (a, CH₃(A), d et f) sont nettement plus élevées que celles correspondant aux protons *trans* (b, CH₃(B), e et g). A partir des valeurs des pentes consignées dans le Tableau 1, on peut évaluer les rapports $p(\text{CH}_3(\text{A}))/p(\text{CH}_3(\text{B}))$, $p(\text{H}_a)/p(\text{H}_b)$ et $p(\text{H}_f)/p(\text{H}_g)$ respectivement à 1.52, 1.65 et 1.46.



Le groupe OH doit donc se trouver plus loin des protons *trans* que des protons *cis*. Par suite, pour cet alcool I, une conformation de type enveloppe dans laquelle le groupement hydroxyle occuperait une position axiale est en bon accord avec les résultats expérimentaux observés.

Triméthyl-1,1,4 germa-1 cyclopentanol-3 (II)

Les écarts observés entre les pentes des droites consignées dans le Tableau 1 sont plus faibles: $p(\text{CH}_3(\text{A}))/p(\text{CH}_3(\text{B})) = 1.46$; $p(\text{H}_a)/p(\text{H}_b) = 1.40$; $p(\text{H}_f)/p(\text{H}_g) = 1.32$. On peut retenir pour cet alcool II une forme enveloppe où le groupe hydroxyle prend une position pseudo-équatoriale.

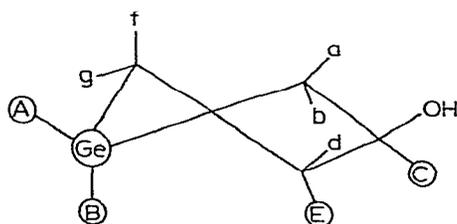
Triméthyl-1,1,3 germa-1 cyclopentanol-3 (III)

On remarque que les protons des groupes CH₃(A) et CH₃(B) présentent des déplacements chimiques voisins: $p(\text{CH}_3(\text{A}))/p(\text{CH}_3(\text{B})) = 1.05$. La distance *d* qui les sépare de l'atome d'oxygène doit donc être du même ordre de grandeur ce qui permet de situer le groupe OH approximativement dans le plan bissecteur du dièdre formé par les groupes CH₃ portés par l'hétéroatome Ge. D'autre part, on a $p(\text{H}_f)/p(\text{H}_g) = 1.40$; cette valeur indique que la distance qui sépare chacun

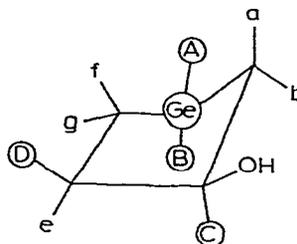
des protons H_f et H_g du groupe hydroxyle diffère nettement. Cette constatation exclut la forme enveloppée où le groupe OH est en position équatoriale, ce qui le placerait à égale distance des protons f et g. Nous proposons donc une forme enveloppée dans laquelle les groupes $CH_3(A)$ et $CH_3(B)$ occupent respectivement les positions équatoriale et axiale, ce qui implique une position de type éclipse pour le groupe OH.

Tétraméthyl-1,1,3,4 germa-1 cyclopentanol-3 cis (IVa)

Compte tenu de la valeur des rapports $p(H_a)/p(H_b)$ (1.37), $p(CH_3(A))/p(CH_3(B))$ (1.18) et $p(H_f)/p(H_g)$ (1.27) il apparaît que les protons *trans* (B, b, g) se différencient moins des protons *cis* (A, a, f) que dans les composés précédents.



(IVa)



(IVa)

Nous suggérons donc pour cet alcool IVa une forme de type demi-chaise dans laquelle l'atome de germanium et le carbone C(5) seraient respectivement au-dessous et au-dessus du plan formé par les trois autres carbones du cycle.

Tétraméthyl-1,1,3,4 germa-1 cyclopentanol-3 trans (Va)

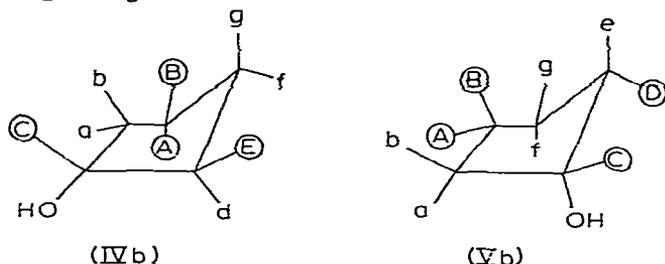
Les valeurs des rapports $p(H_a)/p(H_b)$ (1.38), $p(CH_3(A))/p(CH_3(B))$ (1.19) et $p(H_f)/p(H_g)$ (1.40) se rapprochent de celles observées dans le cas de l'alcool II. Cette observation nous conduit à proposer pour cet alcool germanié une conformation prépondérante de type enveloppée dans laquelle le groupe OH occuperait une position pseudo équatoriale. Il convient toutefois de signaler que les protons du groupe $CH_3(D)$ correspondent à un point qui n'est pas situé sur la droite $\log p = -n \log d + c^{ste}$. Cette anomalie résulterait d'une minimisation de l'interaction pouvant exister entre les groupes $CH_3(D)$ et OH *cis*.

Tétraméthyl-1,2,4,4 cyclopentanols-1 cis (IVb) et trans (Vb)

La réaction de la triméthyl-2,4,4 cyclopentanone [5] avec l'iodure de méthylmagnésium conduit aux deux alcools isomères, IVb et Vb. Les spectres RMN effectués en présence de complexes de terres rares permettent d'établir leur configuration. Pour l'un des deux isomères, les pentes des droites qui correspondent aux protons a, b, C (dont les distances au groupe OH restent sensiblement indépendantes de la conformation de l'alcool étudié) sont systématiquement plus faibles. Cet isomère doit donc correspondre à l'alcool dont le groupe OH est le plus encombré c'est-à-dire à l'alcool Vb. Cette attribution est confirmée par la comparaison des pentes des droites correspondant aux protons des groupes D, (alcool Vb) et E, (alcool IVb), respectivement égales à 9.3 et 9.1. En effet, la

penne la plus forte peut être attribuée au groupe D qui est en position *cis* par rapport à la fonction hydroxyle.

Dans le cas du dérivé IVb, on remarque que la pente de la droite relative au proton H_g est supérieure à celle relative au proton H_f . L'examen d'un modèle moléculaire montre que cette inégalité est vérifiée dans le cas où la molécule adopte une conformation enveloppe, H_f occupant une position équatoriale, H_d et H_g étant en position *trans*-diaxiale.



Pour l'alcool Vb, la valeur élevée du rapport $p(H_f)/p(H_g) = 1.67$ indique que le proton H_f est nettement plus près du groupe OH que le proton H_g . De plus, les valeurs $p(H_f) = 9.8$, $p(H_b) = 8.6$ et $p(H_e) = 8.8$ permettent de situer le proton H_f plus près du groupe OH que les protons H_b et H_e . La forme enveloppe ci-dessus est compatible avec ces observations: le groupe CH_3 (D) occupe une position équatoriale, les protons H_e et H_f des positions *trans*-diaxiales. Les conformations proposées ci-dessus tiennent également compte de la minimisation des interactions entre les méthyles C et E dans l'alcool IVb et entre les méthyles C et D et le groupe OH dans l'alcool Vb.

Utilisation des constantes de couplage

Dans le Tableau 2, nous avons rassemblé les valeurs des constantes de couplage déterminées pour les alcools des types IV et V sur les spectres de RMN enregistrés en présence des complexes de terres rares. On remarque en particulier les valeurs des constantes de couplage J_{dg} et J_{ef} , pour les alcools IVb et Vb, respectivement égales à 10.5 et 11.7 Hz. Ces valeurs, de type diaxiale, sont en bon accord avec les conformations proposées ci-dessus et confirmeraient que dans les composés IVb et Vb les conformations sont bloquées. Les valeurs des constantes de couplage correspondant aux alcools germaniés IVa et Va ne permettent pas de tirer les mêmes conclusions.

Conclusion

L'utilisation des déplacements chimiques induits par les complexes de terres rares a permis de proposer, pour les cyclopentanols étudiés, des conforma-

TABLEAU 2
VALEURS ABSOLUES DES CONSTANTES DE COUPLAGE (EN Hz) DANS LES ALCOOLS DES TYPES IV ET V

	J_{ab}	J_{fg}	J_{df}	J_{dg}	J_{ef}	J_{eg}
IVa	13.1	13.1	7.0	7.4		
IVb	12.8	12.0	6.8	10.5		
Va	13.0	13.2			9.0	6.7
Vb	14.2	13.1			11.7	6.3

tions privilégiées. Toutefois, les résultats obtenus en série germaniée ne permettent pas de conclure avec certitude à des formes bloquées. En série carbonée, la validité des modèles proposés est corroborée par les valeurs des constantes de couplage. La plus grande mobilité des cycles germaniés pourrait résulter de la plus grande longueur de la liaison germanium—carbone.

Partie expérimentale

Synthèse des tétraméthyl-1,2,4,4 cyclopentanols IVb (cis) et Vb (trans)

On réalise, en un premier temps, la synthèse de la triméthyl-2,4,4 cyclopentanone [5]. Cette cétone présente les caractéristiques suivantes: Eb. 67°C/25 mm Hg (lit. 61-62°C/21 mm Hg); n_D^{25-5} 1.4290 (lit. n_D^{28} 1.4278). IR: bande $\nu(\text{C=O})$ à 1740 cm^{-1} . Spectre de masse: pic parent à m/e 126.

La deuxième étape consiste à faire réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone précédemment préparée. On obtient ainsi un mélange des deux isomères recherchés (75% d'alcool *cis* (IVb) et 25% d'alcool *trans* (Vb). La séparation de ces deux alcools est effectuée en chromatographie préparative en phase gazeuse, sur colonne DEGS 12' \times 3/8" à 110°C. Spectres de masse: pic parent à m/e 147. Spectres de RMN: décrits dans la partie théorique.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur spectromètres Jéol C-60 H et 4H-100 (solution CCl_4 , référence interne TMS). Les déplacements chimiques des différents protons ont été mesurés en présence de quantités croissantes de $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ et de $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (complexes obtenus de source commerciale). Le rapport molaire des concentrations de complexe et d'alcool varient environ de 0.1 à 0.7, les concentrations molaires initiales en alcool étant sensiblement les mêmes pour les différents composés. Les pentes des droites représentant les variations des déplacements chimiques des différents protons en fonction du rapport molaire des concentrations de complexe et d'alcool ont été déterminées par la méthode des moindres carrés. Dans tous les cas, le coefficient de corrélation est supérieur à 0.99 et l'erreur est le plus souvent inférieure à 5%. Les déplacements induits obtenus en utilisant le complexe $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ étant inférieurs à ceux obtenus avec $\text{Pr}(\text{DPM})_3$, nous n'avons rapporté que les résultats obtenus avec ce dernier complexe.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Conseil National de Recherche du Canada et les autorités chargées d'administrer les accords Franco—Québécois pour l'aide financière apportée sous forme d'octroi de recherches et de frais de mission.

Bibliographie

- 1 P. Bélanger, C. Freppel, D. Tizane et J.C. Richer, Chem. Commun., 6 (1971) 266.
- 2 C.C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5160.
- 3 G. Manuel, P. Mazerolles et J.C. Florence, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 269 (1969) 1553.
- 4 P.V. Demarco, T.K. Elzey, R.B. Lewis et D. Wenkert, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 5734.
- 5 G.D. Ryerson, R.L. Wasson et H.O. House, Organic Syntheses, Vol. IV, John Wiley, 1963, p. 957.