

DETERMINATION PAR SPECTROSCOPIE RMN DE LA CONFIGURATION RELATIVE DES GROUPEMENTS OH ET CN D' α -CYANO ALCOOLS CYCLIQUES DE STRUCTURE RIGIDE

par Eliette CASADEVALL, Monique LASPERAS et Louis MION

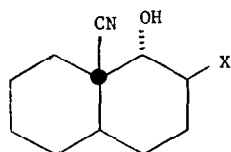
Laboratoire Associé au CNRS, n° 82. Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, MONTPELLIER

(Received in France 26 February 1970; received in UK for publication 16 March 1970)

La détermination par spectroscopie de RMN des couplages d'un proton hydroxylique avec les hydrogènes portés par le même atome de carbone que lui, est une méthode extrêmement simple de différenciation entre les trois classes d'alcools primaires, secondaires et tertiaires. Cependant la grande vitesse d'échange de ce proton dans les solvants usuels (CCl_4 , CDCl_3) rend nécessaire pour une telle étude, l'utilisation d'un solvant comme le DMSO par exemple, qui, par forte liaison hydrogène, ralentit la vitesse d'échange, permettant ainsi l'observation des couplages (1). Toutefois, même dans ces conditions, certains auteurs (2) ont noté la difficulté de mettre ces couplages en évidence lorsque se trouvent, au voisinage du groupe hydroxyle, des substituants attracteurs d'électrons.

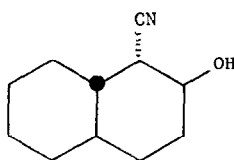
Nous rapportons ici le cas d' α -cyano décalols pour lesquels, contrairement à ce qui vient d'être indiqué, on observe directement, dans les solvants habituellement utilisés en spectroscopie RMN et sans précaution particulière, les couplages du proton hydroxylique. Ce comportement apparemment surprenant se révèle de plus comme tout à fait spécifique. En effet, il ne se manifeste que lorsque les deux substituants sont en configuration relative trans diaxiale, à la condition cependant qu'il n'y ait pas dans la molécule un groupement susceptible de se lier par liaison hydrogène intramoléculaire, avec le groupe OH.

Ainsi, dans les spectres de RMN des composés 1a (CN, OH, X, axiaux), 2a et 3a (CN, OH, axiaux), (3, 4) la résonance du proton hydroxylique apparaît sous forme d'un doublet dont

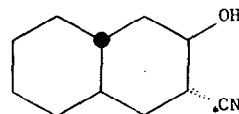


X = Br, Cl, F

1a



2a



3a

2a, 3a = CN et OH axiaux.

les deux signaux sont séparés de 3,5 Hz. L'identification de ce signal a été réalisée sans ambiguïté par échange avec l'eau lourde entraînant sa disparition. Par dilution il se déplace vers les champs forts jusqu'à une valeur limite dépendant de la structure du décalol étudié, mais conserve sa multiplicité. D'autre part, nous avons fait la preuve qu'il s'agit bien d'un couplage avec le proton porté par le même carbone que le groupement hydroxyle puisque, par irradiation de ce proton, le doublet se simplifie en un singulet.

La présence d'un groupement CN fortement attracteur d'électrons, contrairement à ce que l'on pourrait attendre (2), favorise donc ici l'observation du couplage du proton hydroxylique.

Nous avons pensé que ce comportement pouvait s'expliquer par l'existence dans ces composés d'une forte association par liaison hydrogène intermoléculaire et c'est pourquoi nous avons étudié en IR la région des vibrations de valence OH.

Nous avons observé pour chacun des composés 1a, 2a, 3a, deux bandes d'absorption l'une à 3630 cm^{-1} commune aux trois composés et correspondant au groupe OH libre, l'autre à 3450 cm^{-1} pour 1a et 3500 pour 2a et 3a, correspondant au groupe OH lié intermoléculairement. Ceci semble indiquer l'existence d'un équilibre entre formes libres et formes associées. L'association subsiste jusqu'à des dilutions de l'ordre de 3.10^{-3} mole/litre pour 2a et 3a et même inférieures à 10^{-3} mole/litre pour 1a.

Cette association est justifiée par le fait que l'atome d'azote des nitriles est un excellent accepteur de protons (5, 6), mais aussi parce que, situé ici en α du OH, le groupement CN augmente par son effet fortement électron attracteur, l'acidité du proton hydroxylique exaltant l'aptitude de ce dernier à former des liaisons hydrogènes. Dans le composé 1a, cette aptitude est encore accrue par la présence en α' de l'hydroxyle d'un atome d'halogène également attracteur d'électrons. C'est pourquoi dans ce cas, le déplacement vers les basses fréquences de l'absorption pour la forme associée est plus important et l'équilibre entre forme libre et forme associée subsiste pour des concentrations encore plus faibles que dans les cas de 2a et 3a.

Pour tous les autres épimères de ces composés on n'observe pas en RMN, dans le CCl_4 et le CDCl_3 , de dédoublement du signal du proton hydroxylique qui apparaît comme un singulet, tout au plus légèrement élargi. D'autre part, l'étude des spectres IR montre, pour les différents épimères de 2a et 3a et pour des concentrations inférieures à 10^{-2} mole/litre, une seule bande d'absorption déplacée d'environ 20 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à la bande OH libre des composés 2a et 3a. Ce faible déplacement peut être interprété comme résultant d'une liaison hydrogène intramoléculaire intervenant entre le groupement OH et le nuage π du groupement C N. Il a été montré (6) qu'étant donné la géométrie de la molécule, seul ce type d'association intramoléculaire est possible.

Pour les isomères du composé 1a, on observe un déplacement plus grand de la bande d'absorption ν_{OH} ($\Delta\nu \approx 75\text{ cm}^{-1}$) indiquant une liaison hydrogène intramoléculaire plus forte, qui intervient ici avec l'halogène en α' . Celle-ci est possible pour toutes les configurations autres que diaxiales des groupements OH et X.

Il semble intéressant de conclure, que pour les α -cyano alcools cycliques de structure rigide, l'observation directe dans des solvants tels que CCl_4 ou CDCl_3 du couplage du proton de l'hydroxyle avec le proton porté par le même atome de carbone que lui, peut constituer, si elle est généralisable (elle a également été observée pour les cyano-4a perhydrindanol-3a trans (8)) une preuve facile à obtenir de la configuration trans diaxiale des deux groupements OH et CN. L'observation directe du couplage résulte d'une association intermoléculaire forte, peut-être du type dimérique (7). Il convient toutefois de préciser qu'elle n'est possible qu'en l'absence, dans le voisinage du OH, de tout groupement susceptible de former avec le proton de l'hydroxyle une liaison hydrogène intramoléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) O.L. CHAPMAN et R.W. KING. J. amer. chem. Soc. 86, 1256 (1964).
 - 2) J.G. TRAYNHAM et G.A. KNESEL. J. amer. chem. Soc. 87, 4220 (1965).
 - 3) L. MION, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL. Bull. Soc. chim. 3199 (1969).
 - 4) M. LASPERAS, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL. Bull. Soc. chim. (à paraître).
 - 5) SHASHANKA S. MITRA. J. chem. Phys. 36, 3286 (1962).
 - 6) A. ALLERHAND et P. von RAGUE SCHLEYER. J. amer. chem. Soc. 85, 866 (1963).
 - 7) M. TICHY, Advances in Organic Chemistry, Interscience Publishers, London, vol. 5, 120 (1965).
 - 8) J.C. JALLAGEAS. résultats non publiés.
-