

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEUTERATION DE LA DECALONE-1
TRANS PAR SPECTROSCOPIE DE RMN DU DEUTERON

par E. CASADEVALL et P. METZGER

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

(Received in France 14 September 1970; received in UK for publication 17 September 1970)

Le nombre très réduit d'études par RMN du deutéron (RMN-D) décrites dans la littérature nous incite à rapporter la détermination, que nous avons effectuée par cette voie, de la cinétique de deutération de la décalone-1 trans.

Dans le cadre d'une étude relative au mécanisme d'épimérisation des cétones cycliques α -halogénées en milieu acide (1), il nous importait de connaître, en même temps que la constante de vitesse de deutération globale de la décalone-1 trans et d'halogéno-2 décalones-1 trans, les constantes de vitesse de deutération relatives à chacun des sites intéressés (2a, 2e, 9a).

Pour la décalone-1 trans, s'il est possible bien qu'assez imprécis, à cause de la vitesse de deutération élevée, de déterminer par RMN-H la vitesse globale de deutération en évaluant la variation du signal correspondant au proton acide (2) on ne peut pas déterminer les vitesses relatives à chacun des sites deutériés en suivant la disparition des protons en α du carbonyle, car ceux-ci se détachent mal du massif des méthylènes (fig. 1A).

Par contre, les travaux de Diehl et Leipert laissaient supposer qu'il serait facile de le faire par RMN-D, en suivant l'accroissement des signaux des deutérons.

Avant d'entreprendre l'étude cinétique, il importait de connaître le spectre de la trideutério-2a, 2e, 9a décalone-1 trans. Nous l'avons donc enregistré, il est représenté sur la figure 1B. Il présente deux signaux correspondant d'après l'intégration à 2 et 1 deutérons. Nous avons attribué ces deux signaux aux trois deutérons de la décalone-1 trans en nous basant sur les deux remarques suivantes (3) :

- d'une part, il est possible d'utiliser en RMN-D les déplacements chimiques établis en RMN-H,
- d'autre part, les effets de solvant sur les déplacements chimiques d'un proton dans une molécule donnée sont comparables à ceux observés pour le deutéron qui le remplace dans la même molécule deutériée.

On sait qu'un proton axial dans un système cyclohexanique résonne à un champ plus fort qu'un proton équatorial, on sait également qu'un proton sur un carbone tertiaire résonne à un champ plus faible qu'un proton sur un carbone secondaire. Il semble donc que l'on peut attribuer le signal correspondant à un seul deutéron au deutérium axial en position 2, l'autre signal représentant le deutérium équatorial en 2 et le proton axial en 9.

Cette attribution est confirmée par la modification de spectre observée lorsqu'on passe de CDCl_3 à C_6D_6 comme solvant (tableau I) (4).

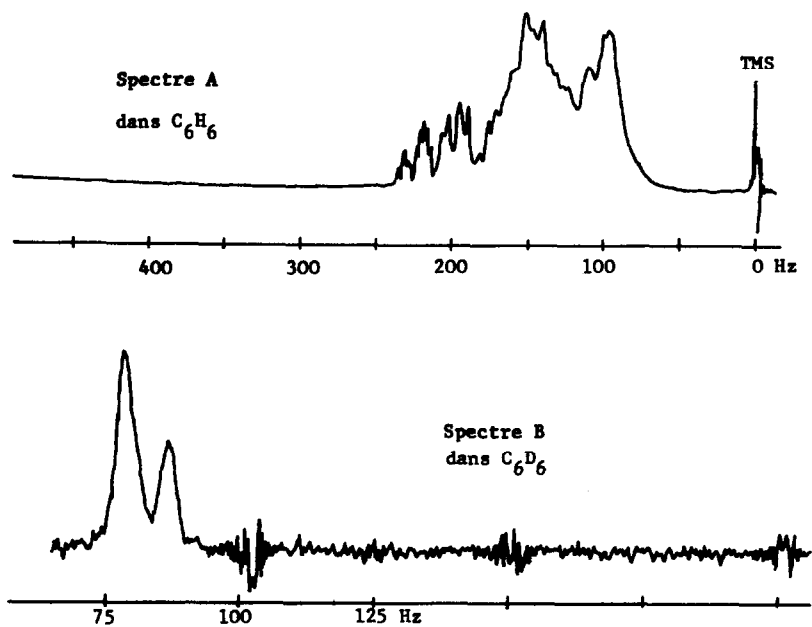


Figure 1 Spectres de la décalone-1 trans : A RMN du proton
B RMN du deuteron

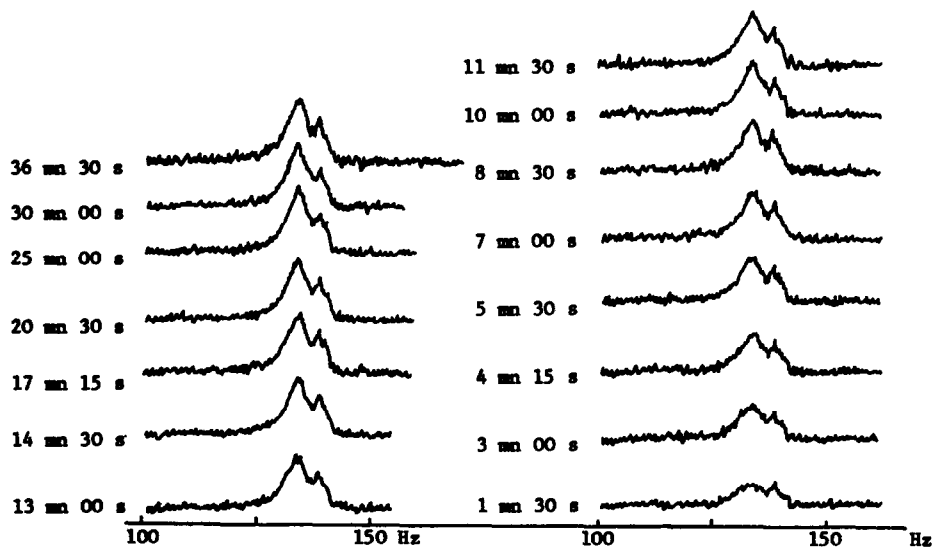
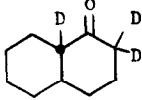


Figure 2 Cinétique de deutération de la décalone-1 trans (RMN du deuteron)
Référence interne : CH_3CO_2D .

TABLEAU I

	Solvant	RMN-D	
		δ en ppm	Largeur à mi-hauteur
	CDCl ₃	$\delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_D = 5,25$	3,5 Hz
		$\delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_D = 5,58$	3,5 Hz
	C ₆ D ₆	$\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} - \delta_D = 5,13$	4 Hz
		$\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} - \delta_D = 5,64$	3,5 Hz

Bien que le spectre en RMN-D de la décalone-1 tridéutériée soit beaucoup plus simple que celui en RMN-H de la décalone-1 (fig. 1), le fait que deux deutérons aient le même déplacement chimique rendait impossible l'obtention des constantes de vitesse de deutération relatives aux trois sites 2a, 2e, 9a.

Nous avons toutefois déterminé la constante de vitesse correspondant à l'introduction des trois atomes de deutérium à partir de l'aire croissante des signaux du deutérium (fig. 2), les signaux de la molécule entièrement deutériée servant de référence. (La valeur de cette constante est donnée dans la partie expérimentale).

Cette étude en RMN-D nous a permis d'observer que la deutération est plus rapide en position 2a qu'aux positions 2e + 9a. Ceci montre, en accord avec les travaux de Corey et de Sneen (5) que la coupure d'une liaison C-H axiale et la formation d'une liaison C-D axiale sont plus rapides que la coupure et la formation des mêmes liaisons équatoriales.

Parallèlement, nous avons essayé d'appliquer la RMN-D à l'étude de la cinétique de deutération de la chloro-2e décalone-1 trans.

Dans ce cas, nous avons constaté une moins bonne résolution des pics croissants du deutérium, une diminution de l'intensité des pics et corrélativement une diminution du rapport signal/bruit.

Ceci est dû :

- à la solubilité plus faible de la chloro-2e décalone-1 trans par rapport à la décalone-1 trans dans le milieu utilisé.
- à la migration du chlore de la position 2 à la position 9 en cours de deutération.

A cause de la mauvaise qualité des spectres obtenus, il ne nous a pas été possible, ici encore, de déterminer les constantes de vitesse de deutération relatives à chaque site deutérié. Toutefois, la mesure comparative des aires des pics des deutérons nous a permis d'observer, en début de deutération lorsque le pourcentage de chloro-9 décalone-1 trans est encore négligeable, que la deutération s'effectue plus rapidement en position 2a qu'en position 9a.

En conclusion, comme nous l'avons vu la superposition des signaux des deutérons de la tridéutério décalone-1 d'une part, et le réarrangement de la chloro-2e décalone-1 en chloro-9 décalone-1 d'autre part, ne nous ont pas permis de déterminer les constantes de vitesse

de deutération à chacun des sites deutériés, et par là, les vitesses relatives d'énolisation vers les carbones 2 et 9 de la décalone-1 trans et de la chloro-2e décalone-1 trans. Toutefois, il paraît important de signaler que la RMN-D constitue une méthode très utilisable pour l'étude des cinétiques de deutération, si l'on dispose d'un échantillon relativement important (500 mg) du produit à deutérer et si sa solubilité dans le milieu utilisé pour la mesure est élevée.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres ont été déterminés sur un appareil Varian de type HA-100 à une fréquence de 15,4 MHz et en balayage de champ.

Spectre de la trideutério-2a, 2e 9a décalone-1 trans.

La concentration de la solution était de 320 mg de cétone dans $0,4 \text{ cm}^3$ de CDCl_3 ou de C_6D_6 . Le solvant était utilisé comme référence interne.

Détermination de la constante de vitesse de deutération.

Décalone-1 trans :

La solution placée dans le tube de mesure, contenait 380 mg de décalone-1 trans dans 550 mg de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{DCl}$ 0,18 N.

La solution acide ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{DCl}$) était préparée par addition stœchiométrique d'eau lourde dans du chlorure d'acétyle, puis par dilution dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$. La normalité de DCl dans l'acide acétique était déterminée par dosage des ions Cl^- par la méthode de Mohr.

La constante de vitesse de deutération globale a été obtenue à partir de l'aire (A) des signaux croissants des deutérons (6). On admet que la concentration en D^+ reste constante au cours de la deutération.

$$\ln A = -Kt + c$$

Des calculs effectués pour plusieurs valeurs du temps donnent :

$$K = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Chloro-2e décalone-1 trans :

La solution contenait 310 mg de cétone dans 670 mg de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{DCl}$ 1,8 N. 90 mg de CDCl_3 avaient été ajoutés pour obtenir la dissolution complète de la cétone.

Les spectres ont été enregistrés au laboratoire de RMN de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER par Monsieur CAUFFIER ; nous le remercions, ainsi que Monsieur PARELLO pour l'intérêt qu'il a montré à ce travail.

REFERENCES

- (1) Travaux non publiés ; P. MOREAU, A. CASADEVALL, E. CASADEVALL, Bull. Soc. chim., 2013 et 2022 (1969) ; P. MOREAU et E. CASADEVALL, C.R. Acad. Sci., 268, 1909 (1969).
- (2) C. RAPPE, Acta. chem. scand., 19, 276 (1965).
- (3) P. DIEHL et Th. LEIPERT, Helv. chim. Acta., 47, 545 (1964).
- (4) S. BHACCA et H. WILLIAMS, "Applications of NMR spectroscopy in Organic Chemistry" p. 174, Holden Day, Inc (1964).
- (5) E.J. COREY et R.A. SNEEN, J. amer. chem. Soc., 87, 6269 (1965).
- (6) K.B. WIBERG et W.G. NIGH, J. amer. chem. Soc., 87, 3849 (1965).