

UTILISATION DU TRIS(DIPIVALOMETHANATO)EUROPIUM III EN ETUDES CONFORMATIONNELLES
CAS DES α -MONOBENZYL-CYCLOHEXANOLS CIS ET TRANS

P. GRANGER, M.M. CLAUDON et J.F. GUINET

Laboratoire de Chimie Théorique
 1, rue Grandville, 54-NANCY (FRANCE)

Laboratoire de Chimie Organique, E.N.S.I.C.
 1, rue Grandville, 54-NANCY (FRANCE)

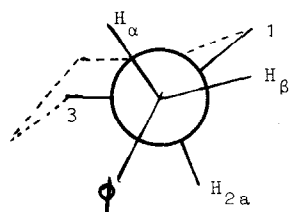
(Received in France 29 September 1971; received in UK for publication 1 October 1971)

Depuis la découverte, par C.C. HINCKLEY (1), de l'accroissement du déplacement chimique par des ions paramagnétiques dont le plus utilisé est le tris (dipivalométhano)Europium III (DPM)₃Eu, de nombreux auteurs (2) ont utilisé cet effet pour élucider des structures mais, à notre connaissance, personne n'a encore rapporté l'emploi de cette méthode dans des études conformationnelles. Nous exposons ici le début d'une étude sur les α -benzyl-cyclohexanols cis et trans et mentionnons l'existence d'un effet d'écran très particulier sur le groupe benzyle.

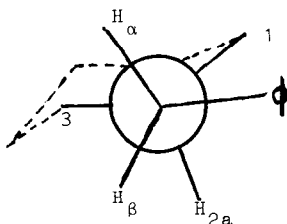
α -benzyl-cyclohexanol trans.

Il a été préparé par R. CORNUBERT et collaborateurs (3). Son spectre R.M.N. dans CDCl_3 est formé : a) d'un massif vers 1,6 p.p.m. b) de deux quadruplets bien séparés attribués par découplage aux deux protons benzyliques non équivalents, dont l'analyse donne pour déplacements chimiques 2,38 p.p.m. et 3,22 p.p.m. c) d'une raie large à 3,30 p.p.m. relative au proton H_{1a} d) d'une raie fine à 7,29 p.p.m. due au noyau benzénique.

De ce spectre, on peut déduire les valeurs des constantes de couplage entre les deux protons méthyléniques appelés H_α et H_β du benzyle et le proton H_{2a} . On trouve : $J_{\alpha\beta} = 13,2\text{Hz}$, $J_{\alpha\text{H}_{2a}} = 8,5\text{Hz}$ et $J_{\beta\text{H}_{2a}} = 3,3\text{Hz}$



I

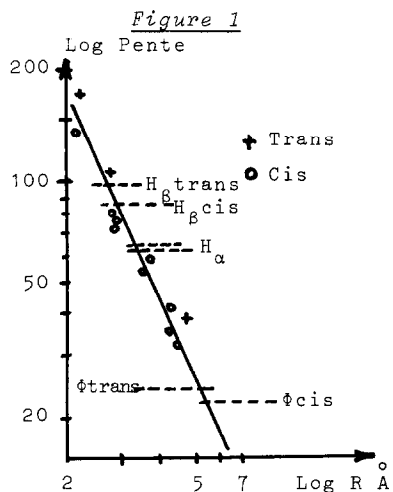


II

La courbe de KARPLUS (4) donne un angle diedre $\text{H}_\alpha\text{CCH}_{2a}$ de 170° et de 50° pour $\text{H}_\beta\text{CCH}_{2a}$ ce qui conduit à deux possibilités I et II. Le spectre R.M.N. et d'autres données physico-chimiques (5) ne permettent pas de choisir sans ambiguïté entre ces deux conformations.

Nous avons étudié des solutions d' α -benzyl-cyclohexanol trans dans CDCl_3 en y ajoutant progressivement le complexe $(\text{DPM})_3\text{Eu}$. En portant la valeur du déplacement chimique des protons identifiables en fonction de la quantité

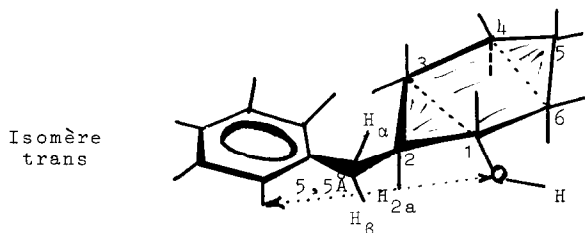
d'Europium ajoutée, on obtient des droites, la pente de celles-ci étant d'autant plus forte que le proton considéré est plus proche de l'Europium. Pour ce qui suit, il n'est pas nécessaire de connaître la forme exacte du complexe, la forme approchée donnée par la littérature (2j) est suffisante. Il suffit de savoir que l'Europium est à peu près dans la direction de la liaison CO et à une distance de l'ordre de 3Å de l'oxygène. On constate alors que la pente de la droite de H_α est plus forte que pour H_β , donc H_α est plus loin de l'Europium que H_β . Il en résulte que le conformère stable est la forme I. On peut préciser ce résultat en employant la méthode de P.V. DEMARCO et collaborateurs (2b), qui ne fait intervenir que la distance R entre l'oxygène et un proton. Nous avons tracé la courbe : logarithme des pentes des droites précédentes en fonction du logarithme de R, pour les protons cyclohexaniques, ces distances étant mesurées sur un modèle de DREIDING. On obtient ainsi une droite (figure 1) dont la pente, calculée par moindres carrés, vaut -2,1, valeur voisine de celle trouvée par les auteurs précédents, ainsi que par Z.W. WOLKOWSKI (2w) dans le cas des oximes. Nous avons admis que cette relation linéaire était encore valable pour les protons du groupe benzyle. En reportant les valeurs des pentes obtenues pour les protons du méthyle



lène benzylique sur la droite trouvée précédemment, on obtient deux distances : 3,4Å pour H_α et 2,7Å pour H_β . Les valeurs des constantes de couplage, liées à la conformation, n'ont jamais varié, même aux plus fortes concentrations d'Europium.

Pour le phényle du groupe benzyle, l'addition du complexe $(DPM)_3Eu$ provoque un dédoublement progressif du pic initial en deux multiplets A et B de largeur constante, correspondant respectivement à 2 et 3 protons. L'Europium agissant de la même façon sur les deux protons A, ceux-ci doivent se trouver à des distances à peu près égales de l'Europium. Comme la pente de la droite est plus forte pour le groupe A que pour le reste,

il s'agit des protons les plus proches de l'Europium. Compte-tenu de la géométrie trouvée pour le CH_2 du benzyle, les deux protons du groupe A sont ceux placés en ortho. En portant la pente sur la figure (1), on obtient une distance de 5,5Å en accord avec les valeurs mesurables sur un modèle, et qui confirme la forme I ci-dessous. En ce qui concerne les trois autres protons du groupe B, on ne constate



Nous n'avons pas pu interpréter ce résultat en faisant intervenir les données géométriques publiées dans la littérature sur ce type de complexe (2j), ainsi que l'ensemble des considérations connues sur l'effet paramagnétique, en particulier le facteur angulaire en $(3\cos^2\chi-1)(2j)$. Il se peut que le cycle fasse écran à l'effet paramagnétique ou que le moment des électrons non appariés de l'Europium perturbe les électrons π du phényle pour la position considérée du cycle. Une étude plus poussée de ce phénomène est entreprise.

Dans le cas du dérivé α -dibenzilylique, l'un des phényles a un comportement normal pour ses 5 protons, le deuxième présente le même effet "d'écran" que pour le dérivé trans précédemment étudiée, ceci confirme l'effet observé, dû à une position particulière de ce phényle.

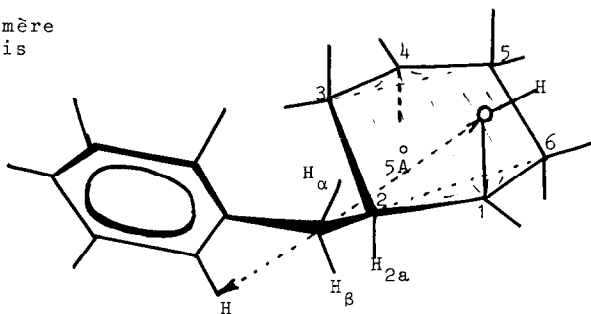
α -benzyl-cyclohexanol cis.

Il a été préparé par l'un d'entre nous (5). Son spectre R.M.N. dans CDCl_3 est formé a) d'un massif à 1,5 p.p.m. b) d'un quadruplet dû aux deux protons non équivalents du CH_2 du groupe benzyle et situé à 2,66 p.p.m. c) d'un pic à 3,84 p.p.m. dû à H_{1e} d) d'une raie fine à 7,29 p.p.m. dû au noyau benzénique. Contrairement à l'isomère trans, il n'est plus possible de mesurer les constantes de couplage entre H_{2a} et H_α , H_β .

En ajoutant de l'Europium dans la solution, on accroît la non équivalence des protons méthyléniques du benzyle, ce qui permet de mesurer les constantes de couplage. On trouve deux valeurs voisines : $J_{\text{H}_{2a}\text{H}_\alpha} = 7\text{Hz}$ et $J_{\text{H}_{2a}\text{H}_\beta} = 7,2\text{Hz}$ ce qui correspond à deux angles de 15° et 135° . Il reste alors deux possibilités comme précédemment. On reprend la même démarche que pour le dérivé trans, et on trouve des distances oxygène-proton égales à 2,8 et 3,2Å. La forme I est seule compatible avec ces données.

La mesure des distances entre l'oxygène et les protons en ortho du phényle : 5Å , est en accord avec les résultats précédents. On observe alors le même effet d'écran sur les protons méta et para du phényle. Nous proposons la

Isomère
cis



structure ci-dessous pour la forme la plus stable de l' α -benzyl-cyclohexanol cis : aux fortes concentrations d'Europium, les protons symétriques du cycle cyclohexanique (par exemple H_{3a} et H_{5a}) de l'isomère cis deviennent non équivalents, ce que l'on n'observe pas avec le dérivé trans.

En conclusion, le tris(dipivalométhano)Eu III, peut être employé pour des déterminations conformationnelles en permettant l'évaluation de certaines distances. Toutefois l'existence d'un "effet d'écran", qui reste à pré-

ciser, peut perturber l'interprétation des données obtenues par cette méthode.

Nous remercions Monsieur le Professeur BARRIOL pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de ces recherches.

Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de M.C. ~~APPELLE~~.

REFERENCES

- 1) C.C. HINCKLEY, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160, (1969)
- 2) a) L.H. KEITH, Tetrah. Lett., (1971), 3
b) P.V. DEMARCO, T.K. ELZEY, R. BURTON-LEWIS et E. WENKERT
J. Am. Chem. Soc., **92**, 5734 et 5737, (1970)
c) J. BRIGGS, G.H. FROST, F.A. HART, G.P. MOSS et M.L. STANIFORTH
Chem. Com., (1970), 749
d) G.H. WAHL Jr. et Mr. PETERSON Jr., J. Chem. Soc., (D), (1970), 1167
e) J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., **93**, 641, (1971)
f) D.R. CRUMP, J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS, Tetrah. Lett., (1970), 4419
g) R.A. BAUMAN, Tetrah. Lett., (1971), 419
h) H. KART et G.M. LOVE, Tetrah. Lett., (1971), 625
i) K.K. ANDERSEN et J.J. UEBEL, Tetrah. Lett., (1970), 5253
j) J. BRIGGS, F.A. HART et G.P. MOSS, Chem. Com., (1970), 1506
k) A.F. COCKERILL et D.M. RACKHAM, Tetrah. Lett., (1970), 5149 et 5153
l) D.R. CRUMP, J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS, Tetrah. Lett., (1970), 4949
m) P. GIRARD, H. KAGAN et S. DAVID, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970), 4515
n) C.C. HINCKLEY, J. Org. Chem., **35**, 2834, (1970)
o) K.J. LISKA, A.F. FENTIMAN et R.L. FOLTZ, Tetrah. Lett., (1970), 4657
p) K.J. MORALLEE, E. NIEBOER, F.J.C. ROSSOTTI, R.J.P. WILLIAMS, A.V. XAVIER
et R.A. DWEK, Chem. Com., (1970), 1132
q) J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS, Chem. Com., (1970), 422
r) O. ACHMATOWITZ, A. EJCHART, J. JURCZAK, L. KOZERSKI et J. St-PYREK
Chem. Com., (1971), 98
s) S.G. LEVINE et R.E. HICKS, Tetrah. Lett., (1971), 311
t) K. TORI, Y. YOSHIMURA et R. MUNAYUKI, Tetrah. Lett., (1971), 333
u) R.E. RONDEAU et R.E. SIEVERS, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1522, (1971)
v) C. BEAUTE, Z.W. WOLKOWSKI et N. THOAI, Tetrah. Lett., (1971), 817
w) Z.W. WOLKOWSKI, Tetrah. Lett., (1971), 821 et 925
- 3) R. CORNUBERT, G. BARRAUD, M. CORMIER, M. DESCHARMES et H. GUNTHER-EGGERT,
Bull. Soc. Chim. Fr., (1955), 400
- 4) M. KARPLUS, J. Chem. Phys., **30**, 11, (1959)
- 5) M.M. CLAUDON, Thèse Université de Nancy (1965)