

RESONANCE DU PROTON HYDROXYLE
A BASSE TEMPERATURE.
APPLICATION A L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE
DES CYCLOHEXANOLS.

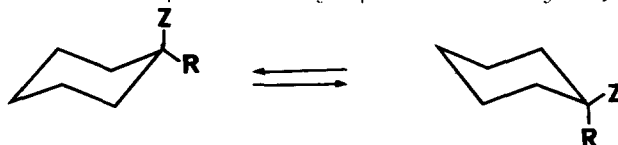
J. MOULINES, J.-P. BATS & M. PETRAUD

Laboratoire de Chimie Appliquée

Université de Bordeaux I, 33 - TALENCE, France.

(Received in France 8 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

Les méthodes d'analyse conformationnelle par RMN des systèmes cyclohexaniques sont basées sur des mesures soit d'intensité, soit de déplacement chimique, soit de constante de couplage (1). Elles s'appliquent, en principe, à n'importe quel proton dont la position varie par inversion du cycle. En pratique, elles intéressent surtout le proton, H- α , lié au carbone porteur d'un groupement électronégatif, Z.



L'étude des cyclohexanes gem-disubstitués pose, par suite de l'absence de H- α , le problème du choix d'un autre repère conformationnel. Avec les alkyl-1 cyclohexanols-1 (Z=OH), la solution la plus simple consiste à prendre le proton hydroxyle. Ce dernier n'étant pas couplé (R \neq H) les méthodes d'analyse se trouvent alors restreintes à des mesures de déplacement chimique ou d'intensité. On a effectivement tiré parti de la première de ces deux possibilités (2,3,4) mais non, à notre connaissance, de la seconde. Nous avons donc observé la résonance du proton hydroxyle d'une série d'alkyl-1 cyclohexanols-1 dont la vitesse d'interconversion était ralentie thermiquement.

En refroidissant, par exemple, une solution d'éthyl-1 cyclohexanol-1 dans CD₃COCD₃ anhydre, le singulet du -OH subit d'abord un déplacement paramagnétique puis, la température décroissant, il se dédouble progressivement pour donner finalement naissance à deux pics distants d'une vingtaine d'hertz à 60 MHz. Notons que CD₃COCD₃ peut, pour des raisons de solubilité, être remplacée, sans inconvénient, par CS₂. L'intégration des pics ainsi séparés permet de déterminer la position de l'équilibre conformationnel*. Auparavant nous avons vérifié sur des tert-butyl-4 alkyl-1 cyclohexanols-1 cis et trans que, dans les solvants utilisés, à basse température, le proton d'un groupement hydroxyle axial résonne à champ plus fort que celui d'un groupement

* en se plaçant dans les conditions expérimentales précisées par F.R. JENSEN & coll. (8).

hydroxyle équatorial. L'ordre d'apparition de ces signaux est donc identique à celui observé dans le CCl_4 à dilution infinie (2) et dans le DMSO (5,6). Chaque fois que la comparaison peut être établie ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}\equiv\text{CH}$) nos valeurs (voir tableau) sont en bon accord avec celles tirées de mesures de déplacement chimique du -OH. En outre, le résultat obtenu pour l'éthynyl-1 cyclohexanol-1 se trouve confirmé par examen du proton du *groupement éthynyle*. En effet celui-ci, à froid, donne aussi naissance à deux pics distincts* présentant le même rapport d'intensité que les pics dus au proton hydroxyle.

Nous avons ensuite étendu notre étude à quelques cyclohexanols secondaires ($\text{R}=\text{H}$). Nous nous arrêterons plus particulièrement au cas du tétradéuto-2,2,6,6 cyclohexanol qui, à la température de l'expérience, est soluble à la fois dans CD_3COCD_3 et CS_2 . Dans le premier de ces solvants les signaux correspondant à -OH axial et à -OH équatorial apparaissent chacun sous forme de doublet par suite du couplage avec $\text{H}-\alpha$ (voir figure). En accord avec nos précédentes attributions, le proton le plus déblindé est aussi le plus fortement couplé. En effet, J_{HCOH} prend sa valeur maximale lorsque le groupement hydroxyle est en position équatoriale (6,7). La multiplicité des signaux ne se manifeste pas avec autant de netteté dans CS_2 , sans doute parce que la vitesse d'échange intermoléculaire du proton hydroxyle n'est pas suffisamment réduite.

Les mesures d'intensité ont été effectuées en parallèle sur les signaux provenant, d'une part du proton hydroxyle, d'autre part de $\text{H}-\alpha$. Tous les résultats (voir Tableau) se recoupent et cadrent convenablement avec les données de la littérature.

En conclusion, il ressort de ce travail que l'observation de la résonance du proton hydroxyle à basse température peut être mise à profit pour l'analyse conformationnelle des cyclohexanols. Le proton hydroxyle offre sur $\text{H}-\alpha$ — utilisé d'habitude — outre l'avantage d'être toujours présent, celui de donner un signal moins large situé dans une région du spectre généralement exempte d'autres absorptions.

* Le proton du groupement éthynyle axial résonne à champ plus faible que celui du groupement éthynyle équatorial.

Tableau

R	Temp., °C †	Solvant ^x	% OH ax.	% OH éq.	$\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ Kcal/mole	Méthode [§]	Réf.
-CH ₃	-80	CS ₂	75%	25%	-0,41 ± 0,04	I(OH)	† (4)
	+35	DMSO	-	-	-0,35	δ(OH)	
-CH ₂ CH ₃	-82	CS ₂	77%	23%	-0,47 ± 0,06	I(OH)	†
	-82	(CD ₃) ₂ CO	81%	19%	-0,56 ± 0,06	id.	†
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-80	CS ₂	80%	20%	-0,54 ± 0,02	I(OH)	†
-C≡CH	-80	(CD ₃) ₂ CO	19,5%	80,5%	-0,55 ± 0,02	I(OH)	†
	-80	(CD ₃) ₂ CO	19%	81%	-0,56 ± 0,02	I(≡CH)	†
	+41	CCl ₄			-0,60	δ(OH)	(2)
-CH ₂ CH=CH ₂	-80	(CD ₃) ₂ CO	78%	22%	-0,49 ± 0,05	I(OH)	†
H* (2,2,6,6,D ₄)	-76	CS ₂	5%	95%	-1,17 ± 0,05	I(OH)	†
	-78	(CD ₃) ₂ CO	6,5%	93,5%	-1,05 ± 0,02	id.	†
	-76	CS ₂	5%	95%	-1,17 ± 0,05	I(H-α)	†
	-78	(CD ₃) ₂ CO	6,8%	93,2%	-1,02 ± 0,02	id.	†
	-83	CS ₂			-0,93 ± 0,05	id.	(9)
	-83	(CD ₃) ₂ CO			-0,97 ± 0,05	id.	(9)
H*	-84	CS ₂	8%	92%	-0,92 ± 0,07	I(OH)	†
	-84	CS ₂	7,3%	92,7%	-0,96 ± 0,04	I(H-α)	†
	-75(?)	CS ₂	7,1%	92,9%		id.	(10)
H (cis Me=4)	-80	CS ₂	85,3%	14,7%	-0,68 ± 0,03	I(OH)	†
	-80	CS ₂	84,5%	15,5%	-0,66 ± 0,03	I(H-α)	†
	+35	DMSO			-0,66	δ(OH)	(7)
	+35	DMSO			-0,61 ± 0,11	J(HCOH)	(7)

† déterminée à ± 2°C . ^x solution ~ 0,5M . [§] I : intensité du signal à basse température.

δ : déplacement chimique , J : constante de couplage.

† la présente étude . * pour les résultats obtenus par d'autres méthodes se référer à 1) et 11) .

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre RMN VARIAN A 60A . Les surfaces des pics sont déterminées à l'aide d'un voltmètre digital.

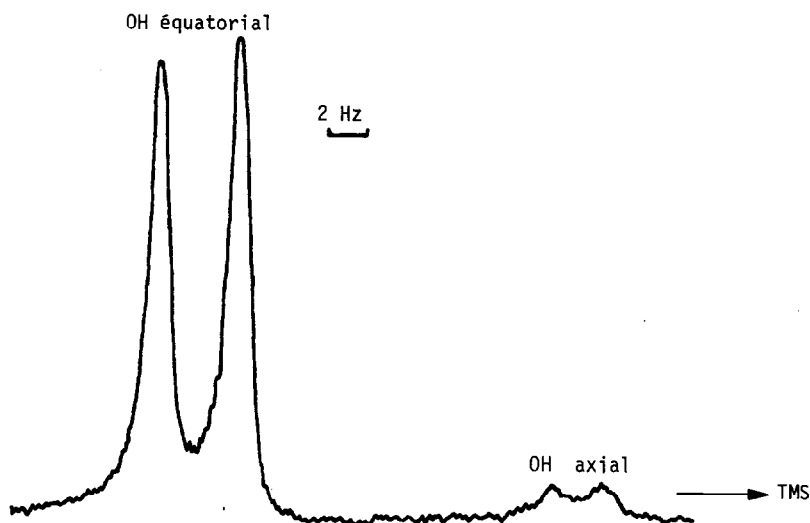


Figure - Signaux du proton hydroxyle du tétadeutéro-2,2,6,6 cyclohexanol (0,5M dans CD_3COCD_3) à -78° .

BIBLIOGRAPHIE

- 1) -a N.C. FRANKLIN & H. FELTKAMP, *Angew. Chem. [International]*, **4**, 774 (1965).
- b H. BOOTH "*Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*", Pergamon Press, 1969, vol. **5**, p. 149.
- c F.R. JENSEN & C.H. BUSHWELLER "*Advances in Alicyclic Chemistry*", Academic Press, 1971, vol. **3**, p. 139.
- 2) R.J. OUELLETTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3089 (1964).
- 3) R.J. OUELLETTE, K. LIPTAK & G.E. BOOTH, *J. Org. Chem.*, **31**, 546 (1966).
- 4) J.J. UEBEL & H.W. GOODWIN, *J. Org. Chem.*, **33**, 3317 (1968).
- 5) O.L. CHAPMAN & R.W. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1256 (1964).
- 6) C.P. RADER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1713 (1966).
- 7) J.J. UEBEL & H.W. GOODWIN, *J. Org. Chem.*, **31**, 2040 (1966).
- 8) F.R. JENSEN, C.H. BUSHWELLER & B.H. BECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 344 (1969).
- 9) C.H. BUSHWELLER, J.A. BEACH, J.W. O'NEIL & G.U. RAO, *J. Org. Chem.*, **35**, 2086 (1970).
- 10) W.C. NEIKAM & B.P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, **38**, 445 (1963).
- 11) J.A. HIRSCH, "*Topics in Stereochemistry*", Interscience Pub., 1967, vol. **1**, p. 199.