

ETUDE CRITIQUE DU PROBLEME DE LA LIAISON HYDROGENE  
INTRAMOLECULAIRE AVEC UN CYCLOPROPANE :  
SUR L'ABSENCE D'UNE TELLE ASSOCIATION DANS LE CYCLOPROPYL METHANOL

par J.L. Pierre et R. Perraud  
Laboratoire de Chimie Organique - Domaine Universitaire  
Cedex 53 - 38000 Grenoble - France

(Received in France 12 April 1973; received in UK for publication 17 April 1973)

Le caractère  $\pi$  des liaisons du cyclopropane est bien connu et plusieurs auteurs ont envisagé le cycle comme accepteur de proton dans les liaisons hydrogène. Des calculs théoriques et de nombreuses études expérimentales ont été effectués concernant les cyclopropanes protonés. La protonation a lieu préférentiellement dans le plan du cycle, dans la direction du milieu de la liaison C-C (1) :



Des preuves expérimentales irréfutables ont été apportées à l'intervention d'une liaison [H...cyclopropane], par une étude de systèmes phénols-cyclopropane (2). SCHENCK et ANET (3) ont mis en évidence diverses associations avec le cyclopropane utilisé alors comme solvant de composés polaires, associations qui ont lieu avec un côté du cycle, selon le schéma précédent.

La *possibilité* pour le cyclopropane de fonctionner comme accepteur dans une liaison hydrogène ne peut être mise en doute, mais par contre nous ne souscrivons pas aux conclusions de JORIS et coll. (2) qui, à la suite d'études dans l'infrarouge de cyclopropyl carbinols avaient conclu à l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires hydroxyle-cyclopropane\*.

Nous ne rediscuterons ci-après que du cyclopropyl-méthanol, mais pour tous les alcools cyclopropaniques que nous avons étudiés, nous avons conclu à l'absence d'une telle association.

---

\* Quelques auteurs se sont malheureusement appuyés sur cette étude et ont pris l'existence de cette association comme hypothèse de travail (4), (5).

A partir de différentes méthodes, en résonance magnétique nucléaire, nous avons examiné les problèmes conformationnels de ce composé.

Il a été montré par spectroscopie de micro-ondes que le méthyl cyclopropane avait une barrière de rotation d'ordre trois, proche de celle de l'éthane (6) :  $2,86 \pm 0,05 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ . Nous avons donc envisagé pour le cyclopropyl-méthanol une barrière classique.

- L'étude de la constante de couplage vicinal  $JH_1H_2$  à température variable (7) nous avait permis de conclure que l'isomère de rotation -a- était thermodynamiquement défavorisé. Dans  $\text{CCl}_4$  à  $35^\circ$ , à titre indicatif nous avons estimé :  $N_a = 0,1$  à  $0,2$  ;  $N_g = N_{\bar{g}} = 0,4$  à  $0,45$  (figure I).

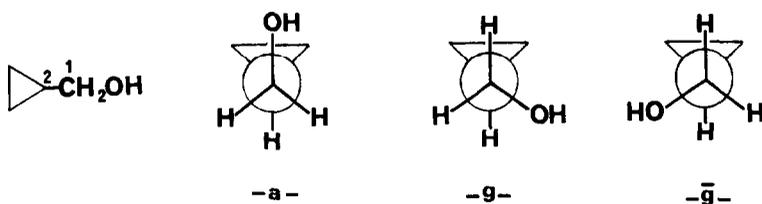


Figure I : Isomères de rotation du cyclopropyl méthanol

Ce résultat a été confirmé par une étude ultérieure effectuée par spectroscopie de micro-ondes, à  $25^\circ$  sous  $0,05$  torr : seuls g (et  $\bar{g}$ ) sont mis en évidence (8).

La constante de couplage  $JH_1H_2$  n'est pratiquement pas modifiée lorsque l'on passe de  $\text{CCl}_4$  à la pyridine ou au DMSO.

Ce résultat indique que la répartition conformationnelle est pratiquement la même dans les trois solvants. Or, la pyridine ou le DMSO sont connus pour s'associer fortement avec les groupements hydroxyles ; si une liaison intramoléculaire avait été présente dans  $\text{CCl}_4$ , sa rupture aurait normalement dû engendrer des modifications dans la répartition conformationnelle, ce qui n'a pas été observé. En outre, si une chélation n'est pas exclue à partir d'un isomère de rotation du type g, c'est à partir de l'isomère a dont la population est négligeable ou nulle, et qui est thermodynamiquement défavorisé, qu'il est possible de se rapprocher le plus de la géométrie du cyclopropane protoné. A ce stade, nous concluons donc à l'absence d'une liaison hydrogène intramoléculaire pour le cyclopropyl-méthanol, dans les conditions considérées (solution à 5 % en volume dans  $\text{CCl}_4$  à  $35^\circ\text{C}$ ).

A l'appui de cette conclusion, des études similaires effectuées sur le glycidol (7) pour lequel la liaison hydrogène intramoléculaire ne peut être mise en doute, ont montré que  $JH_1H_2$  était largement modifié lorsque l'on passait de  $\text{CCl}_4$  à la pyridine ou au DMSO.

- *Etude de la constante de couplage JHOCH* : cette constante de couplage est également identique dans  $\text{CCl}_4$  ( $J = 5,6$  Hz) et le DMSO ( $J = 5,7$  Hz), alors que pour le glycidol, elle est largement modifiée par le solvant ( $J_{\text{CCl}_4}^{\text{HOCH}} = 6,2$  et  $6,7$  Hz, les protons  $\text{H}_4$  étant diastéréotopiques ;  $J_{\text{DMSO}}^{\text{HOCH}} = 5,7$  Hz, les protons  $\text{H}_4$  apparaissant comme équivalents). En outre, l'effet de la température sur la constante JHOCH dans  $\text{CCl}_4$  indique clairement qu'est favorisé l'isomère de rotation anti, qui ne permet pas l'établissement d'une liaison intramoléculaire (figure II).

- *Etude de la pente à la limite (LS) et de  $\delta\text{OH}$  (9)* : cette technique qui implique la dilution maximum, comparable à celle utilisée en IR, appliquée de manière comparée au cyclopropyl-méthanol et à un epoxy-alcool, a également conduit à réfuter l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire pour le cyclopropyl-méthanol.

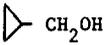
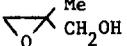
	$\delta$ Hz (liquide OH pur)	$\delta$ Hz OH - $\infty$	$\Delta$ ("H bond shift")	LS (Hz/N)
iPr - OH	313	48	265	1235
 $\text{CH}_2\text{OH}$	322	38,5	293,5	3000
 $\text{Me}$ $\text{CH}_2\text{OH}$	322,3	82	178,6	625

Tableau I

Les résultats du tableau I sont éloquents, une chelation devant augmenter  $\delta\text{OH} - \infty$ , diminuer  $\Delta$  et surtout diminuer LS.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux concordants nous permet d'affirmer que le cyclopropyl-méthanol ne présente pas d'association intramoléculaire hydroxyle-cyclopropane.

Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude dans l'infra-rouge de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  libre de cet alcool et de comparer nos résultats à ceux de JORIS et coll. (2) qui avait conclu à l'existence d'une telle liaison. Nous avons travaillé sur des solutions de 0,008 M, concentration à laquelle la bande associée des alcools a complètement disparu, dans du tétrachlorure de carbone très pur, laissé en contact avec  $\text{P}_2\text{O}_5$  pendant plusieurs mois. Les cuves de quartz utilisées étaient de 2 cm et la température envisagée pour comparer les différents spectres est soigneusement maintenue à 20°C.

Nous constatons que la bande est fortement disymétrique, présentant un fort épaulement du côté des fréquences élevées à  $3635 \text{ cm}^{-1}$  et un maximum net à  $3620 \text{ cm}^{-1}$ .

La bande à  $3635\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au conformère anti, celle à  $3620\text{ cm}^{-1}$  au conformère gauche, en accord avec la figure II. Il est fondamental de noter que, par rapport aux alcools saturés, les deux bandes subissent un abaissement de fréquence, respectivement de  $5\text{ cm}^{-1}$  et  $6\text{ cm}^{-1}$ , soit pratiquement de la même valeur. Si une chélation était intervenue, seule la bande correspondant à l'isomère gauche aurait subi un abaissement de fréquence\*, puisque seul un rotamère de ce type est géométriquement susceptible de donner lieu à la chélation.



Figure II :  $\nu_{\text{OH}}$  des alcools primaires

L'abaissement global des fréquences des deux bandes est donc un effet propre du substituant cyclopropane (peut-être un effet inductif) et le résultat obtenu par IR confirme nos conclusions précédentes : il n'y a pas association intramoléculaire.

JORIS et coll. (2) rapportent, pour le cyclopropane méthanol, deux bandes respectivement à  $3631\text{ cm}^{-1}$  et  $3615\text{ cm}^{-1}$ , soit un résultat un peu différent du nôtre. Ils attribuent la bande à  $3615\text{ cm}^{-1}$  au rotamère gauche (nous sommes d'accord sur ce point) qu'ils considèrent comme associé intramoléculairement du fait de l'abaissement de fréquence et de l'écart ( $3631 - 3615 = 16\text{ cm}^{-1}$ ) élevé entre les deux vibrations. Or l'écart de  $16\text{ cm}^{-1}$  est peu différent de l'écart observé pour les alcools saturés ( $3640 - 3626 = 14\text{ cm}^{-1}$ ). Il semble que JORIS et coll. n'aient pas tenu compte du fait que les deux bandes ont simultanément leur fréquence abaissée, ce qui est pourtant le point fondamental.

\* De toutes façons,  $6\text{ cm}^{-1}$  aurait constitué un abaissement très faible par rapport aux liaisons intramoléculaires usuelles. Ainsi, pour le glycidol, le spectre IR en solution  $8,10^{-5}\text{ M}$  dans  $\text{CCl}_4$  montre trois bandes :  $3640\text{ cm}^{-1}$  (épaulement),  $3615\text{ cm}^{-1}$ ,  $3595\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière témoignant d'une forte liaison intramoléculaire.

- 
- (1) R. HOFFMAN. J. Chem. Phys. (1964), 40, 2480.
  - (2) L. JORIS, P. VON SCHLEYER, R. GLEITER. J. amer. Chem. Soc. (1968), 90, 327.
  - (3) G.E. SCHENK, F.A.L. ANET. Tetrah. Letters (1971), 2779.
  - (4) J.J. GAJEWSKI, L.T. BURKA. J. Org. Chem. (1970), 35, 2190.
  - (5) R. MAURIN, M. BERTRAND. Bull. Soc. Chim. (1970), 2261.
  - (6) R.G. FORD, R.A. BEAUDET. J. Chem. Phys. (1968), 48, 4671.
  - (7) J.L. PIERRE, R. PERRAUD, P. ARNAUD. Bull. Soc. Chim. (1970), 4459.
  - (8) A. BHAUMIK, WVF. BROOKS, S.C. DASS, KVLN. SASTRY. Can. J. Chem. (1970), 48, 2949.
  - (9) J.L. PIERRE, R. PERRAUD. C.R. Acad. Sc. (1972), 274 C, 205.