

UTILISATION DES DEPLACEMENTS INDUITS PAR UN COMPLEXE DE L'EUROPIUM SUR LES SIGNAUX DES PROTONS VOISINS D'UN CARBONYLE POUR LA DETERMINATION DES VITESSES D'ECHANGE H-D DE CHACUN DES QUATRE PROTONS EN α DU C=O DE LA DECALONE-2 TRANS.

par : P. METZGER et E. CASADEVALL.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS, L.A. n° 161, 11, rue P. et M. Curie - 75005 PARIS

(Received in France 13 July 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Pour une cétone cyclique dont le carbonyle se situe entre deux groupements CH_2 , il n'est pas possible d'accéder directement, par RMN du proton, aux vitesses d'échange H-D pour chacun des hydrogènes en α du carbonyle, en raison de la faible différence entre les déplacements chimiques de ces hydrogènes et des autres hydrogènes du cycle. On peut, pour suivre l'incorporation stéréospécifique du deutérium à un site donné, faire appel à la RMN du deutéron (1) ; mais cette technique ne nous ayant pas permis, dans le cas de la décalone-1 trans, d'obtenir les résultats escomptés (2), nous avons envisagé d'utiliser la RMN du proton en mettant à profit les déplacements sélectifs provoqués par les complexes des lanthanides sur les signaux des protons situés dans le voisinage d'un carbonyle (3).

Alors que sur le spectre à 100 Mc de la décalone-2 trans, l'ensemble des protons forme un massif unique étalé de 0,8 à 2,2 ppm, on observe sur le spectre du même composé (20 mg dans 0,4 cc de CCl_4) en présence de 0,8 équivalent (75 mg) du complexe $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, 8 signaux respectivement centrés à 13,12 (1 H) ; 12,80 (1 H) ; 11,34 (1 H) ; 10,94 (1 H) ; 6,40 (2 H) ; 5,13 (2 H) ; 3,50 (3 H) et 2,80 (5 H) (δ en ppm par rapport au TMS).

Des expériences de double irradiation nous ont permis d'attribuer les signaux résonnant aux champs les plus bas, aux quatre protons en α et α' du carbonyle. La configuration axiale ou équatoriale et la position en 1 ou en 3 de ces quatre protons ont été déterminées à partir de leurs constantes de couplage. Les valeurs de celles-ci obtenues par double irradiation et analyse au premier ordre sont rapportées dans le tableau I.

Tableau I : Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons en α du carbonyle de la décalone-2 trans, en présence de 0,8 équivalent de $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ - solvant CCl_4 (11).

configuration du proton	H-3e	H-3a	H-1e	H-1a
δ en ppm	13,12	11,34	12,80	10,94
multiplicité du signal	doublet	sextuplet	doublet	triplet
L 1/2 en Hz	24	36	22	28
J en Hz	$J^2 = 14$	$J^2 = 14$ $J^3 = 6$ et 14	$J^2 = 14$	$J^2 = 14$ $J^3 = 14$

L 1/2 = largeur à mi-hauteur.

Grâce à cette bonne séparation des signaux des protons 1a, 1e, 3a et 3e sur le spectre de la décalone-2 trans en présence du complexe $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, l'étude cinétique de leur échange par le deutérium a pu être réalisée.

Conditions expérimentales : La cinétique a été conduite à partir d'une solution de $4.2 \cdot 10^{-3}$ mole de cétone dans 7 cm^3 de $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}-\text{D}_2\text{SO}_4$ 0,02 M à 35°C . Les prélèvements effectués à des temps différents, après dilution dans CCl_4 , sont neutralisés par addition de CO_3Na_2 anhydre à froid. Pour chaque échantillon ainsi recueilli après extraction, nous avons enregistré le spectre de RMN pour les mêmes concentrations relatives en cétone et en sel d'europium que celles indiquées précédemment, et ceci aussitôt la solution préparée afin de limiter, dans ce milieu, tout échange parasite susceptible de modifier la répartition du deutérium au niveau de la décalone-2 (4).

La deutérioration à chacun des quatre sites : 3a, 3e, 1a, 1e a été suivie, pour chaque échantillon, au moyen de l'intégration des signaux des différents protons, le signal situé à 6,40 ppm correspondant à deux protons non échangeables servant de référence interne. Les constantes de vitesse expérimentale de pseudo-premier ordre (5) k_{3a} , k_{3e} , k_{1a} , k_{1e} , rapportées dans le tableau II ont été calculées à partir des pentes des droites respectives obtenues en portant $\log(\text{Aire de H}) = f(t)$. Le taux d'erreur sur chaque valeur de k a été évalué à 10 %.

Tableau II - Constantes cinétiques d'échange H-D.

configuration du proton	H-3e	H-3a	H-1e	H-1a
$k \cdot 10^4$, en s^{-1}	3,9	8,7	1,6	3,4

L'examen du tableau II permet de faire plusieurs observations ; il ressort tout d'abord que la vitesse de deutérioration, et donc d'énolisation, vers la position 3 est supérieure à celle vers la position 1, puisque la somme des constantes $k_{\text{H}_{3a}} + k_{\text{H}_{3e}}$ est supérieure à celle des constantes $k_{\text{H}_{1a}} + k_{\text{H}_{1e}}$.

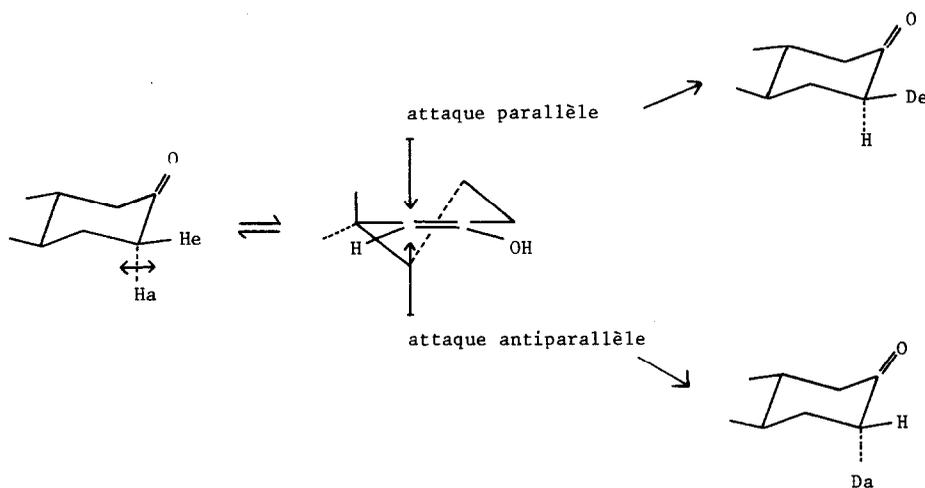
Dans une étude antérieure nous avons montré (6) que la stabilité relative des énols susceptibles de se former est un des facteurs qui détermine l'orientation préférentielle de l'énolisation en α ou en α' du carbonyle. Les résultats que nous rapportons ici confirment ces conclusions, puisque l'on sait que l'acétoxy-2 octaline-2,3 trans est plus stable que l'acétoxy-2 octaline-1,2 trans, le rapport à l'équilibre des deux esters d'énols étant 72/28 en faveur du dérivé -2,3 (7).

Il apparaît d'autre part que pour une position donnée, l'échange d'un proton axial est plus rapide que l'échange d'un proton équatorial, avec un rapport $\frac{k_{\text{Ha}}}{k_{\text{He}}}$ voisin de 2 pour les deux positions considérées.

Remarque : Il nous paraît nécessaire de faire remarquer que les constantes indiquées dans le tableau II n'ont pas la même signification que celles précédemment rapportées (5) pour les cétones α -halogénées dont nous avons étudié les cinétiques de deutérioration. Pour les composés halogénés, les constantes k_{Ha} et k_{He} calculées comme dans ce travail, à partir de la

variation de l'aire du signal du proton qui subit l'échange avec le deutérium (il s'agit dans ce cas du proton au pied de l'halogène), représentent respectivement les vitesses de coupure d'une liaison C-H axiale ou C-H équatoriale du groupement $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$. Il n'en est pas de même ici où à partir de la variation de l'aire du signal d'un proton donné, on mesure seulement la cinétique de son échange par du deutérium. En effet, en raison de la non stéréospécificité de la cétonisation des énols cycliques (8), à la coupure d'une liaison C-H axiale (énolisation) peut correspondre (cétonisation) la formation d'une liaison C-D axiale ou C-D équatoriale. Ceci se traduit alors, soit par une diminution de l'aire du signal du proton axial, soit par une diminution de l'aire du signal du proton équatorial sans que, dans ce dernier cas, une liaison C-H équatoriale ait été effectivement coupée (schéma I). Le même raisonnement s'applique à la coupure d'une liaison C-H équatoriale.

Réciproquement, une liaison C-H axiale ou équatoriale peut être coupée sans qu'il en résulte pour autant une variation de l'aire du proton correspondant.



En fait, pour déterminer les constantes de vitesses de coupures des liaisons C-H axiale et C-H équatoriale en α du C=O de la décalone-2 trans, dans le but de les comparer à celles déjà obtenues pour les décalones-2 α -halogénées, il est nécessaire d'étudier la deutération de composés stéréospécifiquement monodeutériés en position axiale ou équatoriale.

Pour ces composés, et à condition que les constantes de coupure k_{Da} et k_{De} soit respectivement inférieures à k_{He} et k_{Ha} (9), la mesure de la variation de l'aire du signal du proton géminé au deutérium, dans les conditions expérimentales identiques à celles que nous venons de rapporter, permettra d'obtenir la constante de vitesse de coupure de cette liaison.

Conclusion : L'emploi d'un complexe de l'euprium s'est révélé un excellent outil, permettant de déterminer par RMN du proton les vitesses d'échange H-D de chacun des quatre

protons en α du carbonyle de la décalone-2 trans. La méthode paraît généralisable à un grand nombre de cétones cycliques présentant un méthylène de part et d'autre du carbonyle. Elle peut également permettre, à partir de cétones du même type mais st r osp cifiquement monodeut ri es, de mesurer les vitesses de coupure des liaisons CH axiale ou CH équatoriale du groupement



BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. DIEHL et Th. LEIPERT. Helv. chim. Acta., 47, 545 (1964).
- 2) E. CASADEVALL et P. METZGER. Tetrahedron Letters 4199 (1970).
- 3) J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS. Chem. Comm., 422 (1970) et B.C. MAYO Chem. Soc. Rev. 2, 49 (1973).
- 4) Nous avons observé un abaissement du pourcentage de deut riation de la décalone après plusieurs jours de contact avec une solution du complexe $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.
- 5) P. MOREAU, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL. Bull. Soc. chim., 649 (1972).
P. METZGER, Thèse 3 me cycle, MONTPELLIER 1971 et résultats non publiés.
- 6) P. METZGER, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL; Tetrahedron Letters sous presse.
- 7) H.D. HOUSE et B.M. TROST. J. org. Chem., 30, 1341 (1965).
- 8) E.S. COREY et R.A. SNEEN. J. amer. chem. Soc., 78 6269 (1956) et J. WALLS et E. TOROMANOFF. Bull. Soc. chim. 758 (1961).
- 9) Ceci paraît possible compte tenu de l'effet isotopique élevé (> 6) que présentent les réactions d'énolisation (10) et des résultats que nous avons obtenus ici.
- 10) R.P. BELL. The proton in Chemistry - Cornell University Press - New-York p. 201 (1959) et J. TOULLEC. Thèse PARIS 1973.
- 11) Les spectres ont été enregistrés sur un appareil VARIAN XL 100, au laboratoire de RMN de l'E.N.S.C.P. Nous remercions très vivement Madame M.J. POUET pour ces enregistrements et pour les expériences de double irradiation.