

LE FERROCENE DICARBOXYLATE DE TETRAMETHYL-2,2,6,6 PIPERIDINYL-4 OXYLE-1 :

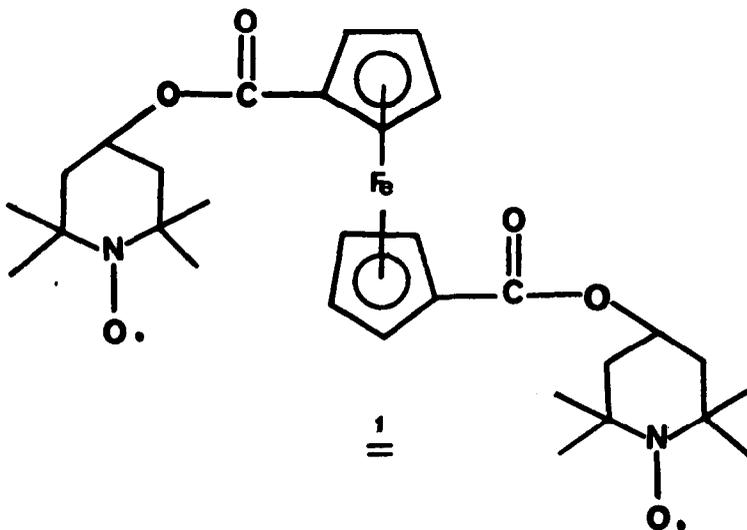
MOUVEMENT INTERNE ET CONFORMATION

Brigitte NICKEL et André RASSAT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale,  
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 20, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,  
85, F.38041 GRENOBLE CEDEX, France.

(Received in France 29 November 1977; received in UK for publication 22 December 1977)

Dans le but d'étudier par résonance paramagnétique électronique les mouvements internes dans des dérivés du ferrocène, nous avons préparé un dérivé marqué par des fonctions nitroxydes : le ferrocène dicarboxylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyle-1 1 (Fig.1) par condensation du chlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique -1,1' sur le tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyle-1, en présence de pyridine dans le benzène anhydre \*.



Le produit est purifié par chromatographie sur alumine (activité III) puis recristallisé dans le benzène. F = 163°C.

(\*) Le spectre de masse, la microanalyse, les spectres infra-rouge, ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire (du produit réduit)<sup>18</sup> sont en accord avec la formule.

Fig. 2 : Spectre R.P.E. de  $\frac{1}{2}$  en solution dans la décaline :  
t = 20°C.

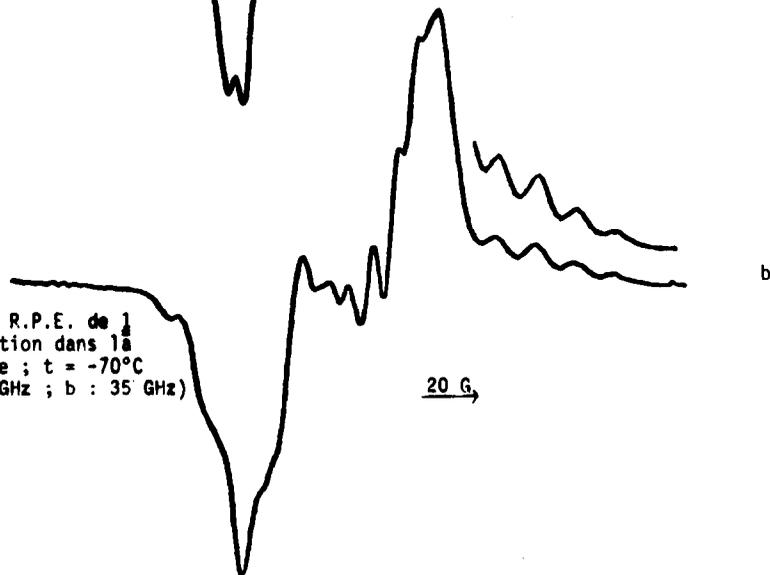
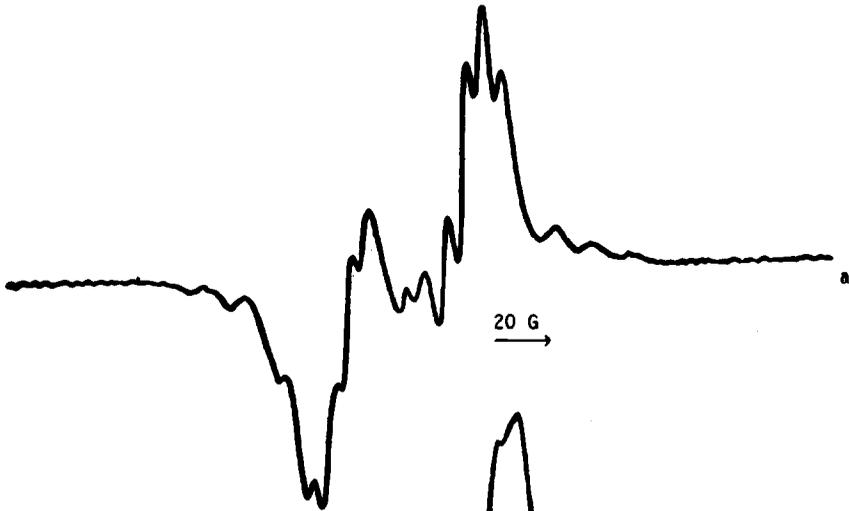
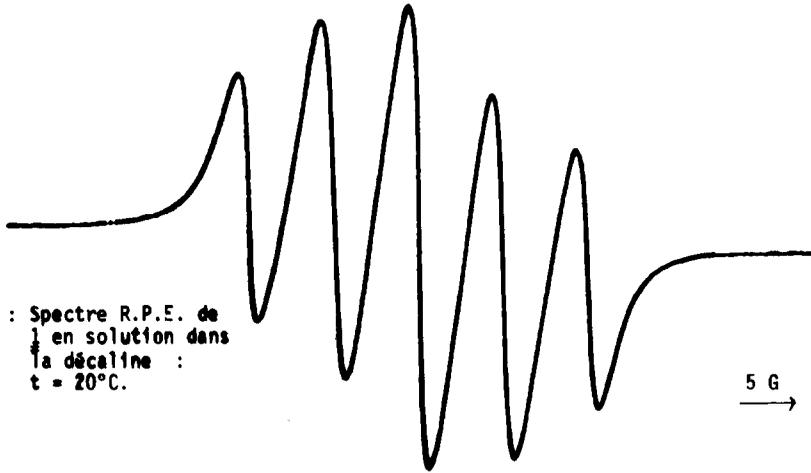


Fig. 3 : Spectre R.P.E. de  $\frac{1}{2}$  en solution dans la décaline ; t = -70°C  
(a : 9 GHz ; b : 35 GHz)

### Etude par résonance paramagnétique électronique.

A température ordinaire dans le benzène, le cyclohexane, la décàline, le pentane, l'éthanol, le diméthylsulfoxyde, la diméthylformamide et le cyclopentadiène, le spectre du diester 1 présente cinq raies (Fig. 2) caractéristiques d'un biradical à échange fort <sup>1</sup>.

Les raies 2 et 4 peuvent être élargies par rapport aux raies 1 et 5 par des mouvements internes, par modulation de l'interaction d'échange  $J$  <sup>2,3,4</sup>. On peut en déduire l'énergie d'activation  $E$  d'un mouvement interne, en admettant que les élargissements  $S_2$  et  $S_4$  des raies 2 et 4 par rapport aux raies 1 et 5 sont donnés par <sup>2,6</sup> :

$$\text{Log } S_2 = \text{Log } S_4 = A + E/RT$$

$$\text{avec } S_2 = \Delta H_2 - \Delta H_1 \quad \text{et} \quad S_4 = \Delta H_4 - \Delta H_5$$

où  $\Delta H_i$  représente la largeur pic à pic de la raie  $i$ .

Dans les solvants tels que l'éthanol, le diméthylsulfoxyde, la diméthylformamide, l'éthylène glycol, l'orthoterphényle et le cyclopentadiène, on voit apparaître de façon irréversible un spectre à 3 raies qui se superpose au spectre initial à 5 raies : dans ces solvants, le biradical réagit pour donner un ou plusieurs monoradicaux.

Dans les solvants où le spectre n'évolue pas de façon irréversible, et donc, où le composé est stable (benzène, cyclohexane, décàline), les différences de largeurs de raies  $S_2$  et  $S_4$  restent constantes, aux erreurs expérimentales près, en fonction de la température. Deux conclusions sont possibles : a) l'énergie d'activation est faible (nulle à la précision de la méthode) ; b) le composé se trouve dans une conformation bloquée.

Or, on attend pour l'inversion du cycle pipéridinique, une énergie d'activation de l'ordre de 4,9 ou 6 kcal.mol<sup>-1</sup> (valeurs trouvées pour le radical cyclohexyle <sup>7</sup> et pour le radical nitroxyde dérivé de la pipéridine <sup>8</sup>, respectivement) et pour les rotations autour de la liaison joignant le cycle cyclopentadiénique à la fonction carbonyle, une énergie d'activation de l'ordre de 5,5 kcal.mol<sup>-1</sup> (valeur trouvée pour l' $\alpha,\beta$ -diméthyl acroléine) <sup>9</sup> - autour de la liaison C-O, une énergie d'activation de l'ordre de 2,72 kcal.mol<sup>-1</sup> (valeur trouvée pour l'éther diméthylque) <sup>10</sup> - autour de la liaison joignant l'oxygène à la fonction carbonyle, une énergie d'activation de l'ordre de 5,73 kcal.mol<sup>-1</sup> (valeur trouvée pour le formate d'isopropyle) <sup>11</sup>. Enfin, on attend que la barrière de rotation des deux cycles cyclopentadiéniques, l'un par rapport à l'autre, soit plus faible (< 1 kcal.mol<sup>-1</sup>) <sup>12,13,14,15</sup>. Une énergie d'activation de 3 à 6 kcal.mol<sup>-1</sup> conduisant à un élargissement décelable des spectres <sup>2</sup>, la conclusion b est à exclure.

La variation des spectres de R.P.E. de 1 en fonction de la température est seulement compatible avec une énergie d'activation très inférieure à 2,72 kcal.mol<sup>-1</sup>, qui ne peut être attribuée qu'à la rotation des cycles pentagonaux l'un par rapport à l'autre.

On vérifie que cette rotation n'est pas bloquée à température ordinaire dans un composé voisin, en étudiant l'isomérisation atropique du diester(L)-menthylique de l'acide ferrocène-dicarboxylique 2. Dans le cas d'une conformation bloquée, on attend deux diastéréoisomères séparables (alors qu'on attend deux énantiomères dans cette hypothèse pour le diester radicalaire 1). Or, par chromatographie sur colonne et par R.M.N. (<sup>13</sup>C) de l'ester 2, nous n'avons détecté qu'un seul produit. On en déduit qu'à température ordinaire, 2 n'a pas de conformation bloquée. Ceci confirme que la présence de substituants COOR ne modifie pas sensiblement la

faible barrière de rotation des cycles pentagonaux <sup>12</sup>.

Conformation en solution gelée :

A basse température, en solution gelée, un spectre bien résolu a été obtenu dans la décaline (Fig. 3). On observe deux massifs extrêmes séparés par 100 G. Ceci est compatible avec un écart dipolaire  $D = 100/2 = 50$  G et une distance moyenne entre les groupements nitroxydes de 8,22 Å <sup>6,16,17</sup>.

Chacun de ces massifs a une structure hyperfine à cinq raies séparées par 14 G. Cette structure est compatible avec une conformation où la droite qui joint les deux groupements nitroxydes fait un angle de 20° environ avec la perpendiculaire au plan moyen de chacun de ces groupements. (cf. <sup>6</sup>).

Conclusion :

L'étude par résonance paramagnétique électronique du ferrocène dicarboxylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4 oxyle-1 est compatible avec un mouvement interne d'énergie d'activation très inférieure à 2 kcal.mol<sup>-1</sup> et fournit des indications sur la conformation en solution gelée (distance moyenne entre les deux groupes nitroxydes et éléments d'orientation relative de ces deux groupes).

Références

- (1) R. BRIERE, R.M. DUPEYRE, H. LEMAIRE, C. MORAT, A. RASSAT et P. REY, Bull. Soc. chim. Fr., 3290 (1965).
- (2) H. LEMAIRE, A. RASSAT et P. REY, Bull. Soc. chim. Fr., 886 (1968).
- (3) G.R. LUCKHURST, Mol. Phys., 10, 543 (1966).
- (4) G.R. LUCKHURST et G.F. PEDULLI, J. amer. chem. Soc., 92, 4738 (1970).
- (5) H. LEMAIRE, J. Chim. phys., 64, 559 (1967).
- (6) P. MICHON et A. RASSAT, J. amer. chem. Soc., 97, 696 (1975).
- (7) S. OGAWA et R.W. FESSENDEN, J. chem. Phys., 41, 994 (1964).
- (8) J.C. ESPIE, H. LEMAIRE et A. RASSAT, Bull. Soc. chim. Fr., 399 (1969).
- (9) R.A. PETRHICK et J.E. WYM, Trans. Farad. Soc., 66, 2483 (1970).
- (10) P.J. KASAI et R.J. MYERS, J. chem. Phys., 30, 1096 (1959).
- (11) J.E. PIERCY et S.B. SUBRAHMANYAM, J. chem. Phys., 42, 1475 (1965).
- (12) H.H. RICHMOND et H. FRIESER, J. amer. chem. Soc., 77, 2022 (1955).
- (13) E.A. SEIBOLD et L.E. SUTTON, J. chem. Phys., 23, 1967 (1955).
- (14) A. HAALAND et J.E. NILSSON, Chem. Comm., 88 (1968).
- (15) A. HAALAND, Acta chem. scand., 23, 1836 (1969).
- (16) N. HIROTA et S.I. WEISSMAN, Mol. Phys., 5, 537 (1962).
- (17) R.M. DUPEYRE, A. RASSAT et J. RONZAUD, J. amer. chem. Soc., 96, 6559 (1974).
- (18) A. RASSAT et P. REY, Tetrahedron, 30, 3315 (1974).