

DETECTION PAR R.P.E. DE CHANGEMENTS DE CONFORMATION INDUITS PAR LE SOLVANT.

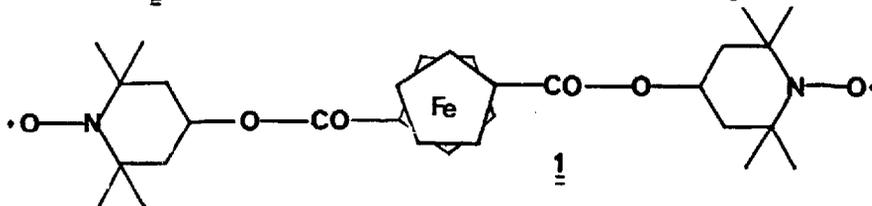
Brigitte NICKEL et André RASSAT.

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 X, F 38041 GRENOBLE CEDEX, France.

ABSTRACT :

(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl-1-oxyl) ferrocene 1,1'dicarboxylic ester shows two different frozen solution e s r spectra. They are attributed to solvent induced conformation changes.

Récemment, nous avons montré ¹ que le ferrocène dicarboxylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyle-1 1 avait en solution gelée dans la décàline, un spectre de résonance



paramagnétique électronique (R.P.E) de triplet à écart dipolaire de $D = 50$ G correspondant à une distance moyenne de $8,22 \text{ \AA}$ entre les électrons non appariés, dans l'approximation du dipole ponctuel ^{2,3,4}. De la structure hyperfine du spectre, on peut déduire que les deux nitroxydes ont un rôle symétrique, (c'est-à-dire qu'ils se déduisent l'un de l'autre par un axe C_2 ou un plan σ). Si on appelle θ l'angle entre l'axe π de chaque nitroxyde et l'axe z qui joint les deux électrons non appariés, on trouve $\theta \sim 20^\circ$.

En étudiant l'influence du solvant sur le spectre de R.P.E. en solution gelée, nous avons obtenu des variations des spectres qui sont attribuables à des changements de conformations avec le solvant *. Les solvants se classent en 3 catégories (tableau 1).

	Spectres de type A				Spectre de type B				tableau 1 :
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	
décàline	99	49,5	8,12	14	DMF	335	167,5	5,5	non résolu
cyclohexane	102	51	8,17	14					
méthylcyclohexane	102	51	8,17	14	Spectre de type C				
triméthylbenzène	112	56	7,92	14	toluène	(a)	(b)	(c)	(d)
DMSO	112	56	7,92	14		100	50	8,22	14
benzaldéhyde	116	58	7,83	14		337	168,5	5,48	non résolu
propanol 2	100	50	8,22	14					
éthanol	106	53	8,07	14					(d) distance entre raies de structure hyperfine en Gauss.

* Cette étude est naturellement limitée aux solvants qui forment des gels utilisables en R.P.E.

A) ceux où le spectre observé est semblable à celui obtenu dans la décaline (spectre de type A, fig.1a, 1b). B) Le DMF, où le spectre observé est totalement différent (spectre de type B', fig. 1c). C) Le toluène où on observe un spectre plus complexe, que nous analysons comme une superposition des spectres de type A et B.

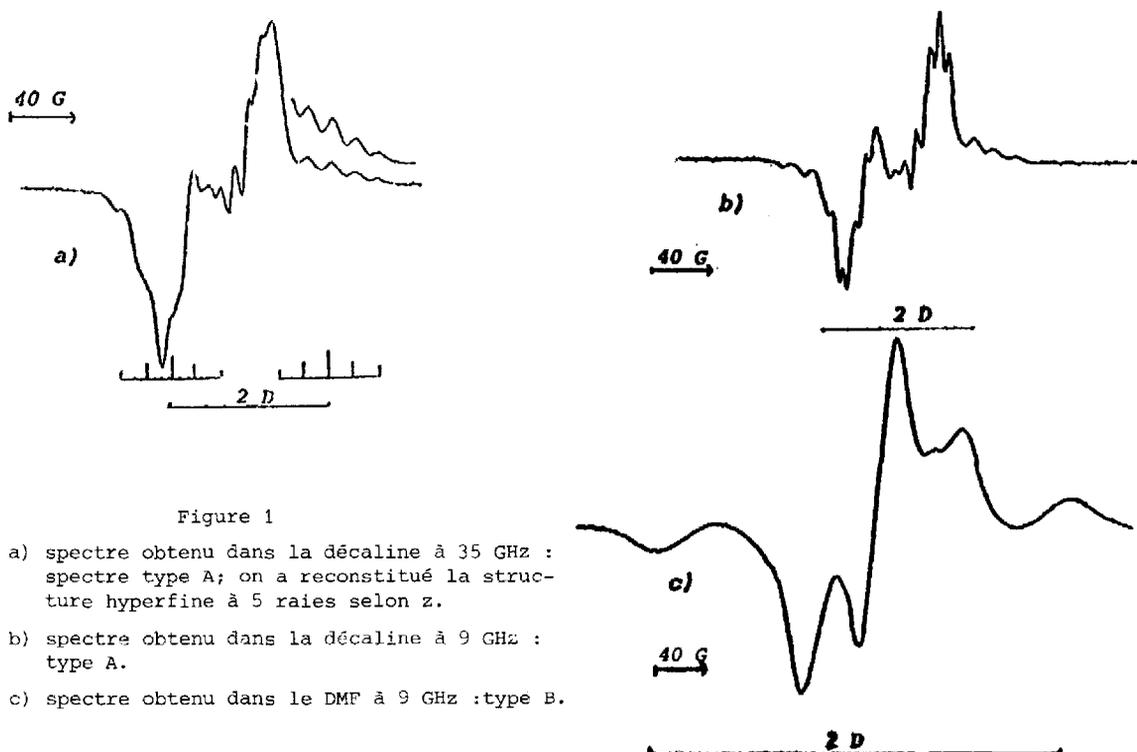


Figure 1

- a) spectre obtenu dans la décaline à 35 GHz : spectre type A; on a reconstitué la structure hyperfine à 5 raies selon z.
 b) spectre obtenu dans la décaline à 9 GHz : type A.
 c) spectre obtenu dans le DMF à 9 GHz : type B.

Dans le spectre de type B, l'écart dipolaire est de 335 G, ce qui correspond à une distance entre électrons non appariés de 5,5 Å, dans l'approximation du dipôle ponctuel. Si on suppose d'autre part un biradical à échange fort³, avec deux groupes nitroxydes équivalents, la largeur des raies implique que A_{zz} (écart hyperfin suivant z) est inférieur à 8 Gauss, ce qui correspond à un angle $\theta > 80^\circ$ ($0 < \theta < 90^\circ$). Dans le but de rechercher si le spectre de type B provient d'un changement de conformation du ferrocène dans son ensemble, nous avons étudié les spectres UV : dans le cyclohexane $\lambda_{\max} = 450$ nm ($\epsilon = 10000$), dans le DMF $\lambda_{\max} = 450$ nm ($\epsilon = 6000$), dans le benzène $\lambda_{\max} = 450$ nm ($\epsilon = 4000$) : les effets dus aux solvants sont faibles, ce qui indique qu'il y a peu de perturbations au niveau du chromophore. Une étude d'effet Mössbauer⁵ est en accord avec cette hypothèse.

Nous interprétons donc nos résultats dans le cadre du modèle simple suivant : les cycles pentagonaux sont parallèles entre eux et peuvent tourner d'un angle ϕ l'un par rapport à l'autre, le noyau de fer se situant sur leur axe de symétrie commun, comme dans le ferrocène non substitué. Les groupements carboxyles sont chacun dans le plan du cycle pentagonal correspondant comme dans des dérivés voisins : le diacétylferrocène et l'acide ferrocène dicarboxylique^{6,7}. Les esters nitroxydes sont dans la disposition observée dans le

suberate de di-tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4 oxyde ⁸, et ont chacun ce plan comme plan de symétrie (fig. 2). Enfin, dans tous les cas, nous supposons que la molécule dans son ensemble a un axe C_2 (cette hypothèse qui est une des possibilités d'interprétation des spectres A, est utilisée pour le spectre B dans le but de simplification). Il reste alors un seul paramètre géométrique à déterminer, l'angle ϕ de rotation d'un cycle pentagonal par rapport à l'autre. Pour simplifier nous ne considérerons que des multiples de $2\pi/10 = 36^\circ$: un multiple pair correspond à une conformation à cycles éclipsés et un multiple impair à une conformation à cycles décalés.

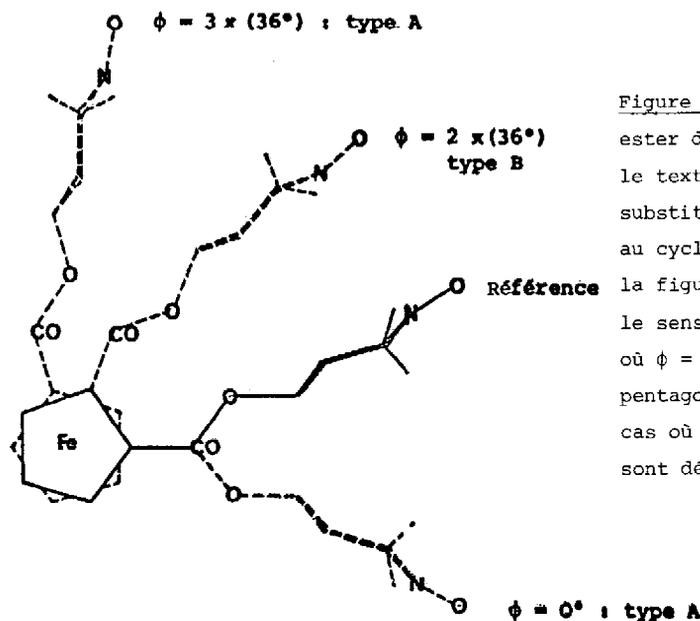


Figure 2 : On a représenté les ligands ester dans la conformation précisée dans le texte. On prend pour référence le substituant (marqué référence) lié au cycle supérieur. Lorsqu'on regarde la figure par dessus ϕ est positif dans le sens trigonométrique. Dans le cas où $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 2 \times (36^\circ)$, les cycles pentagonaux sont éclipsés. Dans le cas où $\phi = 3 \times (36^\circ)$ les 2 cycles sont décalés.

Dans ces conditions, le spectre de type A, s'obtient pour une rotation ϕ voisine de 0° ou de $+ 3 \times (36^\circ)$ (avec la convention de signe de la figure 2). Mais alors la droite joignant les deux azotes (vraisemblablement voisine de l'axe dipolaire) fait avec l'axe de l'orbitale π de l'azote respectivement un angle de 40° et 30° supérieurs aux 20° nécessaires pour interpréter le spectre dipolaire. L'introduction d'un paramètre supplémentaire sous forme d'un angle de rotation des cycles pipéridiniques conservant l'axe C_2 de la molécule permet l'interprétation de la structure hyperfine.

De même le spectre de type B peut être obtenu pour une rotation ϕ de $+ 2 \times (36^\circ)$; l'axe NN fait alors un angle de 40° environ avec les axes π des nitroxydes, inférieur à l'angle minimal estimé d'après le spectre. Ici encore, une rotation des cycles pipéridiniques conservant l'axe C_2 permet d'arriver à cette valeur.

La figure 2 représente deux conformations pour le spectre de type A ($\phi = 0^\circ$ et $\phi = 3 \times (36^\circ)$) et une conformation pour le spectre de type B ($\phi = 2 \times (36^\circ)$), les distances entre les deux groupements nitroxydes bien que différentes sont toutes deux compatibles avec l'écart dipolaire.

Il est évident que le petit nombre de données expérimentales obtenues à partir de la R.P.E. ne permet pas de raffiner ce modèle; en particulier des hypothèses différentes sur la conformation des substituants esters changeraient considérablement les conclusions précédentes.

Par contre, il est certain que le ferrocène dicarboxylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyde-1 a bien deux types de conformation selon les solvants étudiés. Ceci reflète vraisemblablement la faible barrière de rotation du ferrocène^{1,9,10,11,12,13,14,15}.

REFERENCES

- ¹ B. NICKEL et A. RASSAT, *Tetrahedron Letters*, 7, 633 (1978).
- ² N. HIROTA et S.I. WEISSMAN, *Mol. Phys.*, 5, 537 (1962).
- ³ P. MICHON et A. RASSAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 696 (1975).
- ⁴ R.M. DUPEYRE, A. RASSAT et J. RONZAUD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6559 (1974).
- ⁵ P. AURIC et B. NICKEL, travail en cours.
- ⁶ F. TAKUSAGAWA et T.F. KOETZLE, *Acta Cryst.* B35, 2888 (1979).
- ⁷ Gus. J. PALENIK, *Inorg. Chem.*, 9, 2424 (1970).
- ⁸ A. CAPIOMONT, *Acta Cryst.*, B28, 2298 (1972).
- ⁹ A. HAALAND et J.E. NILSSON, *Acta Chem. Scand.*, 22, 2653 (1968).
- ¹⁰ A. HAALAND, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1836 (1969).
- ¹¹ L.N. MULAY et A. ATTALA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 702 (1963).
- ¹² C.H. HOLM et J.A. IBERS, *J. Chem. Phys.*, 30, 885 (1959).
- ¹³ A.J. CAMPBELL, C.A. FYFE, D. HAROLD SMITH et K.R. JEFFRAY, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 36, 1, (1976).
- ¹⁴ H.H. RICHMOND et H. FRISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 2022 (1965).
- ¹⁵ E.A. SEIBOLD et L.E. SUTTON, *J. Chem. Phys.*, 23, 1967 (1955).

(Received in France 15 February 1980)