

ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE D'UNE SÉRIE DE DIOLS-1,3 PRIMAIRES SECONDAIRES ET DES FORMALS CORRESPONDANTS

Y. DERBALI

Faculté des sciences, Département de chimie, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

1. Introduction.

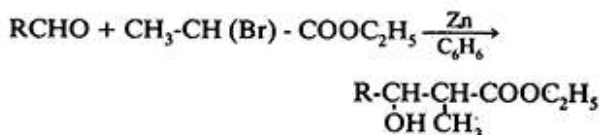
Les polyols connaissent un essor formidable à cause des polyesters qu'ils peuvent donner. Ces derniers sont aujourd'hui largement utilisés à l'échelle industrielle comme hauts polymères et composites et comme liants dans les alkydes modifiés [1] pour peinture, notamment les revêtements des carrosseries automobiles.

Ainsi donc, les diols qui étaient auparavant d'utilisation appliquée limitée, se retrouvent du coup revalorisés comme matière première des polyesters. Nous en présentons une série [2] R-CH(OH)-CH(CH₃)-CH₂OH où R est un groupement variable (R = Me (CH₃), Et (C₂H₅), iPr ((CH₃)₂CH), tBu (CH₃)₃C)) et la série des formals correspondants, ces derniers présentant le double intérêt d'avoir en général une unique conformation rendant les spectres RMN du proton d'exploitation facile et nous permettant d'atteindre la stéréochimie des diols dont ils sont issus. Divers auteurs [3] ont en effet montré que la formation des formals s'effectue avec rétention de configuration.

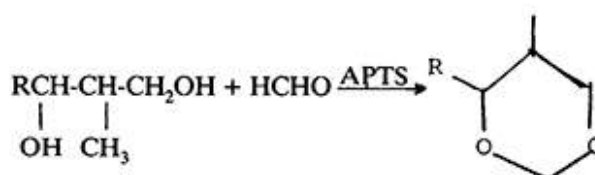
2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse des diols et des formals :

a) diols-1,3 : par réaction de Reformatsky



Les hydroxyesters obtenus sont ensuite séparés en leurs diastéréoisomères par distillation sur colonne à bande tournante (Nester Faust) et réduits par LiAlH₄.
b) formals : chaque diol diastéréoisomère est acétalisé par un excès de formol en présence d'acide paratoluène sulfonique (APTS).



2.2. Spectroscopie infra-rouge et RMN ¹H :

Les spectres IR des diols ont été effectués sur appareil Beckman IR 9 et les spectres RMN ont été enregistrés à 60 MHz dans CDCl₃ et dans les DMSO-d₆ pour les diols à des concentrations voisines de 15 % (référence interne TMS) et pour les formals dans CCl₄ comme solvant.

3. Résultats expérimentaux et discussions.

3.1. Formals :

3.1.1. Analyse conformationnelle

Comme le cyclohexane, ces hétérocycles à six chaînons existent préférentiellement dans une conformation chaise [4, 5]. Nous représentons pour chaque diastéréoisomère les conformations les plus probables (figure 1).

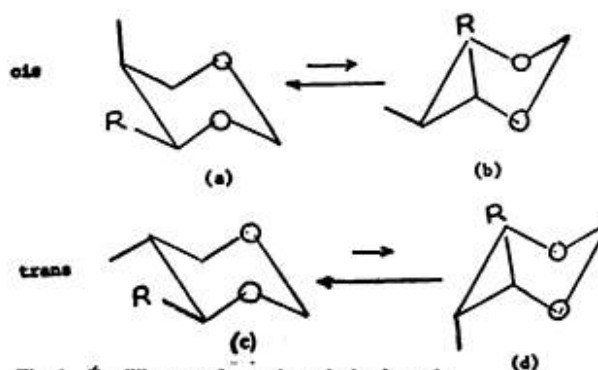


Fig. 1 - Équilibres conformationnels des formals.

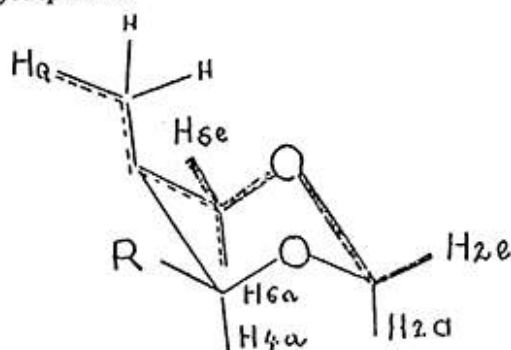
Dans la conformation cis, la forme (a) est prédominante. En effet, pour R = Méthyl, des travaux [6] ont montré qu'il existe une différence d'énergie entre (a) et (b) de 1,9 Kcal.mole⁻¹ en faveur de (a) et un cal-

cul ne tenant pas compte du facteur entropique [7] qui est faible, a montré que le conformère (a) est à 96 % et plus.

Dans le cas du composé Trans la différence d'énergie en faveur de (c) est de 3 Kcal.mole⁻¹ et le conformère (c) prédomine à plus de 99 %.

3.1.2. R.M.N. des formals

i) Analyse spectrale



H_{2e}, H_{2a} (e = equatorial, a = axial)

Ces deux protons constituent un système AB le doublet correspondant à H_{2e} sort à champ faible et il est repéré par le couplage en M à longue distance avec H_{6e}.

H_{4a} : constitue avec les protons du groupe R couplés avec lui un système non dégénéré du type :

R	Système
Me	A ₃ X
Et	ABX : cis : J _{AX} + J _{BX} = 13,3 Hz J _{AX} ≤ 5,8 Hz J _{BX} ≥ 7,5 Hz Trans : J _{AX} + J _{BX} = 10,3 Hz J _{AX} ≤ 3 Hz J _{BX} ≥ 7,3 Hz
iPr	AX : cis : J _{AX} = 9,5 Hz Trans : J _{AX} = 2,2 Hz
tBu	X

Il est ensuite dédoublé par H₅.

H₅ : se présente comme la partie X d'un système ABX (H_{6e}, H_{6a}, H₅) dédoublé par H₄ et déquadruplé par le méthyle en position 5.

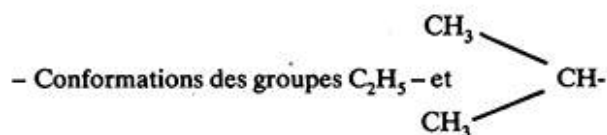
H_{6a}, H_{6e} : forment la partie AB du système précédent, avec des couplages à longue distance en M entre H_{6e} et H_{2e}. Signalons-en un second en M dans le cas du cis entre H_{6a} et H₀

ii) Interprétation des données expérimentales RMN

Nous nous sommes basés sur les constantes de couplage J_{4,5} (4a, 5a et 4a, 5e) et J_{5,6} (5a, 6a et 5e, 6a) pour l'identification de la série des formals Trans (tableau II).

En effet, on sait que dans les formals de ce type en conformation chaise J_{anti} ≈ 10 Hertz alors que J_{gauche} peut varier entre 2 Hz et 2,6 Hz comme l'a remarqué T.P. Forest [8].

Notons que dans ces tableaux I et II, on retrouve l'inégalité [9] entre constantes de couplage gauches J_{5a6e} > J_{5e6a} ≈ J_{5e6e}



- Conformations du groupe éthyle : l'analyse conformationnelle nous permet de prévoir pour les isomères cis une proportion de forme (h) supérieure à celle de

(figure 2)

Formals	R	Solvants	δH _{1a} ⁽⁺⁾ ppm	δH _{2a} ⁽⁺⁾ ppm	δH _{4a} ppm	δH _{5a} ppm	δH _{6a} ppm	δH _{4a5a} (Hz)	δH _{5a6a} (Hz)	δH _{5e6e} (Hz)
<p>Trans</p>	Me	CCl ₄	4,91	4,55	3,19	3,85	3,13	9,5	4,5	11,0
	Et	CCl ₄	4,95	4,55	3,00	3,85	3,10	9,5	4,5	11,0
		C ₆ H ₆	-	-	2,82	3,76	2,93	9,5	4,7	11,0
	iPr	CCl ₄	4,97	4,55	2,96	3,86	3,10	9,7	4,5	10,7
		C ₆ H ₆	-	-	2,82	3,78	2,96	9,7	4,6	10,7
	tBu	CCl ₄	4,96	4,50	2,80	3,77	3,08	9,3	4,7	10,2
		C ₆ H ₆	-	-	2,62	3,70	2,93	9,3	4,7	10,2

TABLEAU I : Déplacement chimiques et constantes de couplage des formals trans (A)

(+) J_{2a, 2e} = 6 Hz

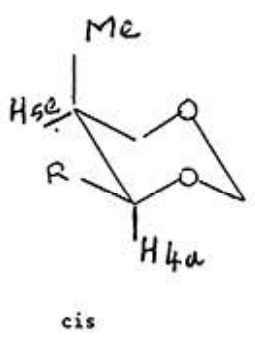
Formals	R	Solvants	$\delta H_{2a}^{(+)}$	$\delta H_{2c}^{(+)}$	δH_{4a}	δH_{4b}	δH_{4c}	δH_{4a5a}	δH_{4a6a}	δH_{5a6a}
	Me	CCl ₄	4,87	4,55	3,75	3,72	3,72	2,5	2,1	2,1
		C ₆ H ₆	-	-	3,53	-	-	-	-	-
	Et	CCl ₄	4,90	4,55	3,45	3,73	3,73	2,3	2,0	2,0
		C ₆ H ₆	-	-	3,22	-	-	-	-	-
	iPr	CCl ₄	4,92	4,52	3,02	3,70	3,70	2,2	1,5-1,6	1,5-1,6
		C ₆ H ₆	-	-	2,85	3,65	3,47	1,9	-	-
	tBu	CCl ₄	5,00	4,60	3,18	3,71	3,71	2,0	2,0	2,0
		C ₆ H ₆	-	-	3,02	3,61	3,48	1,8	-	-

TABLEAU II : Tableau des valeurs des déplacements chimiques δ (ppm) et des constantes de couplages $J_{(ab)}$ des formals (B) (+) ces deux protons sont couplés avec $J_{2a, 2c} = 6$ Hz

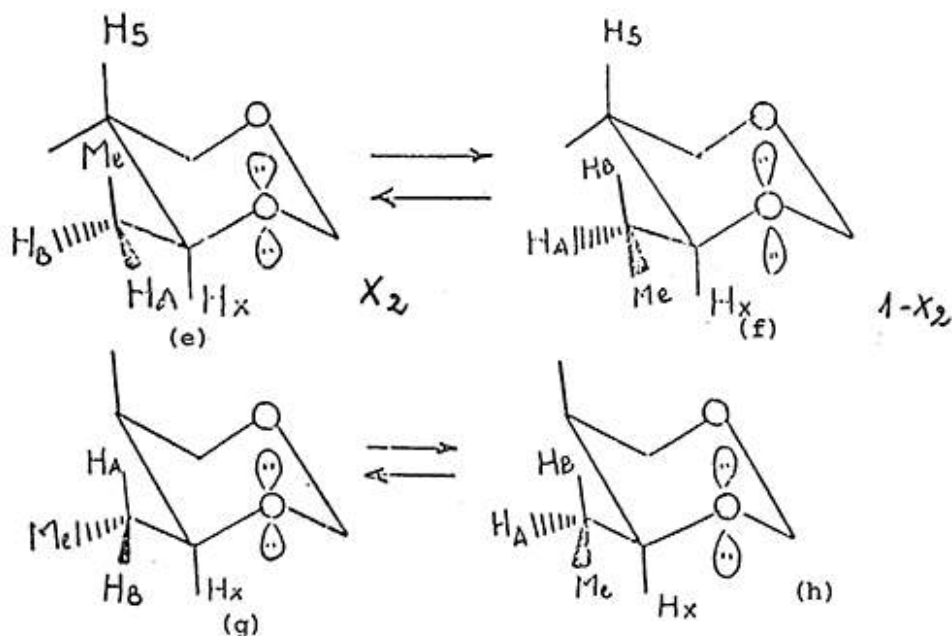


Fig. 2 - Conformation du groupe éthyle dans les formals.

(g) à cause de l'interaction diaxiale entre le méthyle du groupement éthyle et les hydrogènes en position 4 et 6 du cycle (fig. 2).

Si x_1 est la fraction molaire du conformère (g) :

$$J_{Ax} \approx x_1 J_T + (1-x_1) J_G \text{ et } J_{Bx} \approx x_1 J_G + (1-x_1) J_T$$

d'où $J_{Ax} + J_{Bx} = J_T + J_G = 13,3$ Hz

Cet équilibre conformationnel doit être encore plus déplacé que le précédent dans les isomères trans au profit de la forme (f). Si x_2 est la fraction molaire de (e) : $J_{Ax} \approx x_2 J_G + (1-x_2) J_G = J_G$

$$J_{Bx} \approx x_2 J_G + (1-x_2) J_T = 10,3 - J_G$$

Compte tenu de $J_{Ax} + J_{Bx} = 10,3$ Hz (tableau I) et

$J_T + J_G = 13,3$ Hz déterminée plus haut. En retranchant membre à membre, on a

$$x_2 = \frac{3}{13,3 - 2 J_G}$$

pour des valeurs de $1,5 < J_G < 3$, soit $10 < J_T < 12$ on a $0,29 < x_2 < 0,41$

Pour le groupement isopropyle, les deux isomères existent dans la conformation privilégiée schématisée ci-après comme le confirment les valeurs de J_{Ax} (figure 3).

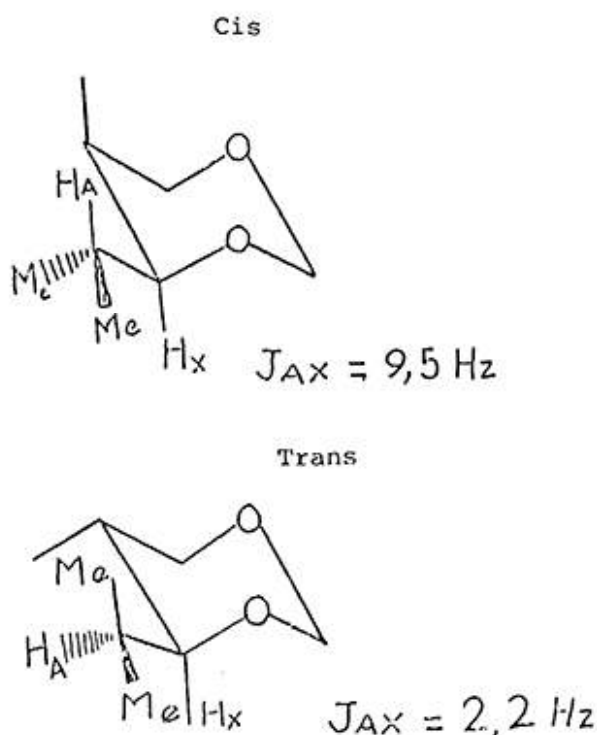


Fig. 3 - Conformations du groupe isopropyle.

- Déplacement chimique

Dans la série que nous proposons, nous vérifions que l'introduction d'un méthyle axial en 5 provoque dans CCl_4 un déblindage du proton H_{6a} de $\delta = +0,28$ ppm tandis qu'un méthyl équatorial en 5 cause un blindage du même proton de $\delta = -0,37$ ppm, soit une différence $\Delta\delta_{\text{H}_{6a}} = \delta_{\text{H}_{6a}}^{\text{cis}} - \delta_{\text{H}_{6a}}^{\text{trans}} = 0,65$ ppm comme l'ont montré Maroni et coll. [10].

Nous avons trouvé :

R	Me	Et	iPr	tBu
$\Delta\delta$	0,59	0,63	0,60	0,63

TABLEAU III : Effets des méthyles en 4 et 5 sur les protons H_{6a} dans les formals.

(*) Les effets sur le proton H_{6a} sont calculés d'après les deux conformations privilégiées de l'éthyle estimées à 213 et 113.

valeurs très voisines de 0,65 ppm, ce qui montre que le cycle est relativement peu déformé et confirme les attributions précédemment faites.

Nous pouvons étendre cette règle au cas du proton H_{4a} en tenant compte des confirmations privilégiées des substituants.

Ces valeurs concordent bien sauf pour $\text{R} = \text{tBu}$ qui peut s'interpréter dans ce dernier cas par une déformation de la chaise.

3.2. Étude stéréochimique des diols-1,3 d'après l'infra-rouge et la-RMN¹H

3.2.1. Infra-rouge

Nous nous sommes limités à l'examen de la région entre 3300 et 3700 cm^{-1} , zone des vibrations de valence des groupements OH, soit libres $\nu_{\text{OH}} = 3610 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, soit en association polymérique $\nu_{\text{OH}} = 3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. À plus grande dilution ($M/400$), les associations intermoléculaires disparaissent et il est possible de mesurer l'écart $\Delta\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OH}} \text{ libre} - \nu_{\text{OH}} \text{ intra}$ et l'aire intégrée de chaque bande, ces deux grandeurs pouvant rendre compte de la configuration des β -diols comme l'ont montré certains auteurs [11, 12, 13]. Les tableaux IV et V groupent nos résultats.

Nous constatons que :

- la bande OH libre des diols erythro est double, alors qu'on observe une bande apparemment symétrique dans le cas des thréo (voir annexe)
- on peut évaluer un $\Delta\nu_{\text{OH}}$ moyen qui est de $91 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour les thréo (sauf pour $\text{R} = \text{tBu}$ où $\Delta\nu_{\text{OH}} = 83 \text{ cm}^{-1}$). $93 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pour les erythro (il s'agit de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ entre la bande OH libre la plus intense et la bande liée).
- Les deux valeurs de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ montrent que les forces de liaisons hydrogène sont très voisines dans les deux série.
- le rapport S liée/S libre (S est effectué sur la courbe d'absorption résolue en ses composantes en assimi-

R	Effet des Me	σ Cis Calculé	σ Trans Calculé	$\Delta\sigma$ Calculé	$\Delta\sigma$ expérimental
Me	Me_5	+0,28	-0,37	0,65	0,56
Et(*)	Me_5	+0,28	-0,37	0,44 1	0,45
	Me (Et)	-0,37	-0,16		
iPr	Me_5	+0,28	-0,37	0	0,06
	Me (iPr)	-0,74	-0,09		
tBu	Me_5	+0,28	-0,37	0,65	0,38
	Me (tBu)	-0,46	-0,46		

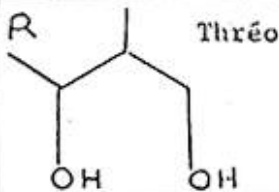
Diols (A)	N°	R	$\nu_{OH_{libre}}$ cm ⁻¹	$\nu_{OH_{lié}}$ cm ⁻¹	$\Delta\nu_{OH}$ cm ⁻¹	S_{libre}	$S_{lié}$	$\frac{S_{lié}}{S_{libre}}$
 Thréo	<u>1</u>	Me	3623	3545	89	0,22	0,44	2,0
	<u>2</u>	Et	3636	3543	93	0,23	0,47	2,0
	<u>3</u>	iPr	3637	3545	92	0,22	0,47	2,1
	<u>4</u>	tBu	3643	3560	83	0,22	0,47	2,1

TABLEAU IV : Caractéristiques IR des β -diols thréo.

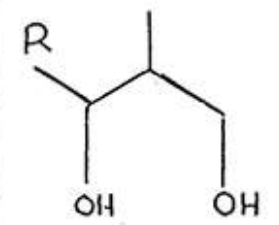
Diols (B)	N°	R	$\nu_{OH_{libre}}$ cm ⁻¹	$\nu_{OH_{lié}}$ cm ⁻¹	$\Delta\nu_{OH}$ cm ⁻¹	S_{libre}	$S_{lié}$	$\frac{S_{lié}}{S_{libre}}$
 érythro	<u>1</u>	Me	3640 (3625)	3550	90 (70)	0,20	0,25	1,25
	<u>2</u>	Et	3640 (3626)	3550	90 (75)	0,23	0,30	1,3
	<u>3</u>	iPr	3642 (3625)	3545	97 (80)	0,21	0,30	1,4
	<u>4</u>	tBu	3643 (3630)	3550	93 (80)	0,25	0,28	1,1

TABLEAU V : Caractéristiques IR des β -diols érythro.

Les valeurs entre parenthèses sont relatives à la bande OH libre la moins intense.

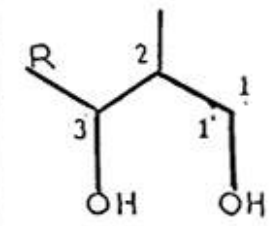
Diols	R	J_{23} (Hz)	$J_{1'2}$ (Hz)	J_{12} (Hz)	δH_1 (ppm)	$\delta H'_{1'}$ (ppm)
 Thréo	Me	7,2 (6,3)	7,2 (6,3)	4,0 (6,5)	3,75 (3,47)	3,57 (3,30)
	Et	7,3 (6,7)	7,0 (5,9)	4,0 (5,5)	3,70 (3,52)	3,60 (3,36)
	iPr	8,1 (7,7)	6,5 (6,2)	4,0 (5,1)	3,77 (3,60)	3,65 (3,42)
	tBu	4,5 (3,8)	5,5 (6,1)	3,3 (4,7)	3,80 (3,58)	3,62 (3,36)

TABLEAU VI : Tableau de quelques constantes RMN dans CDCl₃ des β -diols primaires secondaires (les valeurs entre parenthèses correspondent au DMSO-d₆).

lant l'aire des bandes OH à celle du triangle qui la sous-tend) est plus faible pour les érythro.

3.2.2. RMN du proton

Les principales caractéristiques spectrales RMN sont consignées dans les tableaux VI et VII

Nous retenons en particulier les constantes de cou-

plage J_{23} . Nous constatons que dans le cas où R = Me, Et, iPr, $J_{23} \approx 8$ Hz et $J_{23} \approx 3$ Hz alors qu'il est admis pour les β -diols que $J_{2a3a} = 9,5 - 10$ Hz et $J_{2a3a} = 1,5 - 3$ Hz. En fait, comme le laisse prévoir l'I.R. nous pouvons supposer que les formes chélatées participent pour une grande part à l'équilibre et c'est pourquoi nous les considérons en priorité (figure 4).

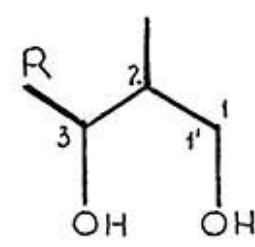
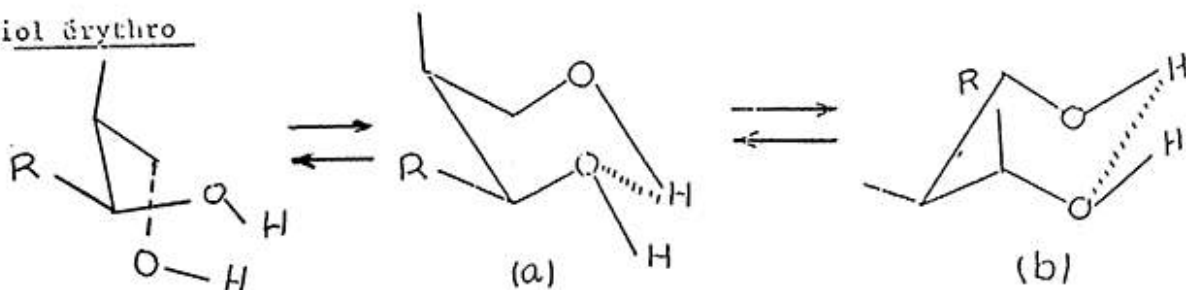
Diols	R	J_{23} (Hz)	$J_{1'2}$ (Hz)	J_{12} (Hz)	δH_1 (ppm)	$\delta H_{1'}$ (ppm)
 <p>Erythro</p>	Me	3,3 (4,0)	3,5 (6,1)	8,9 (6,4)	3,64 (3,44)	3,57 (3,25)
	Et	2,7 (3,0)	4,2±0,5 (6,5)	7±0,5 (6,8)	3,65 (3,44)	3,62 (3,26)
	iPr	2,6 (3,5)	5,5±0,5 (5,5)	5,5±0,5 (6,8)	3,65 (3,42)	3,65 (3,28)
	tBu	1,5 (1,6)	5,0 (6)	5,0 (7,4)	3,64 (3,30)	3,64 (3,20)

TABLEAU VII : Tableau de quelques constantes RMN dans $CDCl_3$ des β -diols primaires secondaires (les valeurs entre parenthèses correspondent au $DMSO-d_6$).

Diol érythro



Diol thréo

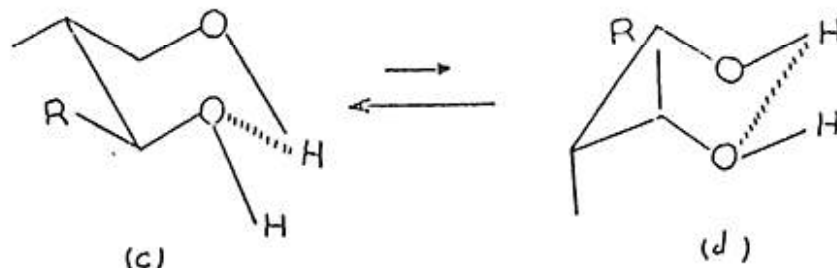


Fig. 4 - Équilibre conformationnel des formes chélatées des diols. La première forme étant une forme linéaire.

D'une analyse conformationnelle analogue à celle faite pour les dioxannes, nous déduisons que :

- dans le cas des diols érythro, les formes (a) et (b) doivent être en proportions à peu près équivalentes pour $R = Me$ et que la forme (a) doit très largement prédominer quand $R = iPr$ et tBu , la position de l'équilibre est intermédiaire avec $R = Et$.

D'ailleurs, quelles que soient les proportions respectives des deux formes celles-ci font intervenir des angles dièdres voisins du 60° responsables de J_{gauche} .

En ce qui concerne les diols thréo, la forme (c) est toujours largement prédominante même dans le cas où $R = iPr$, pour lequel les interactions gauches sont plus importantes dans (c) que dans (d). La grande cons-

tante de couplage attendue pour le conformère (c) pondérée par une fraction importante de constante de couplage gauche appartenant au conformère (d) est ici encore en bon accord avec la valeur $J_{23} \approx 8$ Hz.

Dans le cas où $R = tBu$, $J_{23} = 1,5$ Hz (érythro) et $J_{23} = 4,5$ Hz (thréo).

La faible valeur de J_{23} peut être expliquée pour l'érythro chélatée par la répulsion stérique entre tBu et Me qui amènerait l'angle dièdre $< HC_2 - C_3H >$ voisin de 80°

Quant à J_{23} du thréo, elle est aussi faible.

En fait, en plus des formes libres qui abaisseraient cette valeur, il y a aussi l'interaction entre tBu et Me qui amènerait l'angle dièdre de 180° à environ 150°

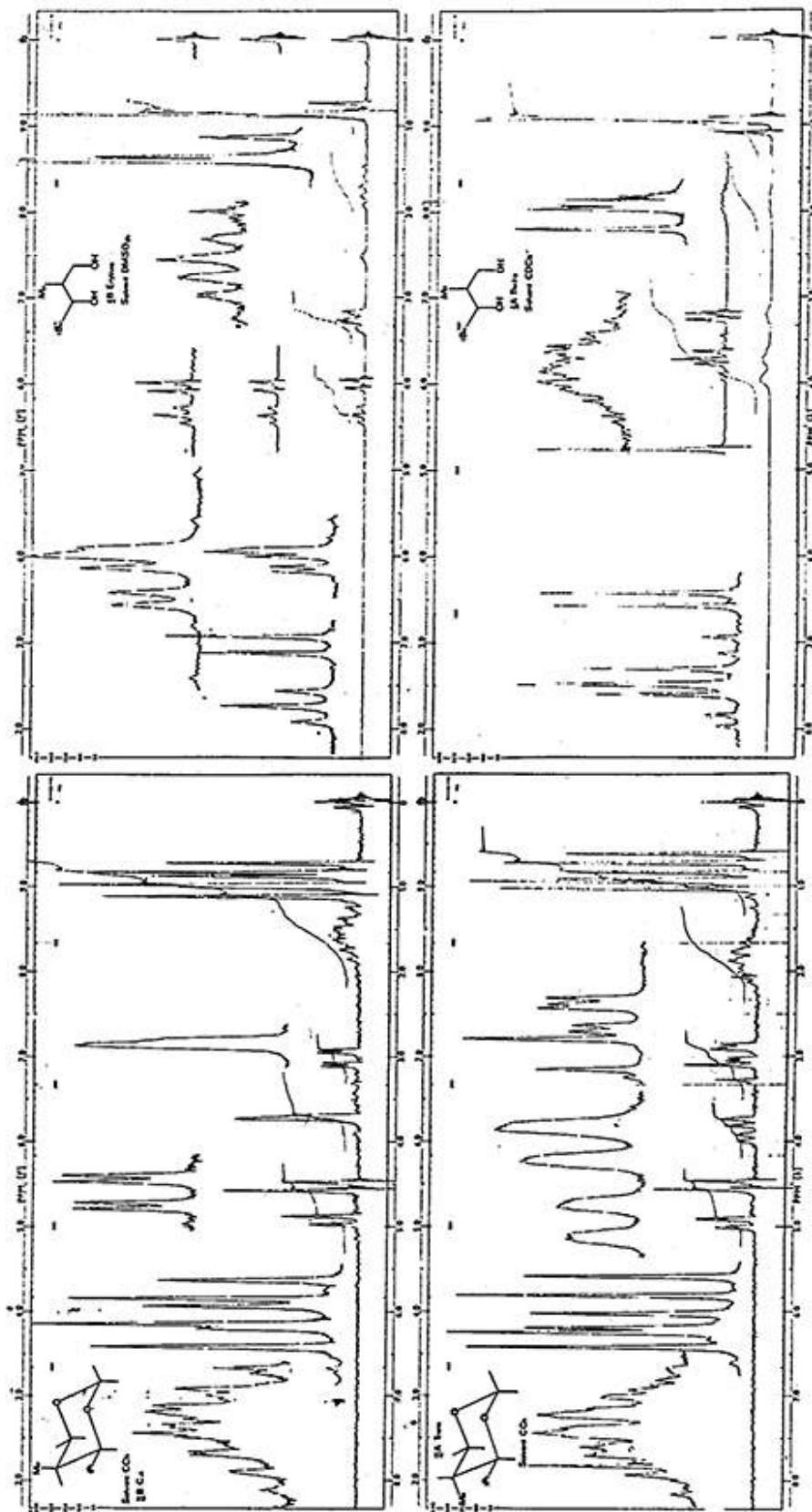


Fig. 5 - Spectroscopie R.M.N. ^1H de quelques formals et diols diastéréoisomères.

D'ailleurs nous avons constaté en IR $\Delta\nu_{\text{OH}} = 83 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspondrait à une diminution de la liaison hydrogène alors que pour les autres termes de la série $\Delta\nu_{\text{OH}} = 91 \text{ cm}^{-1}$.

4. Conclusion

Dans ce travail nous avons développé la stéréochimie des β -diols primaires secondaires au moyen des seules techniques IR et RMN, les résultats obtenus ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté leur configuration. Toutefois, celle-ci étant établie par voie chimique [2] par séparation au préalable des hydroxyesters en leurs diastéréoisomères, réduction par Li AlH_4 et acétalisation des diols diastéréoisomères obtenus, nous avons pu détecter pour les deux séries de composés la présence d'équilibres conformationnels où coexistent formes linéaires et chélatées avec prédominance de ces dernières.

Contrairement à ce qu'on admet généralement, $\Delta\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OH libre}} - \nu_{\text{OH lié}}$ intra dans ces deux types de composés n'est pas caractéristique de l'isomérisation. Les seuls critères de stéréochimie résultant de cette étude s'appliquent aux diols et font intervenir le rapport des aires Slié/Slibre des bandes OH lié intra et OH libre et la constante de couplage J_{23} entre protons méthyniques adjacents.

Enfin, nous avons étendu la règle d'additivité établie pour quelques dioxannes-1,3 et avons chiffré les

déplacements chimiques des protons H_4 et H_6 au moyen d'incrémentes de substituants au cas des formals de notre série.

soumis en décembre 1987

accepté en mai 1988

RÉFÉRENCES

1. Savostianoff E. - Informations chimie n° 191, 1979.
2. Derbali Y. - Doctorat 3^e cycle n° 992, U.P.S., 1970 Toulouse.
3. Frenaux B., Davidson M., Hellin N. et Caussemant - *Bull. Soc. Chim.*, 1967, 11, 4243.
4. Hanack M. - Conformation theory, *Academic Press*, London 1965, 308.
5. Eliel E.L. et Knoberer Sr. M.C. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5347 et 1968, 90, 3444.
6. Pihlaja K. et Luoma S. - *Acta, Chem. Scand.*, 1968, 22, 2401.
7. Eliel E.L. - Stereochemistry of carbon compounds, Mc Graw-Hill, 1962, New York.
8. Forest T.P. - *Org. Magn. Res.*, 1974, 6, 355.
9. Delmau J. et Barbier C. - *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 1106.
10. Maroni P., Maffrand J.P. et Gorrichon J.P. - *C.R. Acad. Sci. Paris C*, 1970, 270, 740.
11. Kuhn L.P. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2492.
12. Buc H. - *Ann. Chim.*, 1963, 8, 408.
13. Flett M. - *Spectrochim. Acta.*, 1957, 20, 21.