

ANALYSE CONFORMATIONNELLE DE SYSTEMES MOBILES

II TRANS DÉCALINE

P. GENESTÉ et G. LAMATY

Laboratoire de CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE DE L'E.N.S.C.M.

8, rue de l'École Normale - MONTPELLIER

(Received 8 June 1964)

Dans le premier article de cette série (1), consacré à l'étude géométrique et énergétique de la cis décaline, nous avons montré qu'il n'y a aucune raison thermodynamique qui justifie la préférence généralement accordée à la conformation "double-chaîne". Selon la formule de potentiel utilisée pour évaluer les énergies d'interactions entre hydrogènes non liés c'est la forme "double-chaîne", ou au contraire la forme "doublement-croisée",* qui a l'énergie la plus basse, donc qui est thermodynamiquement favorisée. A notre avis seules des déterminations de structure cristalline par diffraction de rayons X permettront de trancher, peut-être, en faveur de l'une ou l'autre conformation.

Une telle alternative ne se présente pas pour la trans décaline : il ne fait aucun doute que la conformation "double-chaîne" est plus stable que n'importe laquelle des conformations flexibles. Il n'est cependant pas sans intérêt de calculer quelle différence d'énergie sépare ces conformations et ceci pour deux raisons :

- a) Comparer les valeurs ainsi trouvées à celles déterminées expérimentalement par Johnson et ses collaborateurs dans des systèmes semblables (2,3)
- b) Évaluer l'encombrement des substituants qui forcent un cycle hexanique à prendre une conformation "bateau". Pour ne citer que l'exemple le

* qui correspond à la conformation "double-twist", d'après la nomenclature de Johnson

plus récent relevé dans la littérature, Djerassi et al.(4) ont montré que dans le tertiobutyl-2 β cholestanone-3 le cycle A est sous forme "bateau" : la présence du méthyle en 10 et du tertiobutyle en 2 β rendant impossible une conformation "chaise".

Une fois résolu le problème de la cis décaline, celui de la trans présente aucune difficulté. La marche des calculs est exactement la même et nous renvoyons au 1er mémoire de cette série pour la définition des paramètres, le choix des axes de référence et la démonstration mathématique de l'existence des 4 infinités de conformations flexibles. Seule change, dans le cas de la trans décaline, la condition d'accolement des cycles.

Les 10 atomes de carbone étant référencés de A à J comme l'indique la figure 1, si nous représentons la liaison AF en projection de Newman les atomes de carbone voisins sont placés comme indiqué sur la figure 2 (h_a et h_f sont les 2 atomes d'Hydrogène situés respectivement sur les Carbones A et F).

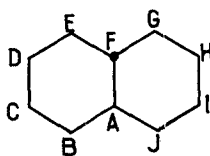


FIG. 1

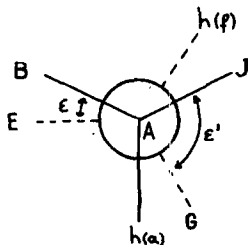


FIG. 2

Nous avons montré, et nous n'y revenons pas, que les coordonnées des carbones B; C, D et E peuvent être calculées en fonction de E , angle apparent des liaisons AB et EF, considéré comme variable indépendante ; les coordonnées de G, H, I et J peuvent être calculées en fonction de E' , angle apparent des liaisons AJ et FG. Si les 2 cycles ABCDEF et AFGHIJ étaient indépendants, E (ou E'), pourrait varier de -70° à $+70^\circ$ et il y aurait 2 conformations flexibles pour chaque valeur de E (ou E'). La condition d'accolement des cycles est évidente sur la figure : pour que les 2 cycles donnent la trans décaline il faut et il suffit que $E + E' = 2\pi/3$. Cette condition limite considérablement la variation de E' et E . On voit en effet que E ne pourra varier que de 50° à 70° , E' variant pendant ce temps là de 70° à 50° . Il existe toujours 4 façons de grouper les 2 cycles flexibles donc théoriquement 4 infinités de solutions ;

en pratique il n'y en a que 2 de distinctes, ces 4 solutions étant identiques 2 à 2 par raison de symétrie.

L'étude énergétique a été faite dans les mêmes conditions que pour la cis-décaline ; aux deux formules de potentiel de Bartell et Müller utilisées lors de notre précédent travail, et que nous avons sélectionnées suivant les indications de Coulson (5), nous avons ajouté celle d'Hendrickson (6) afin de pouvoir éventuellement comparer nos résultats à ceux qu'il a obtenus pour le cyclohexane.* La figure 3 représente la variation de E en fonction de ϵ en utilisant la formule de potentiel de Bartell. Les différences d'énergie entre les 2 infinis de conformations, que nous avons appelées respectivement 1-2 et 1-1 (voir réf. 1 pour nomenclature) sont peu importantes : il y a dans chaque cas un maximum d'énergie correspondant au "double-bateau" qui est donc la moins stable

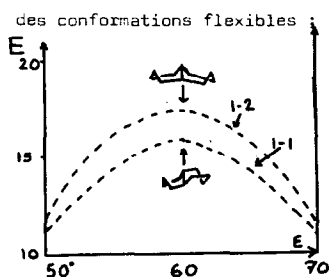


FIG. 3





des conformations flexibles ; la différence d'énergie avec la plus stable de ces conformations est d'environ 3 à 5 Kc/mole. Des courbes d'allure identique sont obtenues avec les expressions de Müller et d'Hendrickson, la différence entre les coefficients des formules de potentiel se traduisant par un simple déplacement des ordonnées.

Dans le tableau 1, enfin, nous avons rassemblé les énergies des conformations les plus typiques, à savoir : la "double-chaise", la "chaise-bateau" et les 2 "double-bateaux" 1-1 et 1-2.

Quelle que soit la formule utilisée on trouve, ainsi que l'on s'y attendait, que la "double-chaise" est nettement plus favorisée que le "double-bateau", la différence d'énergie allant de 12 à 20 Kc environ. La conformation

* Les calculs ont été programmés en S.P.S. et exécutés sur la calculatrice I.B.M. 1620 de l'Institut de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Montpellier. Nous tenons à remercier Monsieur Filliatre pour l'aide qu'il nous a apporté lors de la programmation des calculs.

Tableau 1

Formule de potentiel de				
Hendrickson	- 5,2	0,9	7,0	7,7
Bartell	0,5	0,0	15,0	17,0
Müller	- 2,4	7,6	17,5	20,6

Les énergies sont exprimées en Kc/mole

"chaise-bateau" possède une énergie intermédiaire ce qui signifie qu'un seul des cycles pourra adopter une conformation flexible. Ceci est à l'opposé de ce qui se passe pour la cis décaline où nous avons montré que la conformation "chaise-bateau" était défavorisée par rapport à la conformation "doublement-croisée" quelle que soit la formule de potentiel utilisée. Dans la trans décaline donc, les conformations mixtes seront possibles et se produiront chaque fois qu'un substituant (comme c'est le cas pour le 2^B tertio-butyl) entraîne une tension interne supérieure à 6 ou 10 Kc/mole.

Des calculs sont en cours qui doivent nous permettre, nous l'espérons, de resserrer la marge d'incertitude et opérer un choix entre les différentes formules de potentiel. Ils seront publiés ultérieurement, en même temps qu'une discussion générale des énergies des différentes conformations des décalines.

Note ajoutée après soumission du manuscrit :

Le rapporteur chargé d'examiner le manuscrit nous a fait remarquer que la conformation "double-chaise" de la cis décaline avait été "établie" par HASSEL au moyen de la diffraction électronique dès 1946 et qu'il fallait référencier ce travail dans le présent mémoire. Cette remarque fournit aux auteurs l'occasion d'exprimer leurs vues sur cette démonstration de BASTIANSEN et HASSEL, acceptée sans discussion et citée dans tous les articles et ouvrages spécialisés (voir par exemple : 7, 8, 9, et 10).

Lorsque l'on se reporte aux articles originaux de BASTIANSEN et HASSEL (11, 12) on constate que ces auteurs n'ont considéré, comme conformations possibles de la cis décaline, que les seules conformations "double-chaise" et "double-bateau". Or, ainsi que nous le démontrons par ailleurs (1), il existe 4 infinités de conformations flexibles pour la cis décaline, le "double-bateau" de HASSEL n'étant qu'un cas limite d'une des 4 infinités; ce n'est même pas la conformation la plus stable puisqu'il existe une conformation "doublement-croisée" d'énergie plus basse que ce "double-bateau".

C'est, nous semble-t-il, une conclusion prématurée que de dire que la conformation de la cis décaline a été démontrée; il faudrait pour cela que la comparaison ait été faite entre la courbe de diffraction expérimentale et les courbes calculées correspondant à toutes les conformations possibles de cette molécule.

L'opinion des auteurs est que, loin d'être résolu depuis 1946, le problème de la structure de la cis décaline est en pleine évolution: il suffit pour s'en convaincre de relever le nombre croissant de faits expérimentaux qui ne peuvent s'accommoder de la conformation "double-chaise". Dans la mesure où il est justifié de comparer les décalines et les décalones du point de vue analyse conformationnelle (ce qui n'est pas évident à priori ni sans danger), le résultat récent le plus spectaculaire nous semble être celui de DJERASSI et STORK sur la dispersion rotatoire de la Méthyl-10 décalone-2 cis; ces auteurs suggèrent une conformation "croisée" pour réconcilier leurs résultats expérimentaux avec la règle de l'octant (13).

R E F E R E N C E S

- (1) P.GENESTE et G.LAMATY : Bull.Soc.Chim.France. 1964, sous presse
- (2) J.L. MARGRAVE, M.A. FRISCH, R.G. BAUTISTA, R.L. CLARK et W.S.JOHNSON :
J.Amer.Chem.Soc. 1963, 85, 546
- (3) W.S.JOHNSON, V.J.BAUER, J.L.MARGRAVE, M.A.FRISCH, L.M.DREGER, W.N.HUBBARD :
J.Amer.Chem.Soc. 1961, 83, 606
- (4) C.DJERASSI, P.A.HART, E.J.WARAWA : J.Amer.Chem.Soc. 1964, 86, 78
- (5) C.A.COULSON et C.W.HAIGH : Tetrahedron 1963, 19, 527
- (6) J.B.HENDRICKSON : J.Amer.Chem.Soc. 1961, 83, 4537
- (7) W.G.DAJBEN et K.S.PITZER dans M.S.NEWMAN : " Steric Effects in Organic Chemistry"
John Wiley and sons, New-York 1956, p.23
- (8) R.A.RAPHAEL dans E.H.RODD : " Chemistry of Carbonyl compounds". Elsevier Pub.Cy.
Amsterdam 1953. Volume IIA, p.309
- (9) E.L.ELIEL : " Stéréochimie de Carbon Compounds". Mc Graw Hill Book Cy.
New-York 1962. p.279
- (10) D.H.R.BARTON et R.C.COOKSON : Quart.Rev. 1956, 10, 46
- (11) O.BASTIANSEN et O.HASSEL : Nature 1946, 157, 765
- (12) O.BASTIANSEN et O.HASSEL : Tids.Kjemi.Berg.Met. 1946, 6, 70
- (13) C.DJERASSI, J.BURAKEVITCH, J.W.CHAMBERLIN, D.ELAD, T.TODA, G.STORK :
J.Amer.Chem.Soc. 1964, 86, 465