

ANALYSE CONFORMATIONNELLE PAR RÉSONANCE NUCLÉAIRE MAGNÉTIQUE (\*)

II. DIFFÉRENCE D'ENTHALPIE ET D'ENTHALPIE LIBRE ENTRE  
CONFORMÈRES DES CHLORO-ET BROMOCYCLOHEXANES

J. Reisse, J.C. Celotti et G. Chiurdoglu.

Service de Chimie Organique E.P. et  
Laboratoire de Chimie Alicyclique (Fac.Sc.)  
Université Libre de Bruxelles

(Received 3 December 1964)

Dans une publication précédente (1), nous avons décrit la méthode expérimentale utilisée en vue d'une détermination simultanée de la différence d'enthalpie libre ( $\Delta F$ ) et de la différence d'enthalpie ( $\Delta H$ ) entre conformères du cyclohexanol. La même méthode a été utilisée au niveau des chloro- et bromocyclohexanes.

Les conventions et relations employées sont les suivantes:

$$K = \frac{N_e}{N_a} = \frac{\delta_a - \delta}{\delta - \delta_e} \quad (\text{relation d'Elie})$$

$$\Delta F = F_e - F_a = \Delta H - T \Delta S = H_e - H_a - T (S_e - S_a)$$

Les halogénocyclohexanes, y compris les dérivés 4-t-butylés, présentent, tous, un taux de deutération, en position  $\alpha$ ,  $\alpha'$ , supérieur à 85%.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II. Le tableau III permet la comparaison de ces résultats avec d'autres valeurs. Certaines, parmi celles-ci, sont tirées de la littérature, d'autres ont été déterminées dans ce laboratoire, en faisant appel à la spectroscopie infra-rouge (2, 3). Ces dernières valeurs concernent la phase vapeur et ont été obtenues par mesure de rapport des intensités intégrées des bandes  $\nu(C-X)_e$  et  $\nu(C-X)_a$ , à différentes températures, par application de

(\*) Partie I, voir (1).

la loi de van't Hoff (2). L'erreur sur les valeurs de  $\Delta H$ , déterminées par spectroscopie infra-rouge, est de l'ordre de  $\pm 100$  cal/mole.

TABLEAU I.

Grandeurs thermodynamiques d'équilibre du  
2,2,6,6 - tétraeutérochlorocyclohexane

Solvant	T °C	K	- $\Delta F$ cal/mole	- $\Delta H$ cal/mole	+ $\Delta S$ cal/degé
cis-décalane	36,5	1,971	417	$338 \pm 10^a$	$0,25 \pm 0,03^a$
	68	1,857	419		
	105,5	1,782	434		
	139	1,728	448		
	165	1,662	443		
3,5-diméthyl- hexane-3-ol	36	2,073	448	$340 \pm 12^a$	$0,34 \pm 0,04^a$
	61,5	1,976	453		
	99	1,881	467		
	132	1,821	482		
o-dichloro- benzène	36,5	2,027	435	$280 \pm 10^a$	$0,49 \pm 0,03^a$
	68	1,924	444		
	105,5	1,856	465		
	139	1,811	486		
	165	1,763	494		

(a) Calculés par la méthode des moindres carrés.

Les valeurs déterminées au cours de ce travail laissent apparaître deux faits importants. Le premier a trait à la séquence  $|\Delta H_{Cl}| > |\Delta H_{Br}|$ , le second à l'existence d'un terme entropique,  $\Delta S$ , non nul, dans l'équilibre conformationnel des halogénocyclohexanes.

La séquence  $|\Delta H_{Cl}| > |\Delta H_{Br}|$  a déjà été interprétée précédemment (4), en faisant appel à la polarisabilité croissante de l'halogène selon

la séquence Cl < Br. D'autre part, l'importance éventuelle du terme attractif de London, au niveau des interactions 1,3-diaxiales, avait été soulignée, dès 1958, par Eliel et Haber (5). Il nous paraît que la déformabilité de l'angle  $X_a - C - H_e$ , plus aisée selon que le groupe X est un atome de brome plutôt qu'un atome de chlore, intervient, elle-aussi, dans la justification de la séquence observée. Cette interprétation sera explicitée prochainement (2).

TABLEAU II.

Grandeurs thermodynamiques d'équilibre du  
2,2,6,6 - tétradeutérobromocyclohexane

Solvant	T °C	K	-ΔF cal/mole	-ΔH cal/mole	+ ΔS cal/degré
cis-décalane	35	1,901	393	256+11 <sup>a</sup>	0,45+ 0,03 <sup>a</sup>
	67	1,833	421		
	105	1,768	428		
	139	1,714	441		
	171	1,677	456		
3,5-diméthyl- hexane-3-ol	36	1,958	412	288+12 <sup>a</sup>	0,40+ 0,04 <sup>a</sup>
	61,5	1,874	418		
	99	1,798	434		
	132	1,754	452		
o-dichloro- benzène	35	1,988	421	266+13 <sup>a</sup>	0,51+ 0,04 <sup>a</sup>
	67	1,923	454		
	105	1,834	456		
	139	1,781	472		
	170	1,758	496		

(a) Calculés par la méthode des moindres carrés.

L'existence d'un terme entropique non nul entre les conformères des monohalogénocyclohexanes avec  $S_e > S_a$  semble confirmée par nos résultats expérimentaux. Cette observation est en parfait accord avec la prise de position de Rickborn et Jensen en ce qui concerne le bromocyclohexane (6).

La faible dépendance des grandeurs thermodynamiques,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ , vis-à-vis du solvant, nous autorise - du moins nous le croyons - à interpréter l'une et l'autre grandeurs sur la base d'effets intramoléculaires. L'inégalité  $S_e > S_a$  semble devoir trouver sa justification dans l'importance relative des termes d'entropie de rotation. Le produit des moments d'inertie principaux est plus grand pour le conformère équatorial qu'il ne l'est pour le conformère axial (12), ce qui motive  $S_e^r > S_a^r$ .

Par application de la même méthode expérimentale, nous avons, également, déterminé les grandeurs thermodynamiques régissant l'équilibre conformationnel des acétoxy- et tosyloxycyclohexanes.

Ces résultats, ainsi qu'une discussion générale, feront l'objet de la publication détaillée, déjà annoncée (1).

TABLEAU III.

Comparaison des grandeurs d'équilibre  
des chloro- et bromocyclohexanes.

Solvant	Chlorocyclohexane			Bromocyclohexane			Méthodes Références	
	T ° C	$-\Delta F$	$-\Delta H + \Delta S$	$-\Delta F$	$-\Delta H + \Delta S$			
cis-décalane	36	417	338	0,25	393	256	0,45	R.M.N. (ce travail)
3,5-diméthyl- Hexane-3-ol	36	448	340	0,34	412	288	0,40	
o-dichlorobenzène	36	435	280	0,49	421	266	0,51	
CCl <sub>4</sub>	35	389			371			
Gazeux			520			380		I.R. (ce travail)
Gazeux			340					I.R. (7)
CS <sub>2</sub>			330					I.R. (7)
CS <sub>2</sub>	-81,1	513			480			R.M.N. (4)
Liq. pur		ord.			200			R.M.N. (8)
CS <sub>2</sub>	env.-100	406			511			R.M.N. (9)

Partie expérimentale.

Les 2,2,6,6-tétradeutérochloro- et bromocyclohexanes sont obtenus, respectivement, par action du chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) et du tribromure de phosphore ( $\text{PBr}_3$ ) sur le 2,2,6,6-tétradeutérocyclohexanol.

Le mélange des cis- et trans- 2,2,6,6-tétradeutéro-4-t-butylchlorocyclohexanes (17% de l'isomère trans) est obtenu par réaction du chlorure de thionyle sur le mélange des 2,2,6,6-tétradeutéro-4-t-butylcyclohexanols stéréoisomères (20 à 25% de l'isomère cis).

L'action du pentabromure de phosphore ( $\text{PBr}_5$ ) sur le mélange des 2,2,6,6-tétradeutéro-4-t-butylcyclohexanols conduit à la formation d'un mélange des cis (I)- et trans (II)- 2,2,6,6-tétradeutéro-4-t-butylbromocyclohexanes et de cis (III)- 1,5,5-tridéutéro-3-t-butylbromocyclohexane, à côté de dérivés dibromés (10, 11).

La chromatographie en phase gazeuse indique que (II) et (III) sont présents en quantités approximativement égales, et représentent, ensemble, 25% des produits monochalogénés (75% de (I)). Il ne nous a pas été possible de séparer (II) d'avec (III).

Les spectres R.N.M. ont été relevés sur le mélange des trois isomères (I), (II) et (III). L'isomère (III) n'interfère pas avec l'isomère (II), au niveau des pics de résonance des protons tertiaires. Dans (III), en effet, un atome de deutérium est fixé au pied de l'atome de brome, ainsi que le montre les spectres R.N.M.; dans ceux-ci on décèle 90% de dérivé à hydrogène équatorial (I) et 10% de dérivés à hydrogène axial (II).

Références:

- (1) J. Reisse, J.C. Celotti, D. Zimmermann et G. Chiurdoglu, Tetrahedron Letters, 2145 (1964)
- (2) J. Reisse et G. Chiurdoglu, résultats détaillés à paraître.
- (3) G. Chiurdoglu, L. Kleiner, W. Masschelein et J. Reisse, Bull. Soc. Chim. Belg. 69, 143 (1960).
- (4) A.J. Berlin et F.R. Jensen, Chem. and Ind., 998 (1960)
- (5) E.L. Eliel et R.G. Haber, J.Am.Chem.Soc. 81, 1249 (1959)
- (6) B. Rickborn et F.R. Jensen, J.Org. Chem. 27, 4607 (1962)
- (7) K. Kozima et K. Sakashita, J.Chem. Soc.Jap. 31, 796 (1958)
- (8) E.L. Eliel et M.H. Gianni, Tetrahedron Letters, 97 (1962)
- (9) L.W. Reeves et K.O. Strömme, Can.J.Chem. 38, 1241 (1960)
- (10) E.L. Eliel et R.G. Haber, J.Org.Chem. 24, 143 (1959)
- (11) P.S. Skell et P.D. Readio, J.Am.Chem.Soc. 86, 3335 (1964)
- (12) M. Larnaudie, Thèse, (Paris 1953).