

ANALYSE CONFORMATIONNELLE PAR R.M.N. (IV).

INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL DU TRANS 1,2-DIBROMO-
CYCLOHEXANE . NOUVELLE METHODE D'ANALYSE CONFORMATIONNELLE QUANTITATIVE.

J. Reisse, J.C. Celotti et R. Ottinger

Université Libre de Bruxelles - Bruxelles (Belgique).
Service de Chimie Organique E.P.

(Received 8 February 1966; in revised form 7 March 1966)

Nous avons examiné l'influence du solvant sur la position du pic de résonance correspondant à l'hydrogène 1 du trans 1,2-dibromocyclohexane-2,6,6-d₃ (I).

Les glissements chimiques, δ , sont mesurés par rapport au T.M.S. (référence interne) et rapportés à la valeur obtenue dans le CCl₄, prise comme 0 ($\Delta\delta$ = déplacement chimique relatif). Dans le tableau I, ces valeurs de glissements chimiques (δ et $\Delta\delta$) sont rapportées dans les deux premières colonnes (δ_I et $\Delta\delta_I$).

Précédemment (1), nous avons observé une relation linéaire satisfaisante en comparant l'effet de solvant sur le signal R.M.N. correspondant à l'hydrogène fixé au pied du ou des atomes d'halogène du 2-bromopropane (II), d'une part, et du 1,2-dibromoéthane (III), d'autre part. Cette droite se trouve tracée dans le graphique I (droite A, d'équation $\Delta\delta_{III} = C_A \Delta\delta_{II}$). Sur ce même graphique, se trouvent figurés par une croix les points correspondant au système $\Delta\delta_I = f(\Delta\delta_{II})$. Il est évident qu'aucune relation linéaire n'est obtenue dans ce cas. L'interprétation de cette observation fait l'objet essentiel de cette note.

En série cyclohexanique, il existe une différence de fréquence notable entre positions des pics de résonance caractéristiques respectivement des protons axiaux et équatoriaux ($\delta_{Ha} \neq \delta_{He}$). D'autre part, l'équilibre con-

TABLEAU I.

	Solvant	δ_I	$\Delta\delta_I$	δ_{IV}	$\Delta\delta_{IV}$	δ_V	$\Delta\delta_V$	$\delta_{IV} - \delta_V$
1	CCl_4	267,9	0	232,4	0	276,1	0	43,7
2	pyridine	266,5	+ 1,4	246,7	- 14,3	282,7	- 6,6	36,0
3	dioxanne	270,4	- 2,5	-	-	284,7	- 8,6	-
4	acétone	266,7	+ 1,2	247,2	- 14,8	285,8	- 9,7	38,6
5	CH_3CN	264,0	+ 3,9	245,2	- 12,8	283,2	- 7,1	38,0
6	CH_3COOH	265,3	+ 2,6	240,8	- 8,4	279,9	- 3,1	39,1
7	DMSO	269,6	- 1,7	253,2	- 20,8	287,7	- 11,6	34,5
8	DMF	267,7	+ 0,2	252,7	- 20,3	288,4	- 12,3	36,2

TABLEAU II.

	Solvant	Δ_A	$A_{3'}$	$A'_{3'}$	D_5	F_5	D_6	F_6	Eliel
1	CCl_4	0	0,32	0,18	0,32	0,18	0,32	0,18	0,18
2	pyridine	2,7	0,38	0,24	0,59	0,43	0,66	0,49	0,46
3	dioxanne	2,6	0,38	0,24	-	-	-	-	-
4	acétone	9,7	0,54	0,40	0,58	0,42	0,62	0,46	0,49
5	CH_3CN	12,6	0,60	0,46	0,61	0,45	0,65	0,49	0,50
6	CH_3COOH	7,0	0,48	0,34	0,52	0,36	0,54	0,38	0,37
7	DMSO	9,8	0,54	0,40	0,60	0,43	0,68	0,50	0,52
8	DMF	12,0	0,59	0,45	0,64	0,47	0,73	0,55	0,54

formationnel de I est affecté par le solvant. Cette dernière situation se retrouve pour III, mais il semble que dans ce cas, l'éventuelle différence entre glissements chimiques des conformations gauche et trans soit faible dans tous les solvants utilisés (1). Dans le cas de I, l'effet de solvant affecte la position du signal R.M.N., mais cet effet peut être scindé en deux composantes : d'une part, un effet que nous qualifierons d'intrinsèque et qui se retrouve, si pas identique, du moins qualitativement semblable au niveau de II et de III et, d'autre part, un effet qualifié de conformationnel, lié à la variation de l'équilibre conformationnel avec le solvant. Ce dernier effet n'est décelable que parce que

$$\delta_{H_e} \neq \delta_{H_a}$$

Si nous postulons que δ_{H_e} (caractéristique de la conformation diaxiale de I ; notation : δ_a) apparaît à champ plus bas que δ_{H_a} (caractéristique de la conformation diéquatoriale de I ; notation : δ_e), ceci par analogie avec la quasi totalité des systèmes cyclohexaniques saturés, il est normal que dans tout solvant plus polaire que le CCl_4 , le signal moyen, δ_I , subisse un déplacement "conformationnel" vers les champs hauts, c'est-à-dire, vers δ_e . Ce déplacement se surimpose à l'effet de solvant normal qui, selon nous, est représenté de manière approximative par la droite A (graphique I).

Dans un solvant S, on peut écrire la relation d'Elial classique :

$$\delta_I^S = N_e^S \delta_e^S + N_a^S \delta_a^S \quad (1)$$

Si l'on fait l'hypothèse que l'effet de solvant intrinsèque est assez semblable sur δ_e , δ_a et δ_{II} , il est aisé d'en déduire que les points caractéristiques du système $\Delta\delta_I = f(\Delta\delta_{II})$ s'aligneraient également sur la droite A, si les titres en conformation diéquatoriale, N_e , et diaxiale, N_a , demeuraient identiques à ce qu'ils sont dans le CCl_4 . Appelons δ_A l'écart à la droite A qui caractérise les points représentatifs du système $\Delta\delta_I = f(\Delta\delta_{II})$, cet écart étant mesuré verticalement.

On a ainsi :

$$\delta_I^S - \Delta_A = N_e^{\text{CCl}_4} \delta_e^S + N_a^{\text{CCl}_4} \delta_a^S \quad (2)$$

Des équations (1) et (2), il est aisé de tirer la relation (3) :

$$N_e^S = N_e^{\text{CCl}_4} + \frac{\Delta_A}{\delta_e^S - \delta_a^S} \quad (3)$$

Une méthode expérimentale indépendante fournit $N_e^{\text{CCl}_4}$ et si nous connaissons $\delta_e^S - \delta_a^S$, il est possible de calculer N_e^S dans n'importe quel solvant permettant le pointage de δ_I et, partant, la mesure de Δ_A . Par hypothèse, nous avons considéré tout d'abord que $\delta_e^S - \delta_a^S$ pouvait être considéré comme indépendant du solvant et nous avons pris pour cette différence la valeur mesurée sur les cis et trans 4-t.butylbromocyclohexane soit 43,6 cps (CCl_4). Cette manière de procéder revient à appliquer la relation approchée (3')

$$N_e^S = N_e^{\text{CCl}_4} + \frac{\Delta_A}{43,6} \quad (3')$$

Nous donnons, dans le tableau II, deux séries de valeurs pour N_e^S selon que le calcul a été fait sur la base $N_e^{\text{CCl}_4} = 0,32$ (2) ou sur la base $N_e^{\text{CCl}_4} = 0,18$ (cf; ci-dessous) (colonnes A_2 , et A'_2).

La vérification de cette nouvelle méthode d'analyse conformationnelle a été recherchée dans l'application de la méthode d'Elie! (colonne "Elie!" Tableau II) ; le relevé du spectre du cis-3-trans-4-dibromo-t.butylcyclohexane-3,5,5-d₃ (IV) et du trans-3-cis-4-dibromo-t.butylcyclohexane-3,5,5-d₃ (V) fournit δ_{IV} et δ_V que l'on peut, vraisemblablement, identifier à δ_e et δ_a . Un examen des colonnes $\Delta\delta_{IV}$ et $\Delta\delta_V$, dans le tableau I, laisse apparaître que, si

l'effet de solvant suit la même séquence pour les deux signaux, il est toujours plus important sur δ_{IV} qu'il ne l'est sur δ_V . Ceci nous conduit à introduire une variante à la méthode initiale. Nous avons tracé, dans le graphique II, la droite B, caractéristique du système $\Delta\delta_{IV} = C_B \Delta\delta_{IV}$ (où $C_B = 1$), la droite C, caractéristique du système $\Delta\delta_V = C_C \Delta\delta_{IV}$, la droite D^M, caractéristique du système $(0,32 \Delta\delta_{IV} + 0,68 \Delta\delta_V) = C_D \Delta\delta_{IV}$ et, enfin la droite F^M, caractéristique du système $(0,18 \Delta\delta_{IV} + 0,82 \Delta\delta_V) = C_F \Delta\delta_{IV}$. Si, sur ce même graphique nous portons les points caractéristiques du système $\Delta\delta_I = f(\Delta\delta_{IV})$, ces points ne s'alignent nullement pour la raison précédemment invoquée. Il est possible de mesurer l'écart aux droites D et F, à savoir respectivement Δ_D et Δ_F . Le tableau II contient deux séries de valeurs de N_e^S selon qu'elles sont calculées sur la base de l'équation 5 :

$$N_e^S = N_e^{CCl_4} + \frac{\Delta}{\delta_{IV}^{CCl_4} - \delta_V^{CCl_4}} \quad (5)$$

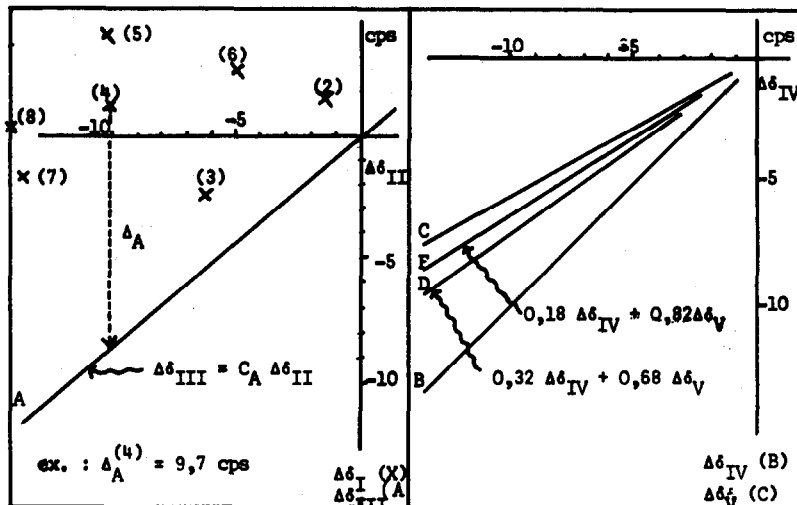
ou de l'équation 6, plus exacte très probablement :

$$N_e^S = N_e^{CCl_4} + \frac{\Delta}{\delta_{IV}^S - \delta_V^S} \quad (6)$$

Nous avons effectué ces calculs sur une double base, à savoir $N_e^{CCl_4} = 0,18$ (droite F) et $N_e^{CCl_4} = 0,32$ (droite D), en considérant qu'il s'agit là de deux valeurs extrêmes, la valeur exacte étant très probablement comprise entre ces deux limites (3,4).

* Cette démarche revient à postuler que, dans ce cas-ci, l'effet de solvant observé sur un signal moyen est égal à la moyenne pondérée des effets de solvant que présentent les deux termes de la moyenne. Cette hypothèse paraît justifiée et figure déjà implicitement dans la relation (2). Elle a déjà été utilisée précédemment (5).

Une discussion générale portant notamment sur des résultats obtenus par utilisation de solvants mixtes fera l'objet d'une publication détaillée.



REFERENCES

- (1) J. Reisse et R. Ottinger, *Spectrochim. Acta*, à paraître.
- (2) W. Kvestroo, F.A. Meijer et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.* 73, 717 (1954).
- (3) R.U. Lemieux et J.W. Low, *Canad. J. Chem.* 42, 893 (1964).
- (4) L.W. Reeves et K.O. Stromme, *Trans. Far. Soc.* 57, 390 (1961).
- (5) S. Bery, M. Fétizon, P. Laszlo et D.H. Williams, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 2541.

Article précédent dans la même série, J.C. Celotti, J. Reisse et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron*, à paraître.