

ANALYSE CONFORMATIONNELLE PAR R.M.N. I. \bar{J}_{HH}^{vic} DE SYSTEMES ETHANIQUES A ROTATION INTERNE LIBRE

V. TABACIK

Service Chimie P.C. 1, Faculté des Sciences, ENSCM, 8, Rue de l'Ecole Normale
Montpellier (France).

(Received in Belgium 25 July 1967)

L'attribution de structures diastéréoisomériques aux échantillons et la détermination de fractions molaires des conformères les plus stables font l'objet d'études conformationnelles quantitatives. Dans cette communication nous nous bornerons aux squelettes portant au moins une paire de protons vicinaux à géométrie "éthanique".

Le couplage de spins de protons vicinaux mobiles peut être observé si ces protons forment un système AB ou AX. La constante de couplage observée est considérée¹ comme une valeur moyenne pondérale, \bar{J} . On utilise couramment¹ l'expression :

$$\bar{J} = n_{g+} J_{g+} + n_t J_t + n_{g-} J_{g-} \quad (1),$$

où n_i sont les poids statistiques et J_i les constantes de couplage de trois rotamères décalés (g... gauche et t ... trans). On suppose aussi que :

$$\sum_i n_i = 1 \quad (i = g+, g-, t) \quad (2).$$

KARPLUS² a montré que pour l'éthane J est une fonction de l'angle dièdre :

$$J(\theta) = E + F \cos^2 \theta \quad (3),$$

avec $E = -0.28$ Hz et $F = 8.5$ ou 9.5 Hz. Une autre forme pour la relation $J = J(\theta)$ a été proposée³.

Si l'on admet, que J dépend essentiellement de la géométrie (θ) et peu de l'environnement intramoléculaire des protons vicinaux, on obtient pour chaque molécule, ayant :

$$n_{g+} = n_t = n_{g-} \quad (2')$$

le même \bar{J} . Or, l'expérience est en désaccord avec ce résultat (voir tableau 2, composés 1 à 9). De plus, les valeurs de \bar{J} obtenues à partir des équations (1) à (3) sont en désaccord total avec les valeurs expérimentales (voir⁴ et tableau 2).

Dans ce travail, nous avons envisagé l'utilisation d'une autre méthode. Si l'on écrit \bar{J} sous la forme :

$$\bar{J} = \int_0^{2\pi} n(\theta) J(\theta) d\theta \quad (4),$$

en prenant

$$n(\theta) = n_0 \exp[-E(\theta)/(RT)] \quad (5)$$

(n_0 est un facteur de normalisation) et pour $J(\theta)$ l'équation (3), nous pouvons calculer \bar{J} con-

naissant $E(\Theta)$. Pour cette dernière fonction, nous utiliserons l'expression déduite par TANG AU-CHIN⁵ :

$$E(\Theta) = A + B \cos \Theta + C \cos 2\Theta + D \cos 3\Theta \quad (6)$$

laquelle, dans le cas particulier (2') se réduit à la formule de PITZER⁶. Afin d'examiner l'équation (4), nous avons réuni les valeurs expérimentales de \bar{J} ^{7,8} et de A, B, C, D (voir^{9,10} et ailleurs) pour un ensemble de 9 molécules et pour un dixième exemple nous avons utilisé \bar{J} à 9 températures d'après GUTOWSKY et coll.¹¹ et deux potentiels $E(\Theta)$ ^{5,12}. Nous avons également exprimé les variations de \bar{J} avec la température ; à partir de (4) on obtient :

$$\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right) = \int_0^{2\pi} \left[\frac{\partial n(\Theta)}{\partial T}\right] J(\Theta) d\Theta \quad (7)$$

Cette valeur est expérimentalement accessible ; après avoir exprimé $\bar{J} = \bar{J}(T)$ sous forme polynomiale :

$$\bar{J} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (8)$$

nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right) = \beta + 2\gamma T \quad (9)$$

Les constantes α , β , γ sont obtenues à partir de 3 ou plusieurs paires de valeurs \bar{J} et T par la méthode des moindres carrés. L'expression (7)¹¹ utilisée par GUTOWSKY et coll.¹¹ est un équivalent de (8) ; on peut en déduire :

$$\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right) = \frac{2 \left[\frac{\Delta E}{(RT)^2} \right] \exp \left[-\frac{\Delta E}{(RT)} \right] \left[J_t - J_g \right]}{4 \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\Delta E}{(RT)} \right] \right\} + \exp \left[-\frac{2\Delta E}{(RT)} \right]} \quad (10)$$

où ΔE , J_t et J_g sont des paramètres équivalents aux β et γ de l'équation (9).

Nous avons calculé de façon numérique, à l'aide d'un ordinateur, toutes les intégrales générées par les équations (4) et (7), pour chaque molécule et chaque température. Les valeurs numériques ont 3 ou 4 chiffres valables. Avec ces valeurs et celles de \bar{J} nous avons déterminé d'abord les constantes E et F de l'équation (3) par la méthode des moindres carrés ; les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

- Tableau 1 -

Molécules (nombre et type)	$J(\Theta) = E + F \cos^2 \Theta$ (réf. ⁵)		$\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right)$ (Hz/°C ; à 20°C)		Remarque
	E (Hz)	F (Hz)	Exper.	Calculé	
3 alcanes	- 0°28(*)	9°76	-	0°0145	} $\left(\frac{\partial \bar{J}}{\partial T}\right)$ sont les valeurs moyennes.
4 mono-halogéno-éthanés	- 0°28(*)	9°80	-	0°0137	
2 (CN-, OH) éthanés	- 0°28(*)	9°04	-	0°0140	
$\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ à 3 tempé- ratures	- 0°91	7°84	0°00603(C)	0°00544	Potentiel ⁵
$\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ à 9 tempé- ratures	- 1°55	10°145	0°00603(C)	0°00560	Potentiel ¹²
-- éthane --	- 0°28	8°5; 9°5	-	0°0159	E et F par MO-LCAO ³

(*) Valeur admise, les équations normales formant un système homogène.

(C) Calculé à partir de (9) ou (10) et des valeurs expérimentales¹¹.

Les valeurs obtenues pour E et F à partir du potentiel à la rotation interne s'approchent des valeurs obtenues à l'aide d'une méthode indépendante par KARPLUS³. Il est possible que les valeurs de E et F, déduites dans la littérature et souvent très différentes de celles de KARPLUS^{2,3}, sont erronées par le fait de n'avoir pas correctement considéré l'influence sur \bar{J} de la mobilité du squelette étudié.

Le tableau 2 réunit les valeurs expérimentales de \bar{J} ainsi que les valeurs calculées à partir de l'équation (1) et à partir de l'équation (4). Nous constatons aussi, que les valeurs J_c et J_g redeviennent "normales" (voir en bas du tableau 3) : les valeurs J_f et J_g obtenues par GUTOWSKY et coll.¹¹ sont simplement les paramètres d'une fonction choisie, mais n'ont pas la signification physique préconisée.

Aussi bien que \bar{J} , les valeurs $(\partial\bar{J}/\partial T)$ sont parfaitement reproduites (voir tableaux 2 et 3) à partir du potentiel à la rotation interne. La plus grande valeur de $(\partial\bar{J}/\partial T)$ est obtenue pour l'éthane, ce qui peut expliquer, dans le cas de cette molécule, les écarts observés pour \bar{J} par différents auteurs.

L'effet de l'environnement sur E et F paraît faible ; par contre le choix du potentiel modifie considérablement les valeurs obtenues. Une procédure inverse (c'est-à-dire détermination du potentiel à partir de \bar{J}) est à l'étude dans notre laboratoire¹².

- Tableau 2 -

Composé	\bar{J} (Hz) J exper.	$\bar{J}_{\text{exp.}} - \bar{J}_{\text{calc.}}$		$(\text{Hz } ^\circ\text{C})^{-1} \cdot 10^3$ $(\partial\bar{J}/\partial T)$		$(^\circ\text{K})$ T	Remarque
		Eq.(4)	Eq.(1)	Eq.(7)	Exper.		
1. $\text{CH}_3\text{.CH}_3$	8°0	0°14	3°70	15°9	-	273°15	
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{.CH}_3$	7°26	-0°20	2°96	14°7	-	"	
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_3$	6°8	0°06	2°50	12°9	-	"	
4. $\text{F CH}_2\text{.CH}_3$	6°9	-0°43	2°60	13°9	-	"	
5. $\text{ClCH}_2\text{.CH}_3$	7°23 ± 0°2	0°18	2°77	13°3	-	"	
6. $\text{BrCH}_2\text{.CH}_3$	7°33	0°28	2°95	13°3	-	"	
7. $\text{I CH}_2\text{.CH}_3$	7°45	-0°02	2°86	14°3	-	"	
8. $\text{CN CH}_2\text{.CH}_3$	7°24	0°17	2°94	13°9	-	"	
9. $\text{OH CH}_2\text{.CH}_3$	6°97	-0°17	2°67	14°0	-	"	
10. $\text{Cl}_2\text{CH.CHCl}_2$	2.67	-0°05	-	5°9	6°2(C)	328	Potentiel E (e) : voir ⁵
	3°10 ± 0°07	0°06	1°28	5°4	6°0(C)	295	
	3°55	-0°01	-	4°9	5°0(C)	395	

- Tableau 3 -

10. Cl ₂ CH ₂ CHCl ₂ ; Potentiel E(Θ) : voir ¹²						[gauche] [trans] Eq. (11)
(Hz) \bar{J} exper.	$\bar{J}_{\text{exper}} - \bar{J}_{\text{calc.}}$		$(\partial \bar{J} / \partial T) 10^3$ (Hz/°C)		(°K) T	
	Eq.(4)	Eq.(1)	Eq.(7)	Exper.		
2°67±°07	-0°04	0°55	6°05	6°2(C)	328	5°275
2°84±°08	0°02	0°47	5°83	-	263	4°220
2°90±°07	0°03	0°53	5°83	-	264	4°186
3°10±°07	0°06	0°44	5°60	6°0(C)	295	3°350
3°06±°12	-0°03	0°36	5°55	-	300	3°251
3°24±°07	0°02	0°31	5°39	-	327	2°783
3°40±°03	0°00	0°22	5°21	-	361	2°369
3°55±°05	-0°02	0°15	5°05	5°0(C)	395	2°073
3°67±°08	0°00	0°16	4°97	-	414	1°942
*****			J _t (Hz)		J _g (Hz)	
GUTOWSKY et coll. ¹¹			16°35		2°01	
Ce travail			8°59		0°893	

Remarquons, que la normalisation (2) utilisée jusqu'à présent apparaît incorrecte. Les résultats ci-dessus ont été obtenus, en choisissant $n_0 = 1$ (et non pas $n_0 = 1 / \int_0^{2\pi} \exp[-E(\Theta) / (RT)] d\Theta$), ce qui équivaut à écrire :

$$\sum_{i=1}^3 n_i = \int_0^{2\pi} \exp[-E(\Theta) / (RT)] d\Theta \quad (10).$$

Pour les molécules étudiées cette valeur varie entre 1°71 (éthane) et 0°46 (Cl₂ CH₂CHCl₂) à la température ambiante.

Le rapport des concentrations de la forme gauche et trans peut être calculé pour chaque molécule et chaque température ; il est constant et égal à 2 pour les molécules 1 à 9, ayant A = D et B = C = 0. Pour les potentiels plus compliqués, mais symétriques par rapport à $\Theta = \pi$, ce rapport est donné par l'expression :

$$[\text{gauche}] / [\text{trans}] = \int_0^{\Theta_m} n(\Theta) d\Theta / \int_{\Theta_m}^{\pi} n(\Theta) d\Theta \quad (11) ;$$

Θ_m correspond à la barrière E(Θ_m) séparant la forme gauche et trans. Les résultats obtenus pour Cl₂ CH₂CHCl₂ à 9 températures se trouvent dans le tableau 3 (dernière colonne). Ce tableau contient en outre les données analogues au tableau 2, mais concernant une seule molécule à une série de températures.

Remarquons finalement, que les équations (4) et (3) donnent aussi le signe absolu des constantes de couplage, \bar{J} , J_c et J_g , basé sur le signe positif de \bar{J} expérimentale (tableau 2, colonne 2).

De plus amples détails seront publiés ultérieurement¹².

*

REFERENCES

- 1 J.W. EMSLEY, J. FEENEY and L.H. SUTCLIFE, High Resolution NMR Spectroscopy, Vol. 1 et 2, Pergamon Press, New-York (1965).
- 2 M. KARPLUS, J. Chem. Phys., (1959) 30, 11
- 3 M. KARPLUS, J. amer. chem. Soc., (1963) 85, 2870
- 4 réf. 1, p. 168, vol. 1
- 5 TANG AU-CHIN, Scientia Simica (1954) 3, 279
- 6 K.S. PITZER, Discuss. Faraday Soc. (1951) 10, 66
- 7 réf. 1, p. 679, vol. 2
- 8 A.A. BOTHNER-BY, p. 195, vol. 1, Advances in NMR, éditeur J.S. WAUGH, Academic Press, New-York (1965)
- 9 J.S. MILLEN, p. 138, vol. 3, Progress in Stereochemistry, éditeurs : de la Mare et Klyne, Butterworths, London (1962)
- 10 J. DALE, Tetrahedron (1966) 22, 3373
- 11 H.S. GUTOWSKY, G.G. BELFORD and P.E. Mc MAHON, J. chem. Phys., (1962) 36, 3353
- 12 V. TABACIK, à paraître.