

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

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)

Dans une communication précédente¹, nous avons envisagé \bar{J}_{HH}^{vic} de systèmes éthaniques à rotations interne libre. L'équation :

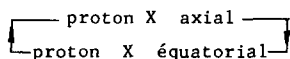
$$\bar{J} = \int_0^{2\pi} n(\theta) J(\theta) d\theta \quad (1)$$

peut être employée pour exprimer \bar{J} de systèmes à rotation interne empêchée et présentant la géométrie éthanique, en utilisant les constantes E et F antérieurement déterminées (réf. 1, tableau 1).

Parmi les systèmes de cette catégorie, le plus simple et le plus intéressant est le cyclohexane. Dans la configuration "chaise", chaque paire de protons géminaux comporte un proton "axial" et un proton "équatorial". Les constantes moyennes de couplage avec les protons vicinaux sont, par conséquent, les suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} \bar{J}_{aa} , \bar{J}_{ae} \\ \bar{J}_{ea} , \bar{J}_{ee} \end{array} \right\} \begin{array}{l} a \dots \text{axial} \\ e \dots \text{équatorial} \end{array}$$

Etant donné l'effet de symétrie, on a : $\bar{J}_{ea} = \bar{J}_{ae}$ et le nombre de couplages indépendants se ramène à 3 seulement. Un cycle de transformation conformationnelle peut être suivi sur un proton quelconque X et exprimé par le schéma :

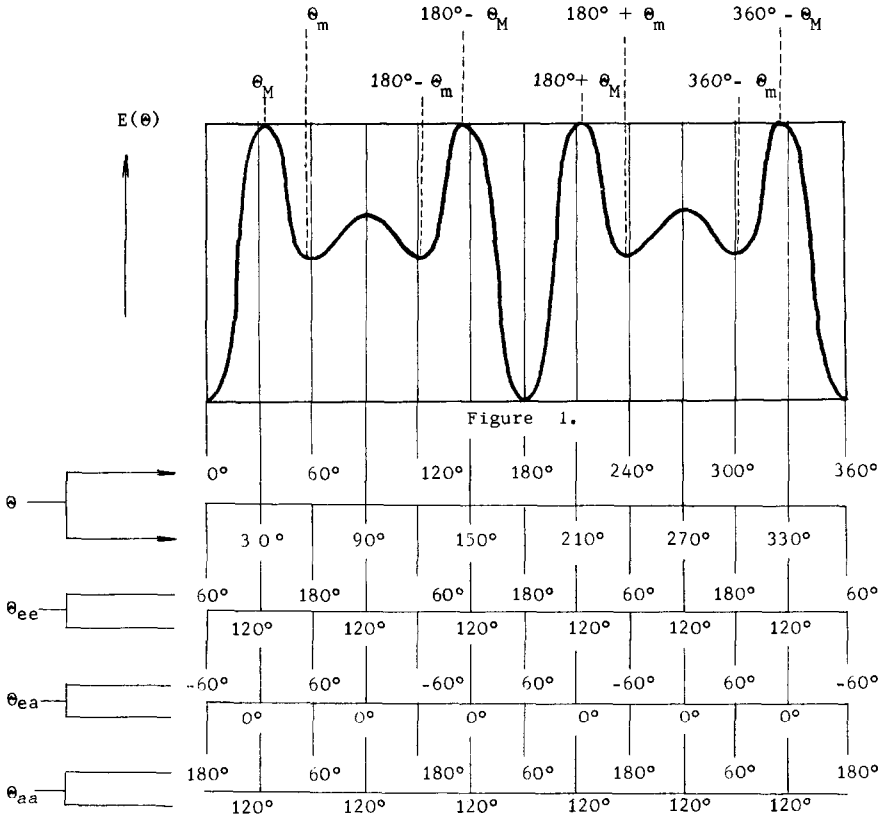


L'énergie potentielle de la molécule peut être exprimée (fig. 1) comme une fonction d'une seule variable indépendante, θ , que l'on peut appeler "coordonnée de la transformation conformationnelle". Cette coordonnée varie entre 0° et 360°. On peut établir des relations entre les angles dièdres vicinaux du proton X (θ_{ee} , θ_{ea} , θ_{aa}) et la coordonnée θ (tableau 1). La formule (1) donne les 3 équations nécessaires :

$$\bar{J}_{ee} = \int_0^{2\pi} J(\theta_{ee}) n(\theta) d\theta \quad (11)$$

$$\bar{J}_{ea} = \int_0^{2\pi} J(\theta_{ea}) n(\theta) d\theta \quad (12)$$

$$\bar{J}_{aa} = \int_0^{2\pi} J(\theta_{aa}) n(\theta) d\theta \quad (13).$$



- Tableau 1 -

Angle dièdre	Intervalle de θ					
	de 0° à 60°	60 à 120°	120 à 180°	180 à 240°	240 à 300°	300 à 360°
θ _{ee} =	2θ + 60	300 - 2θ	2θ - 180	540 - 2θ	2θ - 420	780 - 2θ
θ _{ea} =	2θ - 60	180 - 2θ	2θ - 300	420 - 2θ	2θ - 540	660 - 2θ
θ _{aa} =	180 - 2θ	2θ - 60	420 - 2θ	2θ - 300	660 - 2θ	2θ - 540

L'intégration de 0° à 360° s'effectue consécutivement, en passant par les intervalles, indiqués dans le tableau 1. Les formules déduites donnent :

$$\bar{J}_{ee} = \bar{J}_{aa} \tag{2}$$

$$\bar{J}_{ea} = \bar{J}_{ae} \neq \bar{J}_{ee} \text{ (et } \bar{J}_{aa} \text{)} \tag{3}.$$

La déduction et la forme développée des équations (11), (12) et (13) seront données ultérieurement².

En utilisant les valeurs thermodynamiques suivantes³ :

$$D1 = E(\theta_M) - E(0^\circ) = 10500 \text{ cal/mole}$$

$$D2 = E(\theta_m) - E(0^\circ) = 5500 \text{ cal/mole}$$

$$D3 = E(90^\circ) - E(\theta_m) = 1600 \text{ cal/mole}$$

nous avons déduit pour $E(\theta)$ l'expression :

$$E(\theta) = 6164 \cdot 0 - 616 \cdot 1 \cos(2\theta) - 2614 \cdot 0 \cos^2(2\theta) - 2933 \cdot 9 \cos^3(2\theta) \quad (4),$$

avec $2\theta_M = 69^\circ 8'$ et $2\theta_m = 112^\circ 55'$. C'est pour la première fois, à notre connaissance, que les transformations conformationnelles du cyclohexane sont exprimées sous forme analytique.

Le rapport des concentrations de la forme axiale et de la forme équatoriale peut être écrit comme suit :

$$[\text{axiale}] / [\text{équatoriale}] = \int_{0^\circ}^{90^\circ} n(\theta) d\theta / \int_{90^\circ}^{180^\circ} n(\theta) d\theta \quad (5).$$

Le rapport des concentrations de la forme chaise et de la forme bateau s'exprime :

$$[\text{chaise}] / [\text{bateau}] = \int_{0^\circ}^{\theta_M} n(\theta) d\theta / \int_{\theta_M}^{90^\circ} n(\theta) d\theta \quad (6).$$

Après avoir déterminé numériquement à l'aide d'un ordinateur les valeurs des différentes intégrales et en utilisant $E = -0.28 \text{ Hz}$, $F = 9.76 \text{ Hz}$ (réf.¹), nous obtenons les résultats suivants (tableau 2) :

- Tableau 2 -

T(°K)	\bar{J}_{aa} (Hz) équations (11) et (12)	\bar{J}_{ea} (Hz) équations (12)	$\frac{[\text{chaise}]}{[\text{bateau}]}$ équat. (6)	$\frac{[\text{axiale}]}{[\text{équatoriale}]}$ équat. (5)
293.15	1.64	0.94	1349.1	1
203.15	1.43	0.76	23344.9	1 ⁴

Les valeurs numériques de \bar{J} peuvent être plus ou moins sous-estimées, elles dépendent essentiellement de la "hauteur" de la plus grande barrière (D1) du potentiel $E(\theta)$, mais aussi de D2 et D3. Les valeurs³ que nous avons adoptées pour D1, D2, D3, sont vraisemblablement surestimées ; il faudrait les diminuer de "la valeur de l'entropie d'activation pour la conversion des isomères conformationnels"⁴. Pour le rapport $[\text{chaise}] / [\text{bateau}]$ à la température ambiante ELIEL⁵ donne 1000 environ. Le rapport $[\text{axiale}] / [\text{équatoriale}]$ pour les molécules cyclohexaniques, possédant un potentiel symétrique par rapport à 90° (et également par rapport à 180°) est égal à 1.

Les modifications des constantes de couplage sous l'effet de substitution d'un hydrogène du cyclohexane par d'autres groupements sont à l'étude dans notre laboratoire.

Remarquons, que les équations (11), (12), (13) donnent aussi le signe absolu des constantes de couplage, basé sur l'hypothèse : \bar{J} (éthane) > 0.

*

REFERENCES

- 1 V. TABACIK, Tetrahedron Letters, Communication précédente.
- 2 V. TABACIK, à paraître.
- 3 E.L. ELIEL, p. 206, Stereochemistry of Carbon Compounds, Mc Graw-Hill, New-York (1962).
- 4 réf. 3, p. 205.
- 5 réf. 3, p. 207.