

ETUDE DE L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL DU BROMOCYCLOHEXANE-D₄ (1).
DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES.

J. Reisse et M.-L. Stien

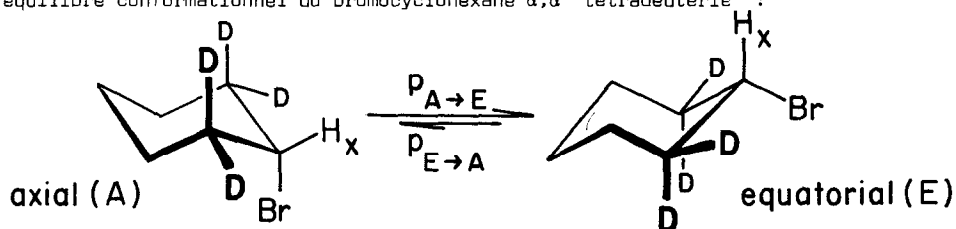
*Laboratoire de Chimie Organique E.P. - Université Libre de Bruxelles
50, avenue F. Roosevelt - Bruxelles 5 - Belgique.*

J.-M. Gilles et J.F.M. Oth

*Union Carbide European Research Associates
Bruxelles 18 - Belgique.*

(Received in France 15 April 1969; received in UK for publication 21 April 1969)

Nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques et les grandeurs cinétiques qui régissent l'équilibre conformationnel du bromocyclohexane α,α' tétra deutérié :



Bien que plusieurs travaux relatifs à l'estimation de l'une ou l'autre de ces grandeurs aient été publiés (2 à 7), aucune détermination simultanée de l'ensemble de ces paramètres n'avait encore été réalisée sur ce dérivé.

La présente détermination est basée sur l'analyse du signal RMN (60MHz) que donne le proton H_X à différentes températures. Ce signal a été enregistré de 5 en 5 degrés entre -120°C et $+45^\circ\text{C}$ (solution à 30 % en volume dans le CS_2 - référence interne : TMS 0,5 %). Entre -120°C et -75°C , H_X donne deux signaux distincts; l'un est caractéristique du conformère axial A ($\nu_A = 276,7\text{ Hz}$ à -100°C), l'autre du conformère équatorial E ($\nu_E = 234,2\text{ Hz}$ à -100°C).

Entre -75° et -40°C , on observe une coalescence progressive de ces deux signaux en un signal unique ($T_{\text{coal}} = -59^\circ\text{C}$). Au-dessus de -40°C , la largeur de raie de ce signal unique diminue progressivement et atteint une valeur limite $\Delta\nu = 5,5\text{ Hz}$ à 45° .

La constante d'équilibre $K = \frac{(E)}{(A)}$ a été déterminée entre -120°C et -75°C par intégration des signaux correspondant à l'une et l'autre conformation. Entre -40°C et $+45^\circ\text{C}$, c'est-à-dire dans les conditions d'échange rapide, K a également été évalué par application de la relation :

$$K = \frac{\nu_A - \bar{\nu}}{\bar{\nu} - \nu_E}$$

dans laquelle

$\bar{\nu}$ est la fréquence caractérisant la position du signal que donne H_X en condition

d'échange rapide (le signal du TMS étant pris comme origine des fréquences : $\nu = 0$). ν_A et ν_E sont les fréquences caractéristiques du proton H_X dans les conformères A et E en absence d'échange; ces fréquences ν_A et ν_E sont obtenues par extrapolation, à la température de mesure de $\bar{\nu}$, des fréquences $\nu_A = f(T)$ et $\nu_E = g(T)$ mesurées entre $-120^\circ C$ et $-75^\circ C$.

Au départ de 24 valeurs de K déterminées dans un domaine de température allant de -120° à $+40^\circ C$, nous avons évalué, par la méthode des moindres carrés, les paramètres thermodynamiques cités dans le tableau I. Ces résultats sont comparés à certains de ceux fournis par la littérature et plus particulièrement à ceux obtenus en 1965 par application de la méthode d'ElieI modifiée (2).

TABLEAU I

Solvant	$\Delta G^\circ = G_E^\circ - G_A^\circ$ cal mole ⁻¹	$\Delta H^\circ = H_E^\circ - H_A^\circ$ cal mole ⁻¹	$\Delta S^\circ = S_E^\circ - S_A^\circ$ cal deg ⁻¹ mole ⁻¹	Réf.
CS ₂	- 502 \pm 6 (0°)	- 453 \pm 13	+ 0,18 \pm 0,07	ce travail
CS ₂	- 379 (0°)	- 256	+ 0,45	(2)
Etat gazeux		- 380		(2)
CS ₂	- 490 (- 83° C)			(5a)
	- 476 (- 81° C)			(5b)
	- 550 (23° C)			(5a)
	- 370 (29° C)			(4)

Voir également références 3, 4, 5b, 10.

Puisque l'équilibre conformationnel du dérivé étudié n'est probablement pas influencé par le solvant utilisé (2,4), la différence qui apparaît entre les deux séries de mesures reflète très probablement une certaine inexactitude de la méthode d'ElieI; ceci confirme et précise (en ce qui concerne ΔH° et ΔS°), l'observation similaire faite par Jensen et Beck (5). Remarquons toutefois que le terme ΔS° obtenu au cours de ce travail est de même signe et du même ordre de grandeur que celui précédemment obtenu (2). Ainsi que nous le suggérons en 1965, cette différence d'entropie ($\Delta S^\circ = S_E^\circ - S_A^\circ$ positive) pourrait trouver son origine, du moins en partie, dans le terme de rotation rigide, différent pour l'une et l'autre conformation. Sur la base des valeurs de moments d'inertie principaux publiés par Larnaudie (8), on calcule ainsi, pour la molécule isolée $\Delta S^\circ_{\text{rot. rigide}} = +0,36$ eu (dans le cas des chloro- et fluorocyclohexanes, ce terme $\Delta S^\circ_{\text{rot. rigide}}$ vaut respectivement 0,33 et 0,27 eu (10)). Il est certain que le terme d'origine vibrationnelle ($\Delta S^\circ_{\text{vib.}}$) doit, lui aussi, être différent de 0; cependant, l'absence d'analyse des spectres de vibration en termes de modes normaux des deux conformères interdit l'estimation de $\Delta S^\circ_{\text{vib.}}$.

Les paramètres cinétiques ont été obtenus à partir de l'analyse quantitative de la forme de raie de résonance que donne H_X entre $-90^\circ C$ et $-20^\circ C$. Pour chaque température, la forme de raie a été reproduite par calcul en utilisant la formule de Gutowsky et Holm (11) (cas de deux sites inégalement peuplés), généralisée au cas de largeurs naturelles différentes pour l'un et l'autre site.

Compte tenu de la détermination préalable à chaque température de v_A , v_E et K , seul le paramètre cinétique $\bar{p} = \frac{1}{2} (p_{A \rightarrow E} + p_{E \rightarrow A})$ devait être ajusté. La figure montre le spectre expérimental observé à -60°C et le spectre calculé qui lui correspond. Le fait que tous les spectres expérimentaux enregistrés entre -90° et -20°C ont pu être reproduits exactement confirme que les valeurs des constantes d'équilibre interpolées sont correctes et montre ainsi la cohérence interne des résultats. Les largeurs naturelles utilisées dans le calcul sont celles observées dans les conditions d'échange infiniment lent, soit 2,8 Hz pour H_X équatorial (A) et 6,6 Hz pour H_X axial (E). Ces largeurs relativement élevées reflètent les couplages vicinaux protons-deutérons.

Si l'on suppose que la barrière d'énergie séparant les conformations axiale et équatoriale présente deux maxima de même énergie séparés par un minimum profond correspondant à la famille des conformations bateau (B), on peut calculer les vitesses relatives aux passages $A \rightarrow B$ et $E \rightarrow B$ à partir des valeurs de \bar{p} et de K en utilisant les relations suivantes :

$$P_{A \rightarrow B} = 2 p_{A \rightarrow E} = 4 \bar{p} \frac{K}{K+1}$$

$$P_{E \rightarrow B} = 2 p_{E \rightarrow A} = 4 \bar{p} \frac{1}{K+1}$$

Les grandeurs d'activation correspondantes sont alors obtenues par régression suivant une équation d'Arrhénius. Les résultats d'une telle analyse sont donnés dans le tableau II (régression à partir de 34 mesures de \bar{p} ; les erreurs indiquées sont les erreurs quadratiques moyennes).

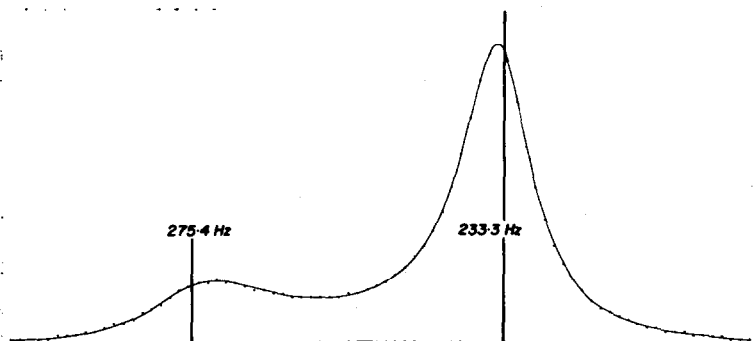
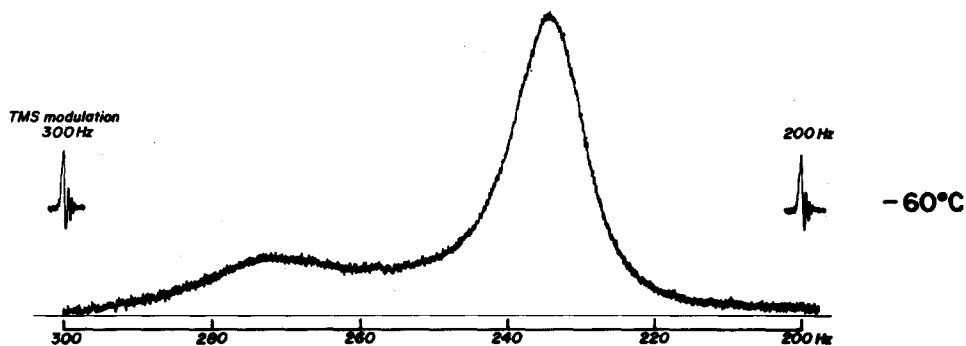
TABLEAU II

Grandeurs	Unités	Processus A → B	Processus E → B
p (0°C)	sec^{-1}	$6,8 \text{ } ^{\pm} 0,8 \times 10^{+4}$	$2,7 \text{ } ^{\pm} 0,34 \times 10^4$
ΔG^\ddagger (0°C)	kcal mole^{-1}	$9,90 \text{ } ^{\pm} 0,07$	$10,40 \text{ } ^{\pm} 0,07$
ΔH^\ddagger	kcal mole^{-1}	$10,9 \text{ } ^{\pm} 0,2$	$11,35 \text{ } ^{\pm} 0,2$
ΔS^\ddagger	$\text{cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$	$3,6 \text{ } ^{\pm} 1$	$3,4 \text{ } ^{\pm} 1$

Si l'on admet que le cycle possède, dans les états de transitions, une géométrie du type cyclohexène, chacune des transformations $A \rightarrow B$ et $E \rightarrow B$ pourra être réalisée de six manières différentes et six états de transitions (3 paires d'antipodes) pourront être parcourus (9).

Les valeurs trouvées pour les entropies d'activation relatives aux transformations $A \rightarrow B$ et $E \rightarrow B$ sont extrêmement voisines de la quantité $R \ln 6$ (3,58 eu). Ceci indique, d'après nous, qu'aucun des six chemins possibles pour chaque transformation ne se trouve privilégié, pour autant que l'on admette que l'entropie d'une structure cyclohexène quelconque doit être très peu différente de celle d'un des conformères A ou E.

Les valeurs numériques obtenues pour $\Delta S_{A \rightarrow B}^\ddagger$ et $\Delta S_{E \rightarrow B}^\ddagger$ sont partiellement affectées par la forme de la barrière choisie (2 maxima égaux), mais les conclusions quant à l'absence de chemins privilégiés doivent rester valables.



$$K_{eq} = 3.19$$

$$P_{a \rightarrow e} = 53.3 \text{ s}^{-1}$$

$$P_{e \rightarrow a} = 16.7 \text{ s}^{-1}$$

- (1) Article précédent de la série : J. Reisse, J.C. Celotti, R. Ottinger et G. Chiurdoglu, *Chem. Comm.* 752 (1968).
- (2) J. Reisse, J.C. Celotti et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters* 7, 397 (1965).
- (3) J.A. Hirsch, *Topics in Stereochemistry*, vol. 1, Interscience éd., New York (1967).
- (4) E.L. Eliel et R.J.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 689 (1968).
- (5) a. F.R. Jensen et B.H. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3251 (1968).
b. F.R. Jensen, C.H. Bushweller et B.H. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 344 (1969).
- (6) G. Chiurdoglu, L. Kleiner, W. Masschelein et J. Reisse, *Bull. Soc. Chim. Belges* 69, 143 (1960).
- (7) a. W.C. Neikam et B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.* 38, 445 (1963).
b. L.W. Reeves et K.O. Strømme, *Can. J. Chem.* 38, 1241 (1960).
- (8) J.M. Larnaudie, Thèse, Paris (1953).
- (9) F.A.L. Anet et A.J.R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 760 (1967).
- (10) J.C. Celotti, Thèse, Bruxelles, (1966).
- (11) H.S. Gutowsky et C.H. Holm, *J. Chem. Phys.* 25, 1228 (1956).