

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE RMN ET DIPOLMETRIE DE L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL  
D'HALOGENO-4 CYCLOHEXANONES

Par Mlle F. LOUSTALOT - M. LOUDET\* - S. GROMB - F. METRAS - J. PETRISSANS

Laboratoire de Chimie Structurale associé au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences de PAU  
B.P. 290 - (64) PAU-FRANCE

(Received in France 9 September 1970; received in UK for publication 11 September 1970)

L'étude conformationnelle par spectroscopie de R.M.N. effectuée par KIRK <sup>1</sup> et STOLW <sup>2</sup> sur la chloro-4 cyclohexanone dissoute dans  $CCl_4$  conduit à admettre l'existence d'un équilibre nettement favorable à l'isomère axial (67% de forme axiale). Parallèlement, MATEOS et Coll. <sup>3</sup> ont mesuré le moment dipolaire de la chloro-4 cyclohexanone dissoute dans  $C_6H_6$  et conclu à la nette prédominance de la forme équatoriale (32% de forme axiale).

Dans le cadre général d'une étude des cétones halogénées en cours au laboratoire <sup>4,5,6</sup> nous avons entrepris l'analyse conformationnelle d'halogéno-4 cyclohexanones. Les tableaux I et II, qui rassemblent les pourcentages obtenus par dipolmétrie et R.M.N., montrent que nos résultats, en ce qui concerne la chloro-4 cyclohexanone, rejoignent ceux des auteurs précités mais mettent en relief par leur plus grande généralité ( $X = Cl, Br, I$ ) une divergence importante et systématique entre les dosages effectués par chaque technique ; on peut noter cependant que la nature de l'halogène a peu d'influence sur les pourcentages d'isomères en présence et que les équilibres sont peu sensibles à la nature des solvants.

Le désaccord observé entre les dosages effectués par chaque technique nous amène à formuler plusieurs remarques concernant les méthodes de dosages.

- Résonance Magnétique Nucléaire

Il convient de noter que l'exactitude de nos résultats est liée à la validité de la méthode de dosage basée sur une combinaison linéaire du paramètre de couplage <sup>\*\*\*</sup> :

$W = W_{ax} X_{ax} + W_{eq} X_{eq}$  et au choix convenable des modèles rigides de référence.

En ce qui concerne ce dernier point, nous avons supposé comme KIRK <sup>1</sup> que les paramètres de couplage  $W$  associés au proton du groupe  $C_{(4)}HX$  des formes équatoriale et axiale étaient respectivement égaux à ceux déterminés expérimentalement pour le proton en 4 des cis et trans tertibutyl-2 hydroxy-4 cyclohexanones <sup>12</sup> (composés I et II). Le choix de tels composés

\* Une partie de ce travail est extraite de la Thèse de 3ème cycle de LOUDET (PAU - 1969).

\*\* Les travaux de STOLW concernent la chloro-4 cyclohexanone deutériée en  $\alpha$  du groupement carbonyle.

\*\*\* JENSEN et Coll. <sup>16</sup> ont indiqué une autre méthode de dosage qui consiste à étudier, au-dessous de la température de coalescence, les aires des signaux du proton porté par le carbone placé en position 4 ; cependant nous n'avons pu séparer par effet de température les signaux correspondant à chacun des isomères dans la série étudiée.

**TABLEAU I** - Moments dipolaires<sup>(a)</sup> (en Debye) des chloro-4 et bromo-4 cyclohexanones et pourcentage de forme axiale (T = 25°C)

| Moments dipolaires des isomères<br>(Moments calculés) |             |                   | Composés                  | Solvants                       | Moments (d)<br>mesurés | $\chi$ (f) |
|---|-------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------|------------|
| Polarité des<br>liaisons                              | Isomère (b) | Moment            | Chloro-4<br>cyclohexanone | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 2,35                   | 29         |
| $\mu_{C=O}^{(c)} = 2,63$<br>$\mu_{C-X}^{(c)} = 1,84$  | axial       | $\mu_{ax} = 3,13$ |                           | CCl <sub>4</sub>               | 2,38                   | 31         |
|   |             |                   |                           | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 2,30                   | 25         |
|   |             |                   |                           | Dioxanne                       | 2,31                   | 26         |
| $\mu_{H-C}^{(c)} = 0,4$                               | équatorial  | $\mu_{eq} = 1,94$ | Bromo-4<br>cyclohexanone  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 2,37                   | 31         |
|   |             |                   |                           | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 2,34                   | 28         |

- (a) Les polarisations molaires sont évaluées par la méthode d'HALVERSTADT et KUMLER.
- (b) Les isomères sont supposés posséder la structure chaise définie pour la cyclohexanone par COREY et SNEEN<sup>7</sup>. Cette structure est très voisine de celle déterminée par diffraction électronique<sup>8</sup> et spectrographie de micro-ondes<sup>9</sup>. Les valeurs des moments dipolaires des formes axiale et équatoriale calculées à partir des données structurales obtenues par cette dernière technique ( $\mu_{ax} = 3,02$  D,  $\mu_{eq} = 1,99$  D) sont très proches de celles données dans le tableau I.
- (c) Polarités déduites respectivement des moments de la cyclohexanone (3,07 D)<sup>5</sup> et du chloro-cyclohexane (2,24 D)<sup>10</sup>, le moment de la liaison H-C étant supposé égal à 0,4 D<sup>11</sup>.
- (d) Les moments dipolaires sont donnés avec une précision de 1 %.
- (f) Pourcentages calculés à l'aide de la relation  $\chi = \mu^2 = \mu_{ax}^2 x_{ax} + \mu_{eq}^2 (1 - x_{ax})$ .

**TABLEAU II** - Halogéno-4 cyclohexanones : largeur de bande  $w^{(a)}$  (en hertz) du proton du groupe C<sub>(4)</sub>HX<sup>(b)</sup> et pourcentage de forme axiale (T = 33°C)

| Solvants                       | Chloro-4 <sup>(c)</sup> |    | Bromo-4 |    | Iodo-4 |    |
|--------------------------------|-------------------------|----|---------|----|--------|----|
|                                | W                       | %  | W       | %  | W      | %  |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 18,7                    | 62 | 19      | 60 | 18,5   | 63 |
| CCl <sub>4</sub>               | 18,4                    | 64 | 19,1    | 60 | 19,5   | 57 |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 19,7                    | 56 | 20      | 54 | 20     | 55 |
| CH <sub>3</sub> CN             | 19,8                    | 56 | 20,2    | 53 | 21     | 49 |

- (a)  $\pm 0,2$  hz sauf pour l'iodo-4 cyclohexanone :  $\pm 0,5$  hz.
- (b) Le proton C<sub>(4)</sub>HX représente la partie X d'un système (AB)<sub>2</sub>X supposé lu au premier ordre.
- (c) Les déterminations de pourcentages effectuées sur la 2266 D<sub>4</sub> chloro-4 cyclohexanone (partie X du spectre bien structurée) confirment les résultats du tableau II.

rigides de référence peut être discuté car il est possible que l'introduction d'un groupe  $-C(CH_3)_3$  en  $\alpha$  du groupement carbonyle entraîne une déformation de la molécule. Cependant, comme les paramètres déduits par ANET <sup>13</sup> et TRAGER et Coll. <sup>14</sup> des spectres de R.M.N. des tertibutyl-4 cyclohexanols cis et trans (composés III et IV) sont très voisins de ceux des composés II et I, il est vraisemblable que la présence d'un groupe tertibutyle en  $\alpha$  du groupement carbonyle a peu d'influence sur la valeur des paramètres  $W_{ax}$  et  $W_{eq}$ . Par ailleurs, les proportions d'isomères calculées sont peu sensibles aux valeurs des paramètres  $W_{eq}$  et  $W_{ax}$  dans la zone de dosage qui nous intéresse (ainsi le pourcentage de la forme axiale varie de 2% pour une variation de  $\pm 1$  Hz sur  $W_{eq}$  et de 3,5% pour une variation de  $\pm 1$  Hz sur  $W_{ax}$ ).

En conclusion, il ressort de cette analyse que les résultats obtenus par spectroscopie de R.M.N. peuvent être difficilement mis en doute.

#### - Dipolmétrie

L'évaluation de la proportion des isomères en présence nécessite la détermination préalable des moments  $\mu_{ax}$  et  $\mu_{eq}$ . Ces deux grandeurs ont été évaluées par addition vectorielle des moments de liaison en supposant qu'il n'existe aucune interaction intramoléculaire et que les deux isomères ont une forme chaise (cf. tableau I).

Ces deux hypothèses étant a priori discutables, l'inexactitude des résultats obtenus par dipolmétrie peut s'expliquer de différentes façons.

- Elle peut avoir pour origine un choix erroné des moments de liaison  $\mu_{C=O}$  et  $\mu_{C-X}$ . Il apparaît en effet que l'existence d'une interaction transannulaire entre ces deux dipôles, hypothèse déjà formulée par différents auteurs <sup>2,15</sup> pour justifier la prédominance de la forme axiale, peut se traduire par une variation des moments de liaison. Cependant, étant donné l'éloignement et l'orientation spatiale des dipôles C=O et C-X, il nous semble que cette interaction ne peut provoquer une modification notable des moments  $\mu_{C=O}$  et  $\mu_{C-X}$ . Ainsi, pour la chloro-4 cyclohexanone dissoute dans  $CCl_4$ , il est possible de retrouver les résultats des dosages effectués par spectroscopie de R.M.N. en supposant, par exemple, que  $\mu_{C=O} = 2,21$  D et  $\mu_{C-Cl} = 1,55$  D. Néanmoins, comme l'utilisation de telles valeurs implique une diminution des moments de liaisons de l'ordre de 16%, il nous paraît difficile de justifier cette variation par l'existence d'un champ électrostatique intramoléculaire.

- On peut aussi supposer que, par suite d'une déformation des molécules, les valeurs des moments  $\mu_{ax}$  et  $\mu_{eq}$  calculées théoriquement (tableau I) sont entachées d'une erreur considérable. Si l'on suppose l'angle des dipôles C=O et C-X égal à  $125^\circ 16'$ \*\*, les moments sont égaux ( $\mu_{ax} = \mu_{eq} = 2,56$  D) et le pourcentage des formes en présence ne peut alors être déterminé par dipolmétrie. D'autre part, pour retrouver les résultats obtenus par spectroscopie de R.M.N. pour la cétone chlorée dissoute dans  $CCl_4$ , il faut admettre que l'angle des dipôles C=O et C-X(axial) est voisin de  $143^\circ$ \*\*\*, valeur qui implique une distortion considérable de la molécule.

\* Le moment de la trans chloro-2 tertibutyl-4 cyclohexanone <sup>17</sup> (3,13 D) est très voisin du moment théorique (3,07 D) calculé en supposant l'absence d'interaction entre les dipôles.

\*\* L'angle des dipôles C=O et C-X(axial) de la molécule non déformée est égal à  $106^\circ 53'$ . Dans tous les calculs on a supposé que l'angle  $HC_{(4)}X$  est égal à  $109^\circ 28'$ .

- Il se peut enfin que du fait de l'existence d'interactions syn-diaxiales qui peuvent être à l'origine d'une modification de la géométrie de la molécule et des moments de liaisons, seule l'évaluation du moment de la forme axiale soit erronée. Si l'on suppose que le moment de l'isomère équatorial de la chloro-4 cyclohexanone demeure inchangé (1,94 D) la valeur  $\mu_{ax} = 2,59$  D permet de retrouver les résultats obtenus par spectroscopie de R.M.N. ; cette dernière valeur conduirait à un angle entre les dipôles voisins de  $125^\circ$  en admettant que la variation des moments de liaison est négligeable.

Dans un même ordre d'idée, on peut remarquer que le moment dipolaire mesuré du cis dichloro-1-4 cyclohexane (2,89 D) <sup>18</sup> diffère notablement du moment calculé (3,56 D) en supposant une géométrie non déformée et l'absence d'interaction entre dipôles C-Cl.

A la suite de cette étude, il apparaît que l'analyse conformationnelle par dipolométrie des halogéno-4 cyclohexanones nécessite en premier lieu des données complémentaires relatives à la structure de ces composés.

Nous remercions Monsieur CANTACUZENE, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris pour l'aide et les conseils qu'il nous a apportés au cours de cette étude.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Fondation VAN'T HOFF à qui nous exprimons nos plus vifs remerciements.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D.N. KIRK, Tetrahedron Letters 1969, 1727
- 2 - R.D. STOLOW, T.W. GIANTS et D.I. INGRAM  
Symposium international d'analyse conformationnelle - Bruxelles 1969
- 3 - J.L. MATEOS, O. CHAO et M. FLORES, Rev. Soc. Quím. Mex. 1969, 13, 115A
- 4 - J. PETRISSANS, R. RAVELOJAONA et J. DESCHAMPS, Bull. Soc. Chim. 1967, 1249
- 5 - J. PETRISSANS, S. GROMB et J. DESCHAMPS, Bull. Soc. Chim. 1967, 4381
- 6 - J. PETRISSANS, Thèse - PAU - 1968
- 7 - E.J. COREY et R.A. SNEEN, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 2505
- 8 - C. ROMERS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1956, 75, 956
- 9 - Y. OHNISHI et K. KOZIMA, Bull. Soc. Chim. Jap. 1968, 41, 1323
- 10 - P. BENDER, D.L. FLOWERS et H.L. GOERING, J. Amer. Chem. Soc. 1965, 77, 3463
- 11 - C.P. SMYTH "Dielectric behavior and structure" (Mc GRAW HILL - 1955, 294)
- 12 - R.D. STOLOW et T. GROOM, Tetrahedron Letters 1968, 5781
- 13 - F.A.L. ANET, J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84, 1053
- 14 - W.F. TRAGER, B.J. NIST and A.C. HUITRIC, Tetrahedron Letters 1965, 2931
- 15 - L.J. COLLINS et D.N. KIRK, Tetrahedron Letters 1970, 1547
- 16 - F.R. JENSEN, C.H. BUSCHWELLER et B.H. BECK, J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 344
- 17 - N.L. ALLINGER, J. ALLINGER, L.A. FREIBERG, R.F. CZAJA et N.A. LE BEL,  
J. Amer. Chem. Soc. 1960, 82, 5876
- 18 - W. KWESTRO, F.A. MELJER et E. HAVINGA, Rec. Trav. Chim. 1954, 73, 717