

ETUDE CONFORMATIONNELLE DE CYCLOHEXENONES PAR DICHROISME CIRCULAIRE

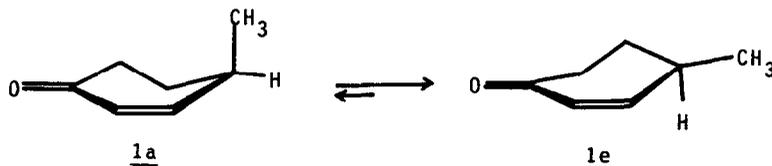
par Jean-Jacques BARIEUX, Jacques GORE* et Michel SUBIT

Département de Chimie Organique, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France).

(Received in France 1 April 1975; received in UK for publication 22 April 1975)

Les spectres de RMN à 220 MHz de diverses cyclohexène-2 ones-1 monocycliques nous ont récemment permis de montrer (1) :

- que ces cétones existent sous une conformation de type demi-chaïse, ce qui confirmait les données de la littérature concernant la cyclohexénone elle-même (2) ;
- qu'il y a dans le cas de la méthyl-4 cyclohexénone 1 un équilibre $1a \rightleftharpoons 1e$, 1e conformère à méthyle équatorial étant nettement majoritaire (87%).



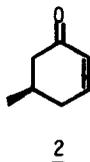
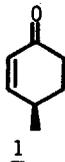
Dans le but de confirmer ce résultat, nous avons étudié les variations du dichroïsme circulaire (D.C.) de 1 (configuration 4R) et de 2 (configuration 5R) avec la température. Il est en effet connu que la résolution graphique de l'équation :

$$R_{\theta}^T = \frac{R_e - R_a}{1 + e^{-\Delta G^{\circ}/RT}} + R_a$$

permet d'atteindre simultanément les forces rotationnelles R_e et R_a des deux conformations en équilibre et la valeur ΔG° de l'énergie libre séparant ces deux conformations ; la courbe $R_{\theta}^T = f(1 + e^{-\Delta G^{\circ}/RT})$ n'est en effet une droite que pour la valeur convenable de ΔG° (3). Cette méthode de variation du D.C. avec la température a déjà permis, dans certains cas, l'étude de divers équilibres conformationnels (4).

Les cétones 1 et 2 ont été préparées à partir de la méthyl-3 (R) cyclohexanone :

- 1 par une méthode mise précédemment au point au laboratoire (5) ;
- 2 par la méthode de GARBISCH (6).



Les courbes de D.C. de ces deux composés ont été enregistrées sur des échantillons isolés par chromatographie en phase gazeuse ; leur pureté optique n'a pas été déterminée.

- Le tableau 1 donne les forces rotationnelles R_o^T associées aux courbes de D.C. de 1 et 2 à diverses températures (8) ; le solvant utilisé est l'E.P.A. (éther, isopentane, éthanol en proportions volumétriques 5,5,2). Dans le cas de 1, la résolution graphique conduit à une valeur approchée de ΔG° comprise entre 1100 et 1250 cal/mole. En appliquant la méthode des moindres carrés aux diverses valeurs de cet intervalle, le meilleur alignement est obtenu pour $\Delta G^\circ = 1250$ cal/mole. Le même cheminement appliqué à 2 conduit à $\Delta G^\circ = 800$ cal/mole.

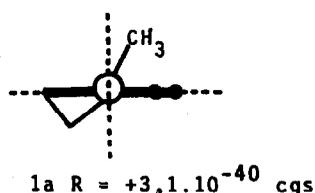
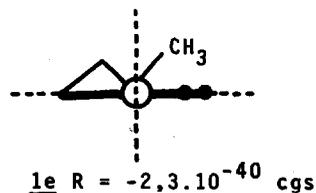
L'analyse des courbes permet aussi d'atteindre les valeurs des forces rotationnelles de chaque conformère :

	<u>1</u>	<u>2</u>
conformère à CH_3 équatorial	Re $-2,3 \cdot 10^{-40}$ cgs	$+0,75 \cdot 10^{-40}$ cgs
conformère à CH_3 axial	Ra $+3,1 \cdot 10^{-40}$ cgs	$-2,7 \cdot 10^{-40}$ cgs

- Le tableau 2 donne les forces rotationnelles associées aux courbes de D.C. de 1 et 2 enregistrées dans divers solvants à 20°C. Les valeurs de Re et Ra mentionnées ci-dessus permettent de fixer la position de l'équilibre conformationnel de 1 et 2 dans chaque solvant considéré. On peut constater qu'il existe une variation sensible de cet équilibre en fonction de la polarité du milieu et que cet effet est inverse pour les deux cétones : 1e (méthyle équatorial) est d'autant plus stable que le solvant est plus polaire alors que 2e l'est d'autant plus que le solvant est moins polaire. Aucune considération simple ne nous a permis de justifier cet effet.

Cette étude des D.C. a donc permis d'établir les caractéristiques quantitatives des équilibres conformationnels des deux cyclohexénone monocycliques 1 et 2 et de confirmer les résultats obtenus par RMN à 220 MHz. Elle apporte, de plus, des renseignements concernant la prévision du signe du D.C. de telles cétones :

- 1, qui ne porte pas de substituant sur le carbone 5, satisfait à la règle "anti octants" émise par SNATZKE (7) pour des cyclohexénone à chromophore coplaire. Les signes des forces rotationnelles des deux conformères est en accord, comme le montrent les diagrammes ci-dessous, avec une participation primordiale de ce carbone 5.



Température	$Ro^T \times 10^{40}$ unités cgs	
	<u>1</u>	<u>2</u>
20°	-1,7	+0,06
-30°	-1,9	+0,19
-90°	-2,1	+0,42
-130°	-2,2	+0,55
-160°	-2,4	+0,57

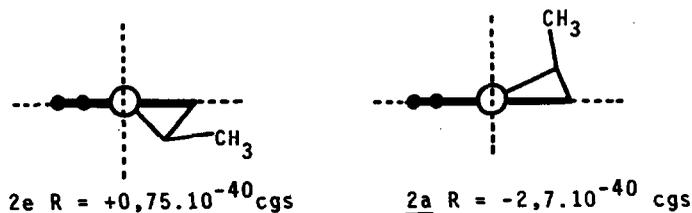
Tableau 1

Solvant	<u>1</u>		<u>2</u>	
	$Ro^{20} \times 10^{40}$ cgs	% de <u>1e</u> *	$Ro^{20} \times 10^{40}$ cgs	% de <u>2e</u> *
CH ₃ OH	-2,1	96	-0,19	73
EPA	-1,7	89	+0,06	80
octane	-1,6	87	+0,28	86

Tableau 2

* Ces % ont été calculés en faisant l'hypothèse que les forces rotationnelles Re et Ra ne varient pas sensiblement avec la polarité du solvant. La similitude des résultats obtenus dans l'octane et de ceux donnés par RMN 220 MHz de 1 et 2 dans CCl_4 semblent montrer que cette hypothèse est fondée.

- 2, qui porte un substituant sur le carbone 5, ne satisfait pas à cette même règle



Il semble qu'il y ait alors compétition entre une participation "anti octant" du carbone 5 et une participation "octant" du substituant et que ce soit cette dernière qui l'emporte. Cette hypothèse se trouve confirmée par le

signe des effets Cotton publiés pour deux autres cétones monocycliques substituées en position 5 (4b).

(Les auteurs remercient très vivement la Société Jobin Yvon et plus spécialement Madame GAGNE et Monsieur UNGERER, pour l'enregistrement des courbes de D.C. sur le diffractographe III).

REFERENCES ET NOTES

- 1 - J.J. BARIEUX, J. GORE et J.C. RICHER
Bull. Soc. chim., 1974, 1020.
- 2 - S.A. MANLEY et J.K. TYLER
Chem. Comm., 1970, 382.
- 3 - a) M. LEGRAND
"Fundamental aspects and recent developments in O.R.D. and D.C."
p. 285, Ed. F. CIARDELLI et P. SALVADORI, Heyden, 1973.
b) A. MOSCOWITZ, K. WELLMAN et C. DJERASSI
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3515.
- 4 - a) K.M. WELLMAN et C. DJERASSI
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 60.
b) R.E. BALLARD, S.F. MASON et G.W. VANE
Disc. Faraday Soc., 1963, 35, 43.
c) J.F. TOCANNE
Tetrahedron, 1972, 28, 389.
- 5 - J.J. BARIEUX et J. GORE
Bull. Soc. chim., 1971, 1649.
- 6 - E.W. GARBISCH
J. org. chem., 1965, 30, 2109.
- 7 - G. SNATZKE
Tetrahedron, 1965, 21, 413, 421 et 439.
- 8 - A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les maxima des courbes de 1 et 2 dans E.P.A. à 20°C :
1 : $\lambda_{nm}(\theta)$: 307(-495) 317(-957) 329(-1485) 344(-1749) 357(-1320) 375(-462)
2 : 302(+211) 312(+313) 323(+323) 337(+142) 341(0) 346(-297) 360(-429) 377(-211).