

CALCULS DE CONFORMATIONS SUR DES SYSTÈMES TENDUS DÉRIVÉS DU PINANE

J. FOURNIER* et B. WAGGELL†

Laboratoire de synthèse, structure et réactivité des systèmes contraints associé au CNRS (n°109)

Faculté des Sciences de Marseille St-Charles, Pl. V. Hugo, Marseille, France

(Received in France 17 December 1969; Received in the UK for publication 17 February 1970)

Résumé—Dans une première partie, nous discutons notre choix de facteurs permettant de calculer, l'énergie d'élongation des liaisons, de déformation angulaire, de déformation des angles dièdres, l'énergie d'interaction entre atomes non liés, et d'interaction entre dipôles permanents. Par la suite, nous exposons notre technique de calcul, essentiellement basée sur la recherche d'un minimum d'énergie à l'aide d'une méthode de gradient. Les calculs préliminaires de contrôle effectués sur le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane, la cyclohexanone, la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone, la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, la *cis* dibromo-2,6 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone, permettent de justifier le choix et l'exactitude des paramètres utilisés. Des calculs identiques ont ensuite été faits sur différentes molécules dérivées du squelette de l'apopinane: diméthyl-6,6 bicyclo[3.1.1]heptane, diméthyl-6,6 bicyclo[3.1.1]heptanone-3, *cis* dibromo-2,4 diméthyl-6,6 bicyclo[3.1.1]heptanone-3, diméthyl-6,6 bicyclo[3.1.1]heptanol-3. Dans chaque cas, on confronte les résultats du calcul que ce soit du point de vue géométrique ou énergétique avec les résultats expérimentaux.

Abstract—We first discuss our choice of the different factors which are needed to calculate the various types of energies—those of bond stretching, valence angle and dihedral angle deformation, and of steric non-bonded and dipole-dipole interactions. The computer technique to search for the energy minimum, with the aid of a gradient method, is briefly described. In order to check the validity of the parameters which were used, preliminary calculations were carried out on various well known molecules: cyclohexane, methylcyclohexane, 1,1,3,3-tetramethylcyclohexane, cyclohexanone, *cis*-2,6-dibromocyclohexanone, 3,3,5,5-tetramethylcyclohexanone, *cis*-2,6-dibromo-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanone. Similar calculations have also been done in order to determine the ideal geometric structures of various molecules of the apopinane series: 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one, *cis*-2,4-dibromo-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-ol. In each case, the geometric and energy data obtained in this way, are compared with experimental results.

DEPUIS quelques années, nous nous intéressons à l'analyse conformationnelle^{1, 80, 99} et à la réactivité de divers systèmes contraints.¹⁰⁸ Dans de telles études, il est extrêmement utile, sinon indispensable de connaître aussi bien que possible la géométrie exacte, ainsi que l'énergie des molécules étudiées. Les données sont accessibles de façon approximative sur des modèles moléculaires, mais elles peuvent, également, être obtenues par des méthodes semi-empiriques essentiellement basées sur les idées de Westheimer.² Nous avons récemment étudié, par les méthodes physiques usuelles, les conformations d'alcools et de bromocétones dérivés de l'apopinane.⁹⁹ Le travail

* Ecole Polytechnique d'Alger, R.A.D.P.

† À qui la correspondance devra être adressée.

que nous présentons ici, est une tentative pour connaître par le calcul *a priori* la géométrie de tels composés. L'un de nous, avait déjà entrepris une telle étude sur le tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane et ses dérivés¹ mais avec des moyens de calcul moins perfectionnés.

Dans la présente étude, nous avons cherché à atteindre trois buts :

trouver des fonctions d'interaction aussi générales que possible et donnant des résultats satisfaisants sur des molécules connues.^{16, 26, 47, 91, 92}

calculer les conformations pour différents dérivés de l'apopinane.

mettre au point un programme original dans la mesure du possible, présentant une grande souplesse d'utilisation et pouvant être appliqué à d'autres systèmes. Ainsi dans un prochain mémoire, nous présenterons nos résultats concernant la série du bicyclo[3.2.1]octane.

Considérant la difficulté de traiter des molécules complexes par des méthodes exactes, et sachant qu'il faudrait de toute façon ajuster des paramètres empiriques pour pouvoir utiliser les méthodes approchées de la mécanique quantique, nous avons appliqué la méthode de Westheimer² qui repose sur les postulats de la mécanique classique.

On ne prend en considération pour le calcul de l'énergie moléculaire que les effets stériques en négligeant les effets électrostatiques et de résonance. Ceci se justifie d'autant mieux que nous nous intéressons à des molécules plus contraintes pour lesquelles les effets stériques sont prédominants.

On a admis l'hypothèse que l'énergie de contrainte ΣW d'une molécule était la somme d'au moins quatre termes :

l'énergie d'élongation des liaisons W_l

l'énergie de déformation angulaire W_b

l'énergie de déformation des angles dièdres W_d

l'énergie d'interaction entre atomes non liés W_n

Nous y avons ajouté un terme d'interaction entre dipôles permanents $W_{d,p}$

La somme de ces énergies représente l'excès d'énergie d'une structure donnée sur une structure fictive prise arbitrairement comme état de référence.

Les conformations idéales d'une molécule correspondront donc à des minima de l'énergie de contrainte: la conformation la plus stable correspond au minimum le plus profond.

La molécule idéale dont on détermine ainsi la géométrie est la molécule isolée dans la vide; c'est-à-dire qu'on fait nécessairement abstraction des interactions intermoléculaires. La différence d'énergie ainsi calculée, entre deux conformères peut être en première approximation assimilée à la différence d'enthalpie existant entre eux.

Nous envisagerons chaque terme d'énergie, et les choix des paramètres et valeurs de référence auxquels nous avons été conduits par les résultats géométriques et énergétiques obtenus en appliquant notre méthode à un certain nombre de molécules connues.

Nous exposerons notre procédé de recherche de minimum.

Nous donnerons ensuite les résultats de nos calculs concernant diverses molécules du système de l'apopinane. Dans le présent travail, nous nous sommes limités à des molécules présentant un plan de symétrie afin d'avoir une durée raisonnable de calcul sur IBM 1130.

Choix des Paramètres

Dans ce genre de travail, le choix et la façon de choisir les paramètres sont aussi importants que le calcul lui-même. Par conséquent, nous décrivons et discutons ci-dessous les raisons qui nous ont amenés à choisir certains paramètres plutôt que d'autres. Deux critères nous ont guidés : la littérature que nous avons examinée d'un point de vue critique et la cohérence de nos résultats, en particulier sur les molécules que nous avons étudiées à titre d'exemples, et dont la structure est relativement bien connue.

Ce dernier point est particulièrement important : ainsi, dans le cas du cyclohexane, par exemple, (*vide infra*) nous trouvons dans un calcul des angles de valence C—C—C de 111.88 pour une énergie, de 4.80 kcal (Hendrickson¹⁷ trouve des angles de valence C—C—C de 111.6 pour une énergie de 1.08 kcal). Cette différence provient simplement du fait que, si nous avons utilisé les mêmes fonctions d'interaction qu'Hendrickson dans ce calcul, nous n'avons pas employé les mêmes constantes d'angles. Nous avons en effet essayé de trouver des paramètres qui étaient valables pour l'ensemble des molécules utilisées à des fins de contrôle.

I *Energie d'élongation des liaisons* W_l .

$$W_l = \sum_1^i 1/2k_l(l_i - l_{0i})^2$$

L'analyse par diffraction X ou électronique de nombreux hydrocarbures, et les calculs de Allinger¹³ ont montré que les longueurs de liaison étaient sensiblement constantes d'une molécule à une autre.^{3 à 12} Nous avons donc fait l'hypothèse de l'invariance des longueurs de liaison à la suite de nombreux chercheurs.^{14 à 24}

II *Energie de déformation angulaire* W_b . Pour de petites déformations angulaires

$$W_b = \sum_1^i 1/2k_b(\theta_i - \theta_{0i}).$$

Nous avons utilisé les constantes de force et les angles de référence du Tableau 1.

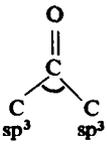
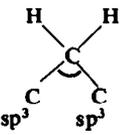
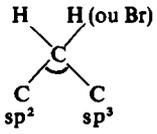
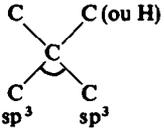
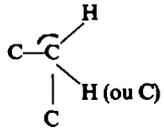
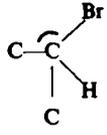
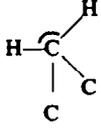
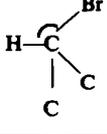
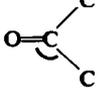
Comme nous étudions des molécules alicycliques, nous avons choisi pour angles de référence et constantes de force, (dans la mesure où on disposait de valeurs expérimentales), les valeurs déterminées sur des dérivés du cyclohexane^{42, 46, 47} et non pas de n-alcanes^{39, 48, 50}. Pour la même raison, nous avons préféré prendre 116° pour θ_0 de l'angle C— $\overset{\curvearrowright}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ —C, et 122° pour θ_0 de l'angle C— $\overset{\curvearrowright}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{O}$, (valeurs qui ont été déter-

minées dans la cyclohexanone⁴⁰), au lieu des valeurs que prennent ces angles dans l'acétone, la butanone-2, ou la pentanone-3.⁴⁴

Les constantes de force sont calculées à partir de spectres Raman et IR en supposant que les angles dont le sommet est un carbone sp^3 , valent 109° 28'; nous avons néanmoins utilisé ces dernières, bien qu'ayant pris des valeurs de référence d'angles de valence voisines de 111°.

La loi de Hooke n'est plus exacte pour des déviations angulaires dépassant 5°. Nous avons néanmoins admis qu'elle était extrapolable au delà de 5°⁷⁵ puisque nous utilisons des références issues de molécules alicycliques.

TABLEAU I.

angle	θ_0 (en degrés)	références	k_2 (mdyn. Å/rad ²)	références
	116°	19, 32, 33	1.65	34
	112°	3, 4, 5, 9, 11, 17, 23	0.90	14, 16, 28, 35, 36
	111°	43	0.90	
	112°		1.086	36
	110°	4, 5	0.66	36
	110°	6, 7, 26, 27	0.82	37
	108°		0.55	37, 38
	108°	31	0.71	37
	122°	29, 30	1.0	34

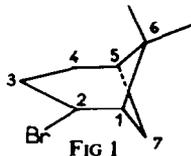
III Energie de déformation des angles dièdres W_d .

$$W_d = \sum_i \sum_j 1/2 V_{ij} (1 + \cos 3D_{ij})$$

V_{ij} est la part de la barrière de rotation autour de la liaison i supportée par la dièdre j .

La plupart des calculs font appel à la barrière de rotation de l'éthane pour les dièdres dont l'arête est une liaison $C(sp^3) - C(sp^3)$.^{13, 14, 19, 23, 24, 38, 51, 52}

Wiberg,⁵³ suivi par Gleicher et Von Schleyer.³⁸ a proposé de faire porter en parts égales, cette barrière sur les neuf dièdres, $V_{ij} = 2.8/9$ kcal; Bixon et Lifson³⁹ préfèrent la barrière du propane, et Waegell, Pouzet et Ourisson¹ celle du butane, en considérant que les interactions entre atomes non liés en 1...4 sont incluses dans l'énergie W_d . On admet que l'empêchement à la libre rotation provient surtout d'une interaction entre électrons de liaison^{54, 63}; bien qu'il soit probable que l'énergie de rotation dépend de toutes les interactions, y compris les interactions électrons-noyaux, et que par conséquent la séparation en différents types d'interactions est nécessairement artificielle, c'est cette dernière proposition qui paraît la plus justifiée pour des molécules alicycliques. Ainsi pour le bromo-2 apopinane, il faudrait utiliser la barrière du n-butane pour les dièdres dont l'arête est la liaison 3-4, celle du méthyl-2 butane pour les liaisons 4-5, 5-7 et 1-7, celle du triméthyl-2,2,3 butane pour la liaison 1-6, celle du bromo-2 butane pour la liaison 2-2 et celle du bromo-2 méthyl-3 butane pour la liaison 1-2 (Fig 1). Les données expérimentales sont trop peu nombreuses pour qu'on puisse remplir ce programme.^{65, 70, 71}



Hill⁶⁴ estime que les interactions entre atomes en 1-4 interviennent pour 744 cal/mole dans la barrière de l'éthane soit pour près de 37%. Scott et Scheraga²⁵ évaluent cette contribution à 31%; on pourrait donc utiliser pour V_b les 69% de la barrière expérimentale, et compter à part les interactions entre atomes non liés en 1-4.

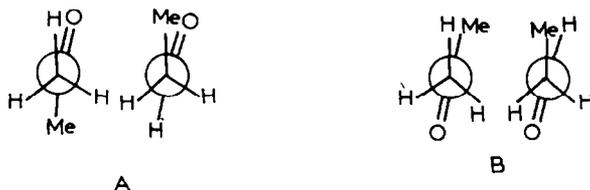
Scott et Scheraga²⁵ évaluent cette contribution à 31%; on pourrait donc utiliser pour V_b les 69% de la barrière expérimentale, et compter à part les interactions entre atomes non liés en 1-4.

En admettant qu'on puisse généraliser ce pourcentage de contribution des interactions entre atomes en 1-4 à la barrière de rotation du butane, et si on estime cette barrière à kcal⁶⁶, V_i devient égal à 2.8 kcal. En fait, cette barrière est complexe du fait de l'existence de deux conformations *gauche* et d'une conformation *trans*.^{3, 4, 9} La variation sinusoidale de la fonction d'interaction W_d n'est pas monotone et régulière comme dans le cas de l'éthane. En considérant des butanes, plus ou moins substitués on serait inévitablement amenés à considérer des fonctions représentatives de W_d , qui seraient très compliquées. De ceci découle peut-être le succès obtenu en utilisant la barrière de l'éthane et en comptant à part l'énergie d'interaction entre atomes en 1-4. C'est la solution provisoire à laquelle nous nous sommes ralliés.

Pour les dièdres dont l'arête est une liaison $C(sp^2) - C(sp^3)$ nous avons considéré



les conformations de l'acétone et du propionaldéhyde.^{30, 33, 59, 67}



Nous avons admis que les conformations A étaient privilégiées, et nous les avons prises comme état de référence; nous avons choisi la barrière de rotation de l'acétone^{41,45} et l'avons fait porter en parts égales sur les seuls dièdres $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ et $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$, puisque des dièdres $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ et $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ sont sensiblement 0 ou $\pi/3$ dans les conformations A,

$$V_{i(\text{HO}=\text{C}-\text{C}-\text{H})} = 0$$

$$V_{i(\text{MeO}=\text{C}-\text{C}-\text{C})} = 0$$

$$V_{i(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C})} = 0.253 \text{ kcal}$$

$$V_{i(\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H})} = 0.253 \text{ kcal} = 0.76/3$$

Pour les dièdres dont l'arête est une liaison $\text{HO}-\text{C}(sp^3)$ nous avons suivi Allinger.³¹

IV *Energie d'interaction entre atomes non liés* W_r . Nous négligeons les interactions entre atomes en 1-3, estimant qu'elles sont incluses dans l'énergie de déformation de l'angle 1-2-3 puisque nous utilisons pour celui-ci une valeur de référence θ_0 de 111° environ (voir Tableau 1) différente de $109^\circ 28'$.

Nous avons fait une série de calculs avec diverses fonctions d'interaction $\text{C} \dots \text{C}$, $\text{C} \dots \text{H}$, $\text{H} \dots \text{H}$ ^{17,23,25,38,68,69} pour la conformation chaise du cyclohexane.^{16,47} Les fonctions proposées par Hendrickson¹⁷ conduisent à une énergie de 4.80 kcal et à un angle moyen $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ de 111.88° ; celles de Geneste et Lamaty²⁴ mènent à -1.45 kcal pour l'énergie et 111.77° pour l'angle moyen $\text{C}-\text{C}-\text{C}$.

Ce sont par conséquent ces dernières que nous avons choisi d'utiliser dans ces calculs, car l'énergie obtenue est la plus voisine de zéro, et la valeur calculée de l'angle se rapproche le plus de celle obtenue par diffraction soit $111^\circ 30'$.^{16,26,47}

Pour la suite de nos calculs, il était nécessaire de pouvoir estimer les interactions entre un méthyle et d'autres atomes. Afin de simplifier le problème, nous avons considéré les substituants méthyles sur un cycle comme un site unique^{1,60,64} localisé au centre du cercle décrit par les trois hydrogènes au cours de la rotation autour de la liaison $\text{C}-\text{Me}$.⁷²

Nous avons tenté de formuler des fonctions d'interaction $\text{C} \dots \text{Me}$ et $\text{H} \dots \text{Me}$ qui rendent compte de la différence de stabilité entre les deux conformères du méthylcyclohexane, et nous avons échoué avec diverses fonctions de la forme:

$$ae^{-br} - c/r^6 \text{ et}$$

$$8.28.10^5. e. e^{(-r/0.0736r^*)} - 2.25. \delta(r^*/r)^6 \dots \dots \dots 13.64$$

L'examen des distances entre Me et les atomes H dans les deux conformères nous a conduits à la conclusion que la déstabilisation du conformère axial par rapport au conformère équatorial ne peut pas être attribuée aux interactions 1-3 synaxiales répulsives, ce qui avait déjà été dit par Celotti et Reisse.⁷³ En d'autres termes, l'idée

communément admise, qui consiste à dire que le méthylcyclohexane à méthyle axial est destabilisé par rapport au conformère à méthyle équatorial, à cause des interactions -1,3 diaxiales entre le méthyle et les deux hydrogènes, est inexacte.

Nous avons pensé que cette destabilisation pouvait provenir des interactions $\text{Me} \dots \text{C}$, et abouti à un jeu de fonctions de la forme ae^{-br} qui rend compte quantitativement de façon satisfaisante du phénomène. Ce sont surtout les interactions répulsives entre $\text{Me}_1 \dots \text{C}_3$, qui entrent en ligne de compte et cela revient à négliger la participation de forces attractives entre $\text{Me} \dots \text{C}$ et $\text{Me} \dots \text{H}$.

On a pris l'habitude de bâtir des fonctions de type Lennard-Jones ou Buckingham par analogie avec les fonctions d'interaction intermoléculaires de Van der Waals, sans raison valable d'après Julg.⁷⁴ Nous tenons compte d'une différence de polarisabilité des atomes en adoptant des fonctions plus ou moins abruptes (facteur b). D'après Zwangig, Bade et Kirkwood,⁷⁵ les interactions attractives ne seraient pas additives de sorte qu'on commettrait plus d'erreur en les introduisant qu'en les négligeant.

Hollister et Sinanoglu⁷⁶ se sont intéressés à l'énergie de corrélation définie comme l'écart entre l'énergie moléculaire et l'énergie calculée par la méthode OM de Hartree-Fock en admettant alors, que les effets de dispersion peuvent être négligés. Du fait que la méthode de Hartree-Fock conduit à des géométries moléculaires en bon accord avec la connaissance expérimentale que nous en avons, ces auteurs déduisent que la structure moléculaire n'est que peu influencée par l'énergie de dispersion. Williams, Stang et Von Schleyer⁷⁵ concluent que les interactions attractives entre atomes non liés d'une même molécule n'ont pas à être considérées dans les calculs de minimisation d'énergie de contrainte car elles interviendraient uniquement comme une petite correction sur le résultat global de l'énergie.

Nous avons considéré le carbonyl comme un centre unique localisé sur l'oxygène,⁷² ce qui élimine en principe la nécessité d'une fonction d'interaction $\text{Br} \dots \text{C} = 0$.

La polarisabilité des halogènes et du carbonyl étant grande,^{73, 77} l'erreur introduite sur l'énergie par l'emploi de fonctions purement répulsives ne doit pas être négligeable; par référence aux travaux de Hollister et Sinanoglu⁷⁶ nous pensons que la géométrie moléculaire n'en est pas grandement affectée. Dans les cas du brome et du carbonyle, le problème de l'anisotropie des interactions non liées serait tout aussi important à résoudre.

Nous avons construit un jeu de fonctions répulsives ae^{-br} en calculant a, tel que pour chaque couple d'atomes l'énergie d'interaction ait même valeur¹⁰⁹ lorsque $r = r^*$ (en prenant pour celle-ci 0,1 kcal, on retrouve des différences d'enthalpie satisfaisantes pour des molécules connues). Pour b, nous avons conservé les valeurs de Hill⁶⁴ ou celles de Scott et Scheraga.²⁵

V *Energie d'interaction dipolaire* W_p . Dans les cétones dibromées, nous avons calculé un terme d'interaction dipolaire dans le vide,⁷⁸ associant deux à deux les dipôles $\text{C} \rightarrow \text{Br}$ et $\text{C} \Rightarrow \text{O}$. Wiberg et Lampman⁴⁸ résolvent le problème des interactions dipolaires en considérant chaque dipôle comme deux charges de signes opposés distantes d'une longueur égale à celle de la liaison. Allinger³¹ utilise la méthode de Jeans;¹⁰⁸ c'est celle que nous avons employée. L'environnement des dipôles $\text{C} \rightarrow \text{Br}$ n'est pas identique pour les deux conformères d'une molécule cis-dibromée. Ignorant les valeurs des constantes diélectriques locales, nous avons calculé W_p dans le vide (Tableau 3).

TABLEAU 2

		Références
C---C	$16600 e^{-3.63 r} - 325/r^6$	24
C---H	$30000 e^{-4.17 r} - 140/r^6$	24
H---H	$10000 e^{-4.6 r} - 49.2/r^6$ $r \geq 2.4 \text{ \AA}$ $- 10.162 r + 24.29$ $r < 2.4 \text{ \AA}$	24
Me---Me	$602.3.196.5/5.82.4.82 r^{4.82}$	107
Me---C=O	$0.1 e^{[4.16 (3.65-r)]}$	
Br---Br	$0.1 e^{[3.52 (3.8-r)]}$	
H---Me	$0.1 e^{[4.13 (3.5-r)]}$	
C---Me	$0.11 e^{[3.76 (3.25-r)]}$	
H---C=O	$0.1 e^{[4.57 (2.85)]}$	
C---C=O	$0.1 e^{[3.83 (3.2-r)]}$	
Br---Me	$0.1 e^{[3.64 (4-r)]}$	
Br---H	$0.1 e^{[3.13 (3.2-r)]}$	
C---Br	$0.1 e^{[3.36 (3.6-r)]}$	
H---O	$0.1 e^{[4.57 (2.75-r)]}$	
C---O	$0.1 e^{[3.83 (3.1-r)]}$	
Me---O	$0.1 e^{[4.16 (3.35-r)]}$	

TABLEAU 3

	conformère diaxial	conformère diéquatorial
$L_{C=O}$	1.072 Å ^a	1.072 Å
L_{C-Br}	1.7 Å ^b	1.7 Å
$\mu_{C=O}$	3.1 D ^c	2.6 D ^c
μ_{C-Br}	1.9 D ^c	1.7 D ^c

^a $L_{C=O}$ représente 7/8 de la longueur de liaison C=O (1.225 Å)

^b L_{C-Br} représente 7/8 de la longueur de liaison C-Br (1.94 Å)⁷⁹

^c Nous avons adopté des valeurs différentes pour les moments de liaison dans les conformères diaxial et diéquatorial pour rendre compte des effets de dipôles induits.⁸⁰

(B) Recherche de minimum

Nous avons dans ce domaine bénéficié de la collaboration et de l'expérience de Larrat.⁸¹ Nous avons exprimé les coordonnées des atomes, les angles et les dièdres de la molécule à l'étude en fonction d'un certain nombre, N , d'angles, X , auxquels sont attribuées des valeurs de départ. L'énergie de contrainte est une fonction définie et continue des N angles X pour les valeurs positive de ces variables.

La fonction décrit une hypersurface à N dimensions. Aux minima, les dérivées premières sont nulles et pour que cette condition définisse un extremum qui soit un minimum et non un maximum, les dérivées secondes doivent être positives :

$$\frac{\partial W}{\partial X_i} = 0 \quad i = 1, \dots, N.$$

Nous avons utilisé trois méthodes (UCLA, Oak Ridge, Gradient).^{82, 83, 84}

(a) La méthode du Gradient consiste à se déplacer dans le sens de "la plus profonde

descente" le long du vecteur gradient. On calcule en un point P_0 , l'énergie W_0 et les dérivées premières $\partial W/\partial X_{0i}$ en confondant au voisinage de P_0 la fonction réelle avec son développement de Taylor, limité au premier ordre:

$$W_x = W_{x_0} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial W}{\partial X_{0i}} \delta X_i \quad i = 1, \dots, N,$$

avec $X = X_0 + \delta X$.

Chaque variable est changée en $X_i = X_{0i} - Z \cdot \partial W/\partial X_{0i}$ et on calcule une nouvelle valeur W_A de l'énergie. On recommence en A les opérations faites en 0 , jusqu'à ce que la nouvelle valeur calculée pour W soit égale ou supérieure à la précédente W_p . Dans l'un de ces cas, le facteur arbitraire Z est divisé par les puissances successives croissantes de 10. On admet l'on a atteint le minimum si l'on n'a pas pu trouver de valeur inférieure à W_p pour $Z = 10^{-8}$. La valeur optima de Z pour ce travail est 10^{-3} . Quand $W_A - W_p \geq 0$ avec $Z < 10^{-8}$, le jeu des valeurs des variables correspondant au minimum est compris entre celui de A et celui de p .

La méthode est lente, spécialement au voisinage du minimum et quand l'hyper-surface est très plate. Le calcul d'un jeu de 12 dérivées (cyclohexane) prend 6 min sur I.B.M. 1130. Par contre elle est précise, les angles sont connus à moins de 1 minute près.

On peut explorer de grandes portions de l'hyper-surface afin de détecter le minimum le plus profond s'il s'en trouve plusieurs. Nous avons obligé la machine à explorer la fonction sur des tranches successives de variation des angles de 20° .

Dans la méthode de Wiberg^{13, 31, 38, 53, 75} on arrête la recherche quand $(W_A - W_p) \leq 0.01$ kcal, or quand la fonction est plate et les dérivées petites, la différence $(W - W_p)$ pourrait être inférieure à 0.01 kcal sans que l'on ait atteint un minimum.

(b) Les méthodes "UCLA" et "Oak Ridge" sont basées sur la résolution mathématique du système. $\partial W/\partial X_i = 0$; $i = 1, \dots, N$. Au voisinage du point p_0 , on confond l'hyper-surface avec son approximation au premier ordre de Taylor et on calcule le jeu des N dérivées premières en p_0 .

Dans la méthode d'Oak Ridge, les dérivées secondes sont calculées par les produits de dérivées premières; dans celle du groupe "UCLA", les dérivées secondes sont calculées par un développement de Taylor au premier ordre des dérivées premières.

Ces procédés se rejoignent dans la résolution du système:

$$\frac{\partial W}{\partial X_i} = \frac{\partial W}{\partial X_{0i}} + \sum_{j=1}^{i=N} \frac{\partial^2 W}{\partial X_{0i} \partial X_{0j}} \delta X_j = 0$$

$i = 1, \dots, N$.

On calcule ainsi δX pour se trouver au minimum P'_A de l'hyper-surface d'approximation en p_0 . Ce minimum ne coïncide avec celui de l'hyper-surface réelle que si P'_A n'est pas trop éloigné de p_0 , si δX est petit.

On calcule alors avec le nouveau jeu de variables $X_A = X_0 + \delta X$, la valeur W_A de fonction définissant un point P_A et on recommence en A les opérations faites en 0 . On accélère la recherche au voisinage du minimum par une interpolation parabolique.

Nous avons le plus souvent associé les méthodes du Gradient et "UCLA"; pour les dérivés du cyclohexane, nous avons obtenu les mêmes résultats en utilisant successivement les deux méthodes.

Devant la durée des calculs sur I.B.M. 1130, nous avons renoncé à contrôler les résultats obtenus par la méthode du Gradient en reprenant les calculs par la méthode "UCLA". Les calculs sur le système de l'apopinane ont été faits par la méthode du Gradient, nous l'avons préférée aux autres parce que sa programmation utilise moins de positions en mémoire de l'ordinateur. Il ne fait pas de doute que la méthode "UCLA" aurait confirmé ces résultats comme elle a confirmé ceux des calculs sur le système du cyclohexane. Dans la mesure où ces méthodes diffèrent dans leur principe, la concordance des résultats obtenus par l'une et par l'autre est une garantie d'exactitude.

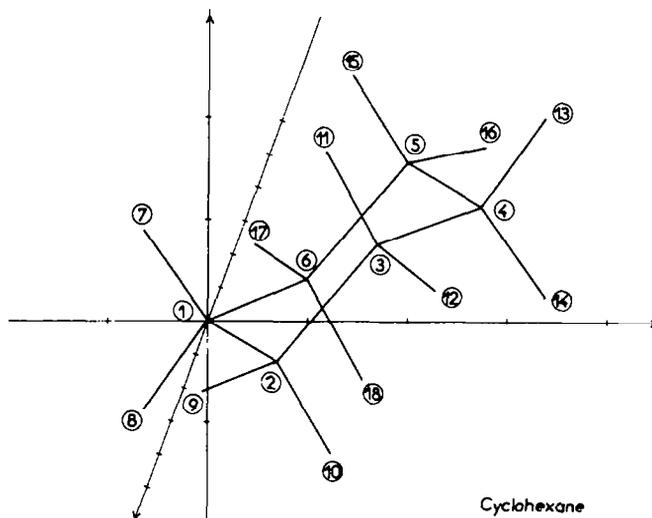
RESULTATS

I Calculs Préliminaires de Contrôle

Pour toutes les molécules dont nous avons calculé la structure, nous avons postulé l'existence d'un plan de symétrie.

Les décimales qui sont données pour des valeurs Felles que les différents angles θ . φ ou Ψ n'ont évidemment de signification qu'en ce qui concerne le procédé de calcul.

(a) Système des cyclohexanes: 12 variables



Cyclohexane

1 Cyclohexane-chaise.

Longueurs: C—C = 1.528 Å; C—H = 1.104 Å^{16, 26} ΣW (énergie): -1.45 kcal $\Delta W = 0.00001$ kcal.

W_1 : 1.6; W_2 : 3.6; W_3 : -5.3. Angle moyen C—C—C: 111° 46' ($\Delta\theta = 3''$).

Ce dernier résultat peut être confronté avec la valeur connue par diffraction électronique: 111° 30' $\pm 35'$.^{16, 26, 47}

2 Méthyl-cyclohexane.

Longueur C—Me = 1.525 + 1.091 cos (68.8°)^{11, 89} ΣW (énergie): 3.8 kcal (conformère axial); 2.3 kcal (conformère équatorial).

Observations: $\Delta H = -1.5$ peut être rapproché des résultats de calculs précédents $\Delta H = -1.81^{13} - 1.53, -1.04$ et -0.01^{15} .

Piercy et Subrahmanyam⁸⁵ donnent -1.83 ± 0.25 kcal en phase liquide pour ΔG° dans l'équilibre Ax Me-cyclohexane \rightleftharpoons Eq Me-cyclohexane. Nous ignorons la valeur de ΔS° ; d'après Reisse⁸⁶ ΔS° pourrait être de l'ordre de la calorie/mole/deg. et $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$ serait de -1.53 kcal à 298°K. Eliel et Brett⁸⁷ évaluent l'énergie

conformationnelle du groupe méthyle entre 1.5 et 2.1 kcal. On a également donné pour ΔH° :⁸⁷ 1.60 ± 0.06 , 1.62, 1.72, 1.90–1.91, 1.96. Les deux dernières valeurs ont été déterminées en phase gazeuse.⁸⁸ Devant la diversité de ces évaluations, nous avons pensé que la valeur à laquelle nous parvenions justifiait les fonctions Me...C et Me...H utilisées dans ces calculs.

3 Tétraméthyl-1,1,3,3 cyclohexane (Fig. 3).

ΣW (énergie): 21.2 kcal; W_1 : 1.0; W_2 : 4.1; W_3 : 16.0; θ_1 : 115.10°; θ_2 : 111.67°.

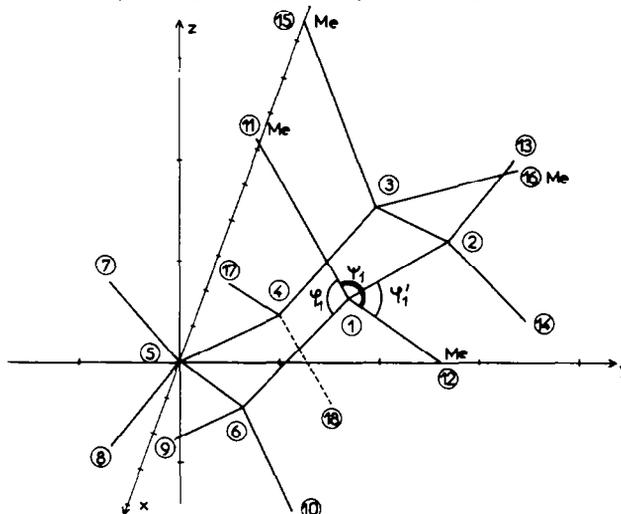


FIG. 3. Tétraméthyl 1,1,3,3 Cyclohexane

Observations: Les calculs effectués par Waegell, Pouzet et Ourisson évaluaient W_6 entre 2.46 et 2.55 kcal et W_4 entre 5.2 et 8.5 kcal. Nous retrouvons l'ouverture de l'angle θ_2 et le pincement de θ_4 . Les dièdres du cycle autour des liaisons 1–2, 3–4 et 4–5 valent respectivement 48.92°, 50.69° et 53.48°.

(b) Système des cyclohexanones : 14 variables

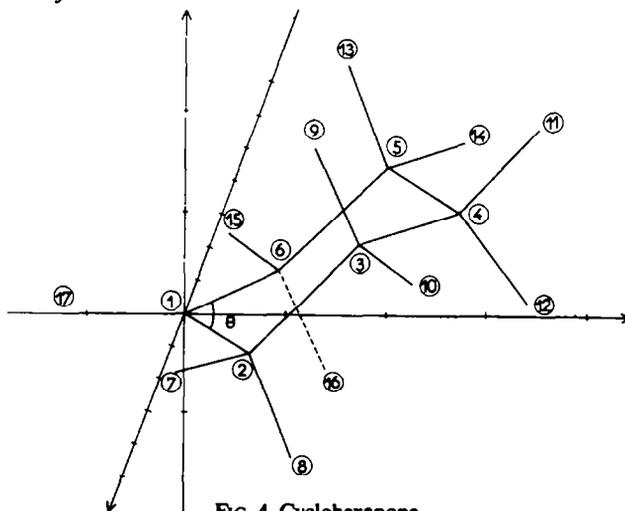


FIG. 4. Cyclohexanone

1 *Cyclohexanone-chaise* (Fig. 4).

longueurs: C(sp ²)—C(sp ³)	1.510 Å ²⁹
C(sp ³)—C(sp ³)	1.532 Å ⁴³
C=O	1.225 Å ⁴³
C(sp ²)—C(sp ³)—H	1.085 Å ^{10, 41}
C(sp ³)—C(sp ³)—H	1.121 Å ⁴³

ΣW (énergie): - 0.02 kcal.

θ_1 : 115.93°; θ_2 : 111.82°; θ_3 : 112.15°; θ_4 : 112.14°. Dièdres: O—C—C—H_{ax} = 5.59°; O—C—C—H_{ax} = 104.44°.

Observations: Moffitt⁴⁰ estimait l'angle θ_1 à 116° et le dièdre O—C—C—H à 4°. Nos résultats sont en bon accord avec la géométrie indiquée par Corey et Sneen.³²

2 *Cis-Dibromo-2,6 cyclohexanone*.

longueur: C—Br = 1.94 Å¹⁰⁰

	conformère diaxial (kcal)	conformère diéquatorial (kcal)
ΣW (énergie):	9.3	8.4
W_a	3.1	2.9
W_b	0.6	0.6
W_a :	-1.0	-2.0
W_{ap} :	6.5	6.9

dièdres: O—C—C—H_{ax} = 9.18°; O—C—C—H_{ax} = 107.57°; O—C—C—Br_{ax} = 100.44°;
O—C—C—Br_{eq} = 2.42°

ΔH° = 0.8 kcal en faveur du conformère diéquatorial.

Observations: l'énergie d'interaction dipolaire favorise le conformère axial dans la bromo-2 cyclohexanone;^{78, 90} elle intervient aussi en faveur du conformère diaxial, cependant la différence n'est que de 0.4 kcal au lieu de 0.7 kcal pour la cétone, monobromée à cause du parallélisme des dipôles C → Br dans le conformère diaxial.

Nous avons choisi les mêmes valeurs de référence pour les angles C—C—H et C—C—Br d'une part, H—C—H et H—C—Br d'autre part, estimant que la grande polarisabilité du brome et la longueur de la liaison C—Br plus grande que celle de la liaison C—H compensaient la gêne stérique qui pouvait naître du fait que le volume du brome était plus grand que celui de l'hydrogène. Atkinson et Hassel⁷ admettent l'identité des angles H—C—X et H—C—H dans les *trans*-1.4 dihalogénocyclohexanes.

Si on pouvait négliger la différence d'entropie entre les deux conformères, ce calcul conduirait à prévoir qu'ils coexistent dans la proportion de 22.7% à 25° en faveur du conformère diéquatorial. Or, Rickborn et Jensen¹⁰¹ estiment que ΔS° pourrait être de 1 cal/mole.d° pour l'équilibre conformationnel du bromocyclohexane en faveur du conformère équatorial. On peut donc s'attendre à l'existence d'un terme entropique non négligeable pour l'équilibre conformationnel de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone en faveur du conformère diéquatorial.

On peut seulement conclure que la valeur de ΔH° calculée ici n'est pas incompatible avec l'existence d'un équilibre entre les deux conformères et un pourcentage inférieur à 22.7% en conformère diaxial.¹⁰⁹ Eliel *et al.*³³ donnent une valeur maxima de 2%, mais le calcul suppose la molécule isolée dans le vide de sorte qu'on ne peut pas valablement confronter les deux nombres.

3 Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone (Fig. 5).

ΣW (énergie): 17.7 kcal; W_1 : 1.0 kcal; W_2 : 5.9 kcal; W_3 : 10.6 kcal.

θ_1 : 114.50°; θ_2 : 110.51°; θ_3 : 110.04°; θ_4 : 114.36°.

Observations: on remarque l'ouverture de l'angle θ_4 mais le pincement de l'angle du carbonyle est beaucoup moins important que dans les calculs antérieurs;¹ dans ceux-ci, la constante de déformation de l'angle θ_1 avait été supposée égale à celle d'un angle C—C (sp^3)—C.

Laszlo et Speert⁹³ rapportent que la fréquence IR $\nu_{C=O}$ de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone n'est pas différente de celle de la cyclohexanone (respectivement 1715

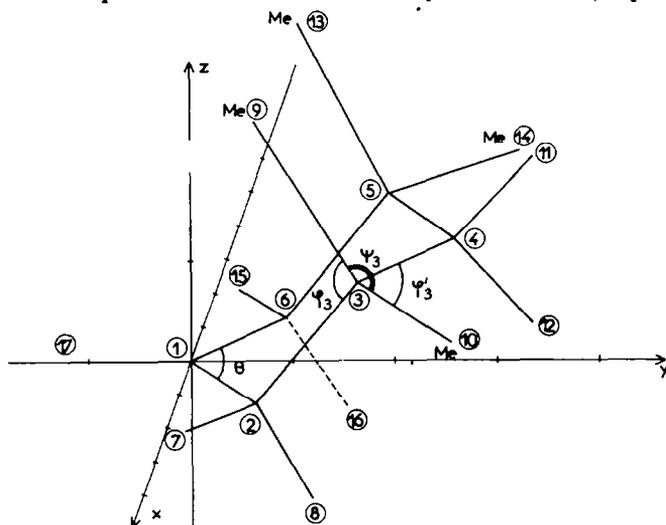


FIG. 5. Tétraméthyl-3,3,5,5 Cyclohexanone

et 1717 cm^{-1}). Waegell et Ourisson⁸⁰ indiquaient 1718 cm^{-1} pour $\nu_{C=O}$ de la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone soit une valeur supérieure à celle de la cyclohexanone

(1716 cm^{-1}). On a souvent observé l'existence d'une relation linéaire entre la fréquence du carbonyle et l'angle θ . La relation de Von Schleyer et Nicholas,¹⁰³ utilisée par Laszlo et Speert, $\nu_{C=O} = 1278 + 68k - 2.2 \theta$ ($k = 10.244$) conduit à prévoir pour la cyclohexanone telle que nos calculs la rapportent ($\theta_1 = 115.93^\circ$) une valeur de $\nu(c = 0) = 1719.5 \text{ cm}^{-1}$. Pour la tétraméthyl-3,3,5,5, cyclohexanone ($\theta_1 = 114.50^\circ$) on trouve 1722.7 cm^{-1} . La relation de Brauman et Laurie¹⁰² fait prévoir respectivement 1727.7 cm^{-1} et 1731.2 cm^{-1} ($\nu_{C=O} = 2.4 \theta + 2006$). On calcule donc pour la tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone une fréquence $\nu_{C=O}$, supérieure de 3.2 à 3.5 cm^{-1} à celle de la cyclohexanone.

Ces relations ont été discutées¹⁰⁴ et on attribue à l'angle θ_1 de la cyclohexanone des valeurs qui varient de 120° ¹⁰² à $117^\circ \cdot 1$.¹⁰³ Or, les erreurs expérimentales sont de $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$,⁹³ la géométrie établie par nos calculs est donc compatible avec l'expérience.

4 cis-Dibromo-2,6 tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone.

ΣW (énergie): 24.1 kcal (conformère diaxial), 21.8 kcal (conformère diéquatorial).

Observations: nous calculons pour l'équilibre conformère diaxial \rightleftharpoons conformère diéquatorial une variation d'enthalpie de -2.2 kcal. On peut prévoir que la variation d'entropie aggrave le déséquilibre en faveur du conformère diéquatorial. Nous

retrouvons donc que la conformation diéquatoriale est unique, comme l'étude en laboratoire^{80, 109} et la diffraction des rayons X l'ont montré.^{91, 92} La comparaison de ce résultat avec la valeur de ΔH calculée pour l'équilibre conformationnel de la *cis* dibromo-2,6 cyclohexanone confirme la théorie de l'Effet Réflexe.⁸⁰

Nous avons postulé l'existence d'un plan de symétrie, les rayons X ne le confirment pas dans l'état solide, et les longueurs que nous avons attribuées aux liaisons ne sont pas celles qui ont été mesurées par diffraction. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les mesures par diffraction X ont été faites sur la substance cristallisée alors que, par hypothèse, nos calculs donnent la géométrie de la molécule isolée dans le vide. Le moment dipolaire calculé par la somme vectorielle des dipôles $C \Rightarrow O$ et $C \rightarrow Br$ à partir des coordonnées atomiques est 4.52 D. Les valeurs mesurées (4.75 D et 4.69 D) et rapportées⁸⁰ ont été obtenues en solution dans C_6H_6 et CCl_4 de constante

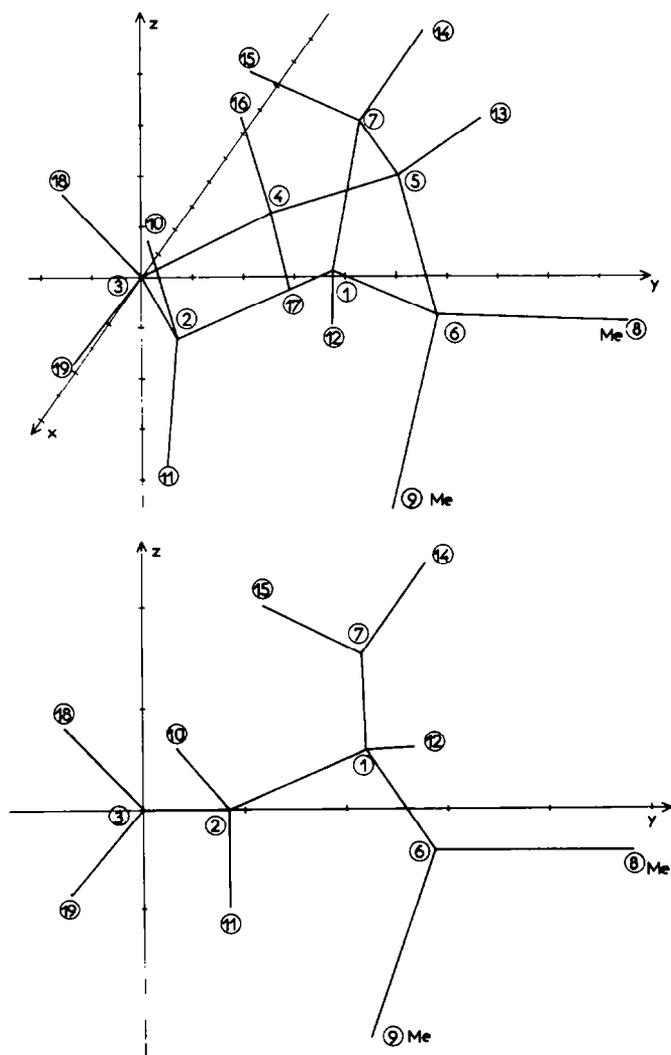


FIG. 6. Diméthyl 6,6 bicyclo[3,1,1]heptane

diélectrique 2.28 et 2.23. Dans le vide, le moment très légèrement inférieur que nous calculons est donc en excellent accord avec ces données.

II Calculs Concernant le Système de L'Apopinane

(a) Diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptane: 14 variables (Fig 6)

Longueurs:	C ₂ —C ₃	1.532 Å
	C ₁ —C ₂	1.536 Å (liaison en tête de pont) ⁸⁻⁹⁷
	C ₁ —C ₆	1.548 Å ⁹⁷
	C ₁ —C ₇	1.550 Å

A cause de la substitution du carbone 7 par deux méthyles, la liaison C₁—C₇ n'a pas même caractère que la liaison C₁—C₆.⁹⁸

	C ₂ —H	1.120 Å ⁸
	C ₃ —H	1.120 Å ⁸
	C ₁ —H	1.108 Å ¹¹ (hydrogène tertiaire)
	C ₇ —H	1.092 Å ⁹⁷

ΣW (énergie): 90.8 kcal; W₅: 67.9 kcal; W₄: 10.9 kcal; W₆: 11.9 kcal.

angles:	2-3-4	113.39°
	1-2-3	109.49°
	2-1-6	106.03°
	1-6-5	78.18°
	3-2-10	110.59°
	3-2-11	113.82°
	6-1-12	115.17°
	1-6-8	115.33°
	1-6-9	122.79°
	2-3-18	112.33°
	2-3-19	110.43°
	7-1-6	107.99°
	2-1-7	94.06°
	1-7-5	89.87°
	10-2-11	105.88°
	2-1-12	113.36°
	8-6-9	114.01°
	14-7-15	103.57°
	18-3-19	103.37°
	1-7-14	109.48°
	1-7-15	117.66°

coordonnées:	x	y	z
3	0	0	0
2	1.280	0.841	0
1	0.976	2.238	0.562
6	0	2.899	-0.441
7	0	2.160	1.536
8	0	4.819	-0.443
9	0	2.489	-2.316
10	2.081	0.340	0.602
11	1.812	0.856	-0.986
12	1.986	2.692	0.607
14	0	2.799	2.421
15	0	1.182	2.078
18	0	-0.775	0.808
19	0	-0.712	-0.864

Observations: La molécule doit être considérée comme un cyclobutane ponté; on observe sur les angles en -2, l'Effet Réflexe dû aux ponts 1-7-5 et 1-6-5, les substitu-

ants en -2 ne sont ni axiaux ni équatoriaux par rapport au plan moyen du cycle pentanique 1-2-3-4-5.

Le carbone -3 est déplacé vers le pont méthylène au-dessus de ce plan; cette conformation¹ avait été déduite du spectre RMN et de la chimie de l'apopinane par Banthorpe et Whittaker.^{94, 95, 96} Les méthyles en -6, en effet, ont un déplacement chimique de 1.17 ppm et 1.01 ppm caractéristique de substituants méthyles sur un cyclobutane.

Divers calculs effectués avec d'autres fonctions d'interaction entre atomes non liés conduisent aux mêmes conclusions. Nous avons trouvé un minimum moins profond (133 kcal) pour une conformation II dans laquelle le carbone-3 est déplacé vers le pont diméthyle, la conformation I ($\Sigma W = 90.8$ kcal) est donc unique. Kaarsemaker et Coops¹⁰⁵ ont mesuré par calorimétrie l'énergie de contrainte du cyclobutane et l'ont estimée à 26 kcal; aucun résultat de mesure n'est connu sur l'apopinane, si on considère que la molécule de l'apopinane contient des interactions stériques plus

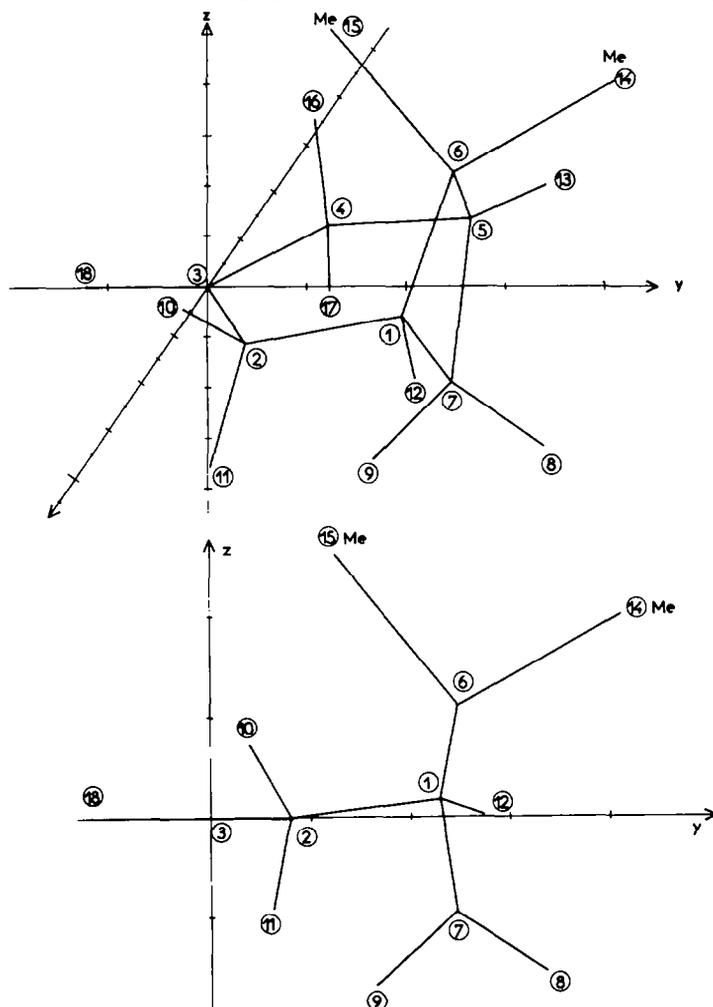


FIG. 7. Diméthyl 6,6 bicycloheptane 3

nombreuses et plus sévères que celle du cyclobutane, l'énergie que nous calculons ne semble pas excessive.

(b) *Diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptanone-3*: 12 variables (Fig. 7)

Longueurs: C_2-C_3 1.510 Å
 $C_3=O$ 1.225 Å

ΣW (énergie): 83.6 kcal; W_b : 63.6 kcal; W_d : 9.6 kcal; W_a : 10.3 kcal.

angles:	2-3-4	115.77°	1-2-3	111.17°
	2-1-7	96.82°	1-7-5	79.97°
	3-2-10	112.26°	3-2-11	111.20°
	7-1-12	117.02°	1-7-8	119.58°
	1-7-9	116.75°	1-6-14	108.13°
	1-6-15	115.27°	2-1-6	108.19°
	7-1-6	93.26°	1-6-5	96.95°
	10-2-11	106.07°	2-1-12	112.18°
	8-7-9	117.02°	14-6-15	114.59°
	2-3-18	122.11°		

coordonnées:	x	y	z
3	0	0	0
2	1.279	0.803	0
1	0.995	2.299	0.199
6	0	2.485	1.117
7	0	2.456	-0.976
8	0	3.376	-1.563
9	0	1.664	-1.729
10	2.026	0.411	0.737
11	1.870	0.624	-0.935
12	2.006	2.732	0.065
14	0	4.144	2.083
15	0	1.235	2.555
18	0	-1.225	0

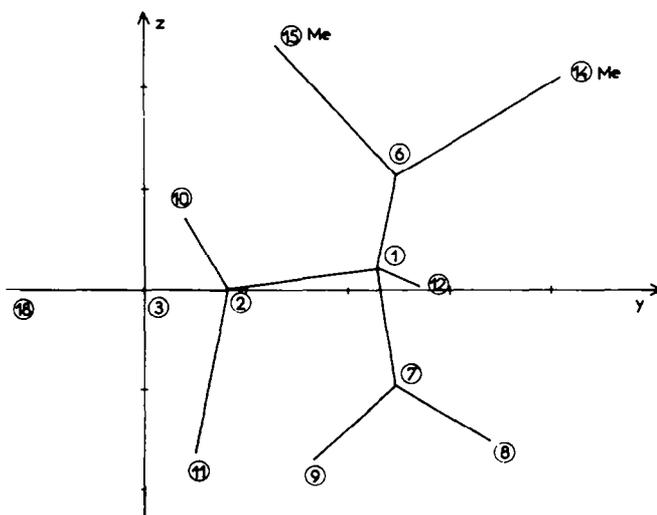


FIG. 8. *cis* dibromo 2,4 diméthyl 6-6 bicycloheptanone 3 diaxial

Observations: A l'inverse de l'apopinane, la conformation privilégiée I a le carbone trigonal 3 légèrement au-dessus du plan 1-2-4-5 déplacé vers le pont diméthyle. Ce résultat est en excellent accord avec les données spectrales et le comportement chimique.⁹⁹

Nous avons trouvé un minimum d'énergie de contrainte à 106.3 kcal pour une conformation II avec le carbone -3 déplacé vers le pont méthylène. La conformation I (83.7 kcal) est donc unique. La valeur de l'angle 2-3-4 est en accord avec la fréquence IR du carbonyle qui est normale⁹⁹

(c) *cis-Dibromo-2,4 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptanone-3*. 12 variables. La numérotation est la même que celle de la Fig. 7.

dérivé diaxial: (Fig. 8)

EW (énergie): 95.2 kcal; W_b : 63.7 kcal; W_a : 9.6 kcal; W_c : 13.0 kcal.

angles:	2-3-4	115.73°	14-6-1	108.12°
	1-2-3	111.16°	15-6-1	115.21°
	2-1-7	96.87°	2-1-6	108.16°
	1-7-5	79.92°	6-1-7	92.64°
	3-2-10	112.22°	1-6-5	98.18°
	3-2-11	111.14°	10-2-11	106.52°
	12-1-7	116.98°	2-1-12	111.83°
	8-7-1	119.55°	8-7-9	117.25°
	9-7-1	116.71°	14-6-15	112.09°
			18-3-2	122.13°

coordonnées:	x	y	z
1	0.995	2.297	0.219
2	1.278	0.803	0
3	0	0	0
4	-1.278	0.803	0
5	-0.995	2.297	0.219
6	0	2.470	1.129
7	0	2.471	-0.956
8	0	3.401	-1.528
9	0	1.690	-1.719
10	2.030	0.403	0.728
11	2.286	0.514	-1.632
12	2.01	2.728	0.089
13	-2.01	2.728	0.089
14	0	4.107	2.133
15	0	1.272	2.400
16	-2.030	0.403	0.728
17	-2.286	0.514	1.632
18	0	-1.225	0

dérivé diéquatorial: (Fig. 9)

EW (énergie): 92.2 kcal; W_b : 63.2 kcal; W_a : 9.6 kcal; W_c : 12.4 kcal; W_d : 6.90 kcal.

angles:	2-3-4	116.29°	1-6-15	115.26°
	1-2-3	110.70°	2-1-6	108.06°
	2-1-7	96.99°	6-1-7	93.75°
	1-7-5	79.39°	1-6-5	97.38°
	3-2-10	112.52°	10-2-11	103.75°
	3-2-11	111.76°	12-1-6	111.40°
	12-1-7	116.72°	8-7-9	116.79°
	1-7-8	119.55°	14-6-15	112.50°
	1-7-9	117.16°	18-3-2	121.85°
	1-6-14	108.39°		

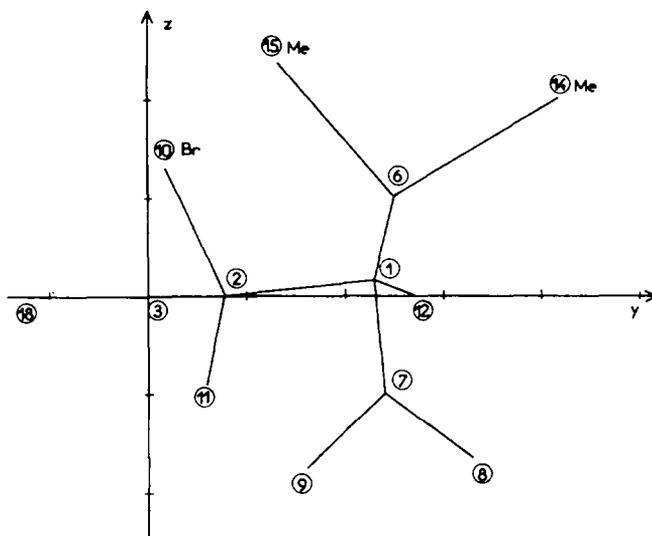


FIG. 9. cis dibromo-2,4-diméthyl-6,6-bicycloheptanone 3 (diequatorial)

coordonnées:	x	y	z
1	0.990	2.297	0.151
2	1.283	0.797	0
3	0	0	0
4	-1.283	0.797	0
5	-0.990	2.297	0.151
6	0	2.504	1.056
7	0	2.416	-1.036
8	0	3.321	-1.648
9	0	1.607	-1.768
10	2.558	0.152	1.312
11	1.904	0.584	-0.907
12	2.001	2.724	0.001
13	-2.001	2.724	0.001
14	0	4.165	2.019
15	0	1.328	2.370
16	-2.558	0.152	1.312
17	-1.904	0.584	-0.907
18	0	-1.225	0

Observations: *dérivé diaxial*: nous appelons ainsi le dérivé dans lequel les deux bromes sont axiaux et du même côté que le pont méthylène par rapport au plan 1-2-4-5. Nos calculs mettent en évidence l'existence d'une conformation privilégiée (I) dans laquelle, le carbone trigonal est déplacé vers le pont diméthyle. L'énergie de cette conformation est 95.2 kcal; nous avons trouvé un minimum pour une conformation II avec le carbone 3 déplacé vers le pont méthylène à 328.86 kcal; la conformation I est donc unique.

La géométrie de cette molécule semble être celle de la cétone dibromée obtenue en laboratoire⁹⁹ par l'action du bromure de pyridinium sur la cétone non bromée. On a rapporté¹⁰⁶ que le diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptène-2 était un "Y"; s'il en est de même pour l'énol, l'isomère diaxial pourrait provenir de l'attaque de l'énol par le brome du côté le moins encombré de la molécule.

Dérivé diéquatorial: nous appelons ainsi le dérivé dans lequel les deux bromes sont équatoriaux et du même côté que le pont diméthyle par rapport au plan 1-2-4-5. Nous avons trouvé une conformation privilégiée (I) avec le carbone 3 déplacé vers le pont diméthyle, cette conformation est unique puisque nous n'avons trouvé qu'un autre minimum d'énergie à 336.03 kcal pour une conformation (II) avec le carbone trigonal déplacé par rapport au plan 1-2-4-5 du même côté que le pont méthylène.

D'une façon générale, nous pensons qu'en utilisant les données du Tableau 3, nous avons surestimé W_{dp} dans l'isomère "diaxial" et que nous l'avons sousestimé dans l'isomère "diéquatorial".

Si on attribue la valeur 1.9 D au moment de liaison C → Br, et 2.8 D au moment de liaison C → O, dans les deux isomères, les moments dipolaires du dérivé diaxial et du dérivé diéquatorial sont respectivement 3.4 D et 4.1 D. Avec les données du Tableau 3, ces moments sont 3.78 D et 3.73 D. On peut prévoir que la différence d'enthalpie entre les deux dérivés ne dépasse guère 1 kcal si la différence entre les énergie dipolaires peut être tenue pour négligeable ($\Delta H^{\circ}_{calculée} = 3.0$ et $\Delta W_{dp,calculée} = 1.9$; en retranchant ΔW_{dp} de ΔH° , il reste 1.1). En admettant que la différence d'entropie entre les deux isomères est négligeable, on peut s'attendre à ce que les deux cétones coexistent en équilibre thermodynamique avec moins de 20% de dérivé diaxial. Cette expérience n'a pu être réalisée⁹⁹, car on obtient apparemment (avec décomposition) le dérivé *trans*, dont nous n'avons pas calculé l'énergie dans le présent travail.

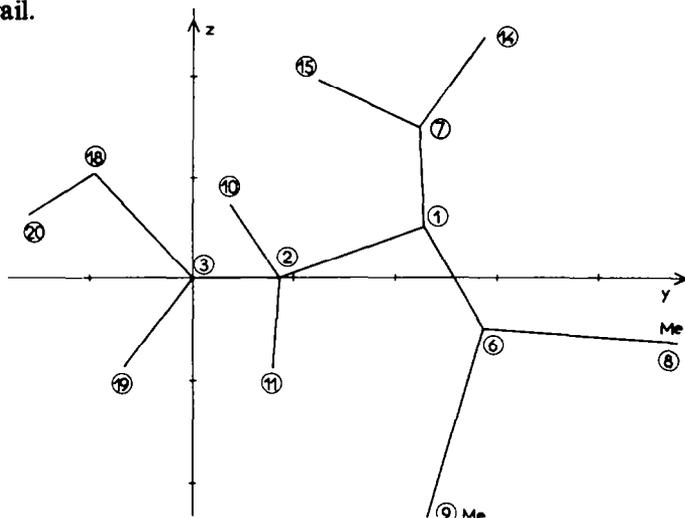


FIG. 10. Diméthyl-6,6-bicycloheptanol-3 (β)

(d) *Diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptanol-3*: 16 variables (Fig. 10 et 11)

longueurs:	C—O	1.416 Å	(31)
	O—H	0.952 Å	(31)

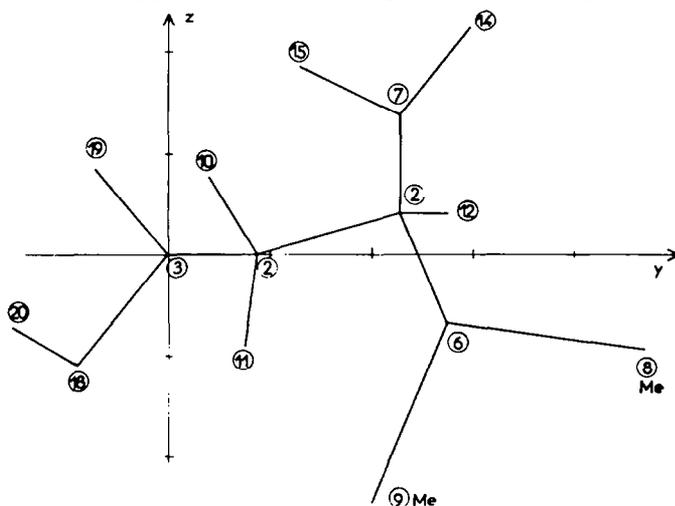
isomère β^{99} : (Fig. 10)

ΣW (énergie): 98.2 kcal; W_0 : 67.1 kcal; W_d : 14.5 kcal; W_u : 16.5 kcal.

angles:	2-3-4	113.70°	19-3-2	109.34°
	3-2-1	110.14°	2-1-7	107.67°
	2-1-6	105.02°	3-18-2	96.95°
	1-6-5	79.27°	6-2-11	107.10°
	3-2-10	107.58°	2-1-12	113.41°

3-2-11	115-80°	8-6-9	114-74°
12-1-6	116-20°	14-7-15	103-05°
1-6-8	115-29°	18-3-19	105-85°
1-6-9	122-08°	7-1-6	93-07°
5-7-14	110-45°	1-7-5	91-29°
5-7-15	118-07°		
18-3-2	112-62°		

coordonnées :	x	y	z
3	0	0	0
2	1.283	0.838	0
1	0.988	2.257	0.508
6	0	2.855	-0.523
5	-0.988	2.257	0.508
4	-1.283	0.838	0
7	0	2.212	1.484
8	0	4.771	-0.643
9	0	2.317	-2.366
10	1.997	0.362	0.720
11	1.908	0.772	-0.927
12	1.200	2.707	0.534
13	-1.200	2.707	0.534
14	0	2.859	2.363
15	0	1.220	1.930
16	-1.997	0.362	0.720
17	-1.908	0.772	-0.927
18	0	-0.996	1.006
19	0	-0.679	-0.891
20	0.606	-1.593	0.578

FIG. 11. Diméthyl-6,6-bicycloheptanol 3 (α)isomère α^{99} (Fig. 11): ΣW (énergie): 95.0 kcal; W_1 : 68.4 kcal; W_2 : 11.1 kcal; W_3 : 15.5 kcal.

angles :	2-3-4	110-70°	18-3-2	111-75°
	3-2-1	109-95°	19-3-2	113-50°
	2-1-6	110-83°	2-1-7	108-36°
	1-6-5	81-80°	3-18-20	99-33°
	3-2-10	109-91°	10-2-11	103-04°

3-2-11	112.07°	2-1-12	108.71°
12-1-6	113.80°	8-6-9	117.11°
1-6-8	113.39°	14-7-15	101.91°
1-6-9	119.16°	18-3-19	108.54°
1-7-14	107.34°	7-1-6	87.01°
1-7-15	113.49°	1-7-5	95.02°

coordonnées:	x	y	z
3	0	0	0
2	1.260	0.871	0
1	1.013	2.150	0.814
6	0	3.073	0.095
5	-1.013	2.150	0.814
4	-1.260	0.871	0
7	0	1.892	1.834
8	0	4.873	0.764
9	0	3.148	-1.823
10	2.119	0.300	0.438
11	1.617	1.095	-1.038
12	1.966	2.651	1.076
13	-1.966	2.651	1.076
14	0	2.623	2.645
15	0	0.952	2.389
16	-2.119	0.300	0.438
17	-1.617	1.095	-1.038
18	0	-0.994	-1.009
19	0	-0.730	0.849
20	0.626	-0.602	-1.611

Observations: *isomère* β : nous trouvons deux conformations privilégiées avec le carbone-3 déplacé vers le pont méthylène comme c'était le cas dans l'apopinane. Ces conformations de même énergie ont même squelette carboné: le dièdre (H-O-C₃-H₁), mesure 39.88°. Nous avons postulé que le squelette conservait un plan de symétrie, et nous nous proposons dans un calcul ultérieur d'éliminer cette hypothèse.

isomère α : nous trouvons encore deux conformations privilégiées avec le carbone 3 déplacé vers le pont méthylène au-dessus du plan 1-2-4-5, le dièdre (H-O-C₃-H₁), mesure 138.24°.

L'angle O-C₃-C₂ est de 112.62 sur le dérivé endo et 111.75° sur l'exo.

Nous remarquons que l'*isomère* α n'est défavorisé par rapport à l'*isomère* β que par les interactions entre atomes non liés. Nous calculons que la distance entre l'oxygène et l'hydrogène en regard porté par le carbone-7 dans l'*isomère* β est de 2.64 Å. Les conformations et configurations seront discutées en détail par ailleurs sur la base de données chimiques et physico-chimiques.⁹⁹ Il s'avère en fait, que les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec résultats des calculs présentés ici.

CONCLUSIONS

Les calculs effectués sur diverses molécules du système de l'apopinane montrent qu'il faut les considérer comme des cyclobutanes pontés.

Les molécules dont le carbone 3 est trigonal ont une conformation privilégiée avec ce carbone déplacé vers le pont diméthyle au-dessus du plan 1-2-4-5. Au contraire, les molécules dont le carbone 3 est tétragonal ont une conformation privilégiée avec ce carbone déplacé vers le pont méthylène.

Ce sont les interactions non liées qui sont déterminantes dans la géométrie de ces molécules.

On note sur l'apopinane de sévères interactions entre les substituants des carbones -3 et 7, 2 et -6 (Fig. 6). Sur la cétone correspondante les interactions entre les substituants des carbones 3 et 7 disparaissent et le basculement du carbone -3 n'en crée pas de nouvelles entre -3 et -6 (Fig. 7). Ce basculement traduit que les interactions H(10) ... Me (15) sont plus coûteuses en énergie que les interactions H(11) ... H(9) (Fig. 7) et c'est pourquoi la molécule se met dans la conformation indiquée par la Fig. 7, où la distance H(10) ... Me(15) est plus grande qu'elle ne le serait dans une conformation où le carbonyle et le méthylène en -7 seraient du même côté. Toutes ces conformations sont uniques, du point de vue énergétique.

Les calculs d'énergie conformationnelle sont relatifs aux molécules dans un état non condensé, alors que la diffraction X fournit des précisions sur l'état solide. Dans la mesure où les paramètres et fonctions utilisés dans ce calcul ont conduit à des résultats géométriques et énergétiques corrects pour un certain nombre de molécules dont les conformations sont connues expérimentalement, on peut raisonnablement accorder du crédit aux résultats obtenus sur de nouvelles structures.

Ces calculs sont très coûteux en temps machine, il faut 9 min pour calculer un jeu de dérivés sur I.B.M. 1130 dans le cas de l'apopinane, les calculs les plus longs ont duré 15 heures. Nous avons réalisé la programmation en Fortran IV et ces résultats ont été obtenus au centre de calcul de la Faculté des Sciences de Marseille St-Jérôme. Nous nous proposons le calcul d'énergie de contrainte de molécules telles que le bromo-2 diméthyl-7,7 bicyclo[3,1,1]heptane, le diméthyl-7,7 bicyclo[3,1,1]heptène-2, qui ne possèdent pas de plan de symétrie, ces calculs sont naturellement plus fastidieux puisque le nombre des variables est considérablement supérieur au nombre des variables dans les calculs de molécules à symétrie Cs.

Remerciements—C'est grâce à la collaboration du laboratoire du Professeur H. Bodot que ce travail a pu aboutir, nous en remercions bien vivement le Professeur H. Bodot.

Nous remercions aussi le Professeur J. Reisse de l'Université Libre de Bruxelles pour d'utiles discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ B. Waegell, P. Pouzet et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1821 (1963)
- ² F. H. Westheimer dans *Steric Effects in Organic Chemistry* (Edited by M. S. Newman) Wiley, New York (1956)
- ³ L. S. Bartell et D. A. Kohl, *J. Chem. Phys.* **39**, 3097 (1959)
- ⁴ R. A. Bonham et L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3491 (1959)
- ⁵ R. A. Bonham, L. S. Bartell et D. A. Kohl, *Ibid.* **81**, 4765 (1959)
- ⁶ M. I. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963)
- ⁷ V. A. Atkinson et O. Hassel, *Ibid.* **13**, 1737 (1959)
- ⁸ M. I. Davis et O. Hassel, *Ibid.* **18**, 813 (1964)
- ⁹ K. Kuchitsu, *J. Chem. Soc. Japan* **32**, 748 (1959)
- ¹⁰ D. R. Lide et D. Christensen, *J. Chem. Phys.* **35**, 1374 (1961)
- ¹¹ D. R. Lide, *Ibid.* **33**, 1514, 1518 (1960)
- ¹² L. H. Scharpen et V. W. Laurie, *Ibid.* **39**, 1732 (1963)
- ¹³ N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. VanCotledge et J. A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4345 (1967)
- ¹⁴ J. B. Hendrickson, *Ibid.* **83**, 4537 (1961)
- ¹⁵ J. B. Hendrickson, *Ibid.* **84**, 3355 (1962)
- ¹⁶ J. B. Hendrickson, *Ibid.* **86**, 4854 (1964)

- ¹⁷ J. B. Hendrickson, *Ibid.* **89**, 7036, 7043 (1967)
- ¹⁸ A. I. Kitaygorodsky, *Tetrahedron* **9**, 183 (1960); *Ibid.* **14**, 230 (1961)
- ¹⁹ R. Bucourt et D. Hainaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4562 (1967)
- ²⁰ R. Bucourt et D. Hainaut, *Ibid.* 501 (1965)
- ²¹ R. Bucourt et D. Hainaut, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 3305 (1964)
- ²² R. Bucourt et D. Hainaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1366 (1964)
- ²³ A. Abe, R. L. Jernigan et P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 631 (1966)
- ²⁴ P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4456 (1967)
- ²⁵ R. A. Scott et H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **44**, 3054 (1966)
- ²⁶ V. A. Atkinson, *Acta Chem. Scand.* **15**, 599 (1961)
- ²⁷ P. Andersen, *Ibid.* **16**, 2337 (1962)
- ²⁸ H. Primas et H. H. Gunthard, *J. Phys. Rad.* **15**, 209 (1954)
- ²⁹ L. S. Bartell et J. P. Guillory et A. T. Larks, *J. Phys. Chem.* **69**, 3043 (1965)
- ³⁰ T. Shimanouchi, Y. Abe et M. Mikami, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1037 (1968)
- ³¹ N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller et I. J. Tyminski, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 337 (1969)
- ³² E. J. Corey et R. A. Sneen, *Ibid.* **77**, 2505 (1955); *Ibid.* **78**, 6269 (1956)
- ³³ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis (Interscience)*, p. 112 (1965)
- ³⁴ P. Cossee et J. H. Schachtschneider, *J. Chem. Phys.* **44**, 97 (1966)
- ³⁵ R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1262 (1963)
- ³⁶ R. G. Snyder et J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta* **21**, 169 (1965)
- ³⁷ E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York (1955)
- ³⁸ G. J. Gleicher et P. Von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967)
- ³⁹ M. Bixon et S. Lifson, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967)
- ⁴⁰ W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961)
- ⁴¹ R. Nelson et L. Pierce, *J. Mol. Spectr.* **18**, 344 (1965)
- ⁴² D. A. Dows, *Ibid.* **16**, 320 (1965)
- ⁴³ G. H. Pauli, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6432 (1968)
- ⁴⁴ C. Romers et J. E. G. Creutzberg, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 331 (1956)
- ⁴⁵ J. D. Swalen et C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **31**, 1562 (1959)
- ⁴⁶ H. Takahashi et T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectr.* **13**, 43 (1964)
- ⁴⁷ R. A. Wohl, *Chimia* **18**, 219 (1964)
- ⁴⁸ K. B. Wiberg et G. M. Lampman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4429 (1966)
- ⁴⁹ W. G. Rothschild et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2931 (1962)
- ⁵⁰ G. W. Rathjens, N. K. Freeman, W. D. Gwinn et K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5634 (1963)
- ⁵¹ F. V. Brucher et W. Bauer, *Ibid.* **84**, 2233 (1962)
- ⁵² A. J. Kalb, A. L. H. Chung et T. L. Allen, *Ibid.* **88**, 2938 (1966)
- ⁵³ K. B. Wiberg, *Ibid.* **87**, 1070 (1965)
- ⁵⁴ E. B. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **43**, 816 (1957)
- ⁵⁵ R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)
- ⁵⁶ R. E. Wyatts et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **41**, 3262 (1964); *Ibid.* **43**, 5217 (1965)
- ⁵⁷ J. Dale, *Tetrahedron* **22**, 3373 (1966)
- ⁵⁸ J. P. Lowe et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **44**, 3001 (1966)
- ⁵⁹ J. P. Lowe, *Ibid.* **45**, 3059 (1966)
- ⁶⁰ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, p. 130. Cornell University Press, Ithaca, New York (1960)
- ⁶¹ O. J. Sovers et M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **44**, 3033 (1966)
- ⁶² R. A. Scott et H. A. Scheraga, *Ibid.* **42**, 2209 (1965)
- ⁶³ E. B. Wilson, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 367 (1959)
- ⁶⁴ T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **16**, 399 (1948)
- ⁶⁵ G. J. Szasz et N. Sheppard, *Ibid.* **17**, 93 (1949)
- ⁶⁶ K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **8**, 711 (1940); *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2413 (1941); B. P. Dailey et W. A. Felsing, *Ibid.* **65**, 44 (1943); K. Ito, *Ibid.* **75**, 2430 (1953)
- ⁶⁷ S. S. Butcher et E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **40**, 1671 (1964)
- ⁶⁸ L. S. Bartell, *Ibid.* **32**, 827 (1960)
- ⁶⁹ P. de Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1383 (1963)

- ⁷⁰ J. E. Piercy et M. G. Seshagiri Rao, *J. Chem. Phys.* **46**, 3951 (1967)
- ⁷¹ J. H. Chen et A. A. Petrauskas, *Ibid.* **30**, 304 (1959)
- ⁷² J. W. Apsimon, P. V. Demarco et A. Raffler, *Chem. and Ind.* 1792 (1966)
- ⁷³ J. C. Celotti, *Thèse de Doctorat*, Université Libre de Bruxelles
- ⁷⁴ A. Julg, *Chimie Théorique* (Edité par Dunod), p. 203 (1964)
- ⁷⁵ J. E. Williams, P. J. Stang et P. von R. Schleyer, *Annual Review of Physical Chemistry*, p. 531 (1968)
- ⁷⁶ C. Hollister et O. Sinanoğlu, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 13 (1966)
- ⁷⁷ H. Bodot, J. Fediere, G. Pouzard et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8**, 3260 (1968); H. Bodot, J. A. Braun et J. Fediere, *Ibid.* **8**, 3253 (1968)
- ⁷⁸ J. M. Lehn et G. Ourisson, *Ibid.* 1113 (1963)
- ⁷⁹ L. Meyer, *Z. Phys. Chem.* **B8**, 27 (1930)
- ⁸⁰ B. Waegell et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 496 (1963)
- ⁸¹ J. Larrat, Communication privée
- ⁸² M. A. Melkanoff, T. Sawada et J. Raynal, *Methods in Computational Physics*, Vol. 6, p. 45-57. Academic Press, programmé par J. Larrat
- ⁸³ J. A. Nelder et R. Mead, *Computer J.* **8**, 308 (1965)
- ⁸⁴ R. A. Arndt et M. H. McGregor, *Methods in Computational Physics*, Vol. 6, p. 264-276, Academic Press
- ⁸⁵ J. E. Piercy et S. V. Subrahmanyam, *J. Chem. Phys.* **42**, 4011 (1965)
- ⁸⁶ J. Reisse, Communication privée
- ⁸⁷ E. L. Eliel et T. J. Brett, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5039 (1965)
- ⁸⁸ J. E. Kilpatrick, H. G. Werner, C. W. Beckett, K. S. Pitzer et F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **39**, 523 (1947)
- ⁸⁹ J. N. Gayles et W. T. King, *Spectrochim. Acta* **21**, 543 (1965)
- ⁹⁰ J. Allinger et N. L. Allinger, *Tetrahedron* **2**, 64 (1958)
- ⁹¹ L. C. G. Goaman et D. F. Grant, *Acta Cryst.* **17**, 1604 (1964)
- ⁹² L. C. G. Goaman et D. F. Grant, *Tetrahedron* **19**, 1531 (1963)
- ⁹³ P. Laszlo et A. Speert, Communication à la 156ième réunion de l'Am. Chem. Soc., Atlantic City, 8-13, Sept. 1968
- ⁹⁴ D. V. Banthorpe et D. Whittaker, *Quart. Rev.* **20**, 373 (1966)
- ⁹⁵ M. P. Hartshorn et A. F. A. Wallis, *Tetrahedron* **21**, 273 (1965)
- ⁹⁶ G. Zweifel et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 393 (1964)
- ⁹⁷ A. Almenningen, O. Bastiansen et P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **15**, 711 (1961)
- ⁹⁸ B. M. Mikhailov, *Tetrahedron* **21**, 1277 (1965)
- ⁹⁹ A. Baretta, C. W. Jefford et B. Waegell, à publier
- ¹⁰⁰ G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, p. 166, Wiley, New York (1955)
- ¹⁰¹ B. Rickborn et F. R. Jensen, *J. Org. Chem.* **27**, 4607 (1962)
- ¹⁰² J. I. Brauman et Y. W. Laurie, *Tetrahedron* **24**, 2595 (1968)
- ¹⁰³ P. Von R. Schleyer et R. D. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 182 (1961)
- ¹⁰⁴ R. E. Davis, D. Grosse et A. Ohno, *Tetrahedron* **23**, 1029 (1967) cité par 102
- ¹⁰⁵ S. Kaarsemaker et J. Coops, *Rec. Trav. Chim.* **71**, 261 (1952)
- ¹⁰⁶ R. J. Abraham, F. H. Bottom, M. A. Cooper, J. R. Salmon et D. Whittaker, *Organic Magnetic Resonance* **1**, 51 (1969)
- ¹⁰⁷ J. Overend et J. R. Scherer, *J. Optical Soc. Amer.* **50**, 1203 (1960)
- ¹⁰⁸ P. Brun, M. Pally, B. Waegell, *Tetrahedron Letters*, 331 (1970)
- ¹⁰⁹ R. J. Abraham et K. Parry, *Chem. Commun.* 963 (1969)