

INTERACTIONS INTRAMOLECULAIRES-- XI*

PROPOSITIONS POUR LE CALCUL SEMI-EMPIRIQUE (SELON LE MODÈLE DE WESTHEIMER) DES ÉNERGIES CONFORMATIONNELLES D'ALCANES MONO- ET POLYCHLORÉS†

A. GOURSOT-LERAY et H. BODOT

Laboratoire de Chimie Organique Structurale (Associé au C.N.R.S. no. 109),
Université de Provence—Centre de Saint-Jérôme--13—Marseille (13ème)

(Received in France 15 July 1970; Received in the UK for publication 13 October 1970)

Résumé— Un programme a été mis au point pour le calcul des structures moléculaires, avec minimisation de l'énergie de tension calculée par rapport à toutes les variables: longueurs et angles de liaison, angles de torsion et distances entre atomes non-liés entre eux. Le choix des paramètres a été effectué de façon à rendre compte des valeurs expérimentales des barrières de rotation des polychloroéthanes et des différences d'énergie entre isomères de rotation d'une série de mono- et polychloroalcane, en phase gazeuse. Les résultats obtenus sans tenir compte des interactions dipole-dipole sont en bon accord avec les différences d'énergie déterminées sur les liquides purs.

Abstract— A program has been set up for the calculation of molecular structures, with minimization of strain energy, estimated with respect to all the variables: bond lengths and angles, torsional angles and distances between nonbonded atoms. The parameters were chosen in order to obtain agreement between the calculated and experimental values for the rotational barrier heights of polychloroethanes, and for the rotamer energy differences of a series of mono- and polychlorinated alkanes, in the gas phase. The results obtained without taking account of dipole-dipole interactions are in good agreement with experimental energy differences for the pure liquid compounds.

INTRODUCTION

DANS le cadre de nos études conformationnelles de séries d'alcane polyhalogénés,^{1, 2, 3} à contraintes stériques progressives, il est souhaitable de disposer, parallèlement à l'étude expérimentale, d'un modèle de calcul semi-empirique des différences d'énergie entre isomères de rotation. Si le modèle de Westheimer⁴ a été particulièrement perfectionné pour les hydrocarbures, les halogénoalcane n'ont été abordés que très récemment.^{5, 6, 7, 8}

Rappelons très brièvement que, dans son aspect le plus général, ce modèle requiert le calcul de l'énergie de tension (S.E.) d'une molécule. Pour une conformation donnée, celle-ci se définit comme la somme des termes énergétiques associés aux modifications des longueurs de liaison (r), des angles de liaison (θ), des angles de torsion (ϕ) et des distances (d) entre atomes non-liés entre eux: ‡

$$\text{S.E.} = E_r(r) + E_\theta(\theta) + E_\phi(\phi) + E_{nb}(d) \quad (1)$$

* Partie X³⁸

† Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences physiques que doit soutenir A. Goursot-Leray devant la Faculté des Sciences de Marseille

‡ Nous utilisons strictement les mêmes symboles que dans l'excellente revue de Williams *et al.*⁴ E_{nb} = énergie dite de "non liaison" (entre atomes séparés par plus de deux liaisons)

Après le choix des paramètres correspondants à chacune de ces fonctions potentielles, des modifications géométriques systématiques sont entreprises en vue d'une minimisation de l'énergie de tension, et ceci pour chaque isomère de rotation.

A l'exception des travaux d'Allinger *et al.*,⁸ les propositions récentes^{5, 6, 7} pour le calcul semi-empirique des énergies conformationnelles des alcanes mono et polyhalogénés n'impliquent qu'une version simplifiée de cette minimisation, les longueurs et les angles de liaison étant maintenus constants. Compte tenu de la simplification des calculs, cette approche permet une étude extensive et intéressante⁷ de grandes séries de molécules; toutefois, dans notre perspective de traiter des molécules à fortes contraintes stériques, il était indispensable de mettre en oeuvre un programme plus général impliquant les modifications des longueurs et des angles de liaison; cette nécessité peut être illustrée par certains résultats, peu satisfaisants, obtenus grâce à la version simplifiée.*

En conséquence, l'un de nous (A. G-L) a mis au point un programme de calcul avec minimisation par rapport à toutes les variables de la relation I; ensuite, le choix des différents paramètres a été effectué dans un souci de cohérence avec certaines propositions récentes de la littérature⁴ qui assurent une bonne prévision des énergies de tension des hydrocarbures; le champ de forces ainsi mis au point a été utilisé pour calculer les barrières de rotation d'une série de polychloroéthanes (Tableau III) et les différences d'énergie entre les isomères de rotation pour une série de mono et polychloroalcanes (Tableau IV).

Technique de minimisation

Nous avons adopté la méthode dite de "recherche de modèle" (pattern search).⁴ Un premier modèle géométrique d'une conformation de la molécule est défini par les coordonnées cartésiennes des atomes; pour le premier atome considéré, l'une des coordonnées est modifiée pour rechercher le sens de variation qui correspond à une diminution de l'énergie de tension (S.E.); le pas de cette modification est variable, ‡ de telle sorte qu'on puisse procéder par petites variations d'énergie dans le cas de puits de potentiel étroit, et par variations plus importantes pour une courbe de potentiel plate. La coordonnée considérée adopte donc une valeur qui correspond à une énergie de tension de la molécule plus faible que celle du modèle géométrique initial; le calcul est poursuivi par minimisations successives par rapport à toutes les coordonnées de tous les atomes de la molécule; on obtient alors un nouveau "modèle géométrique"; ce cycle de calcul est recommencé jusqu'à ce que la diminution d'énergie entre deux "modèles" successifs soit inférieure à 2 cal.mole⁻¹. Le dernier modèle possède la géométrie optimale qui correspond à l'énergie de tension minimale.

* (a) Cl₃C—CCl₃—barrière de rotation = calc 49.5–25.1;¹⁷ 26.4–29.4.⁶ exp 10.8;¹⁶ 17.5²⁶ (en kcal.mole⁻¹)

(b) CH₃—CHCl—CHCl—CH₃(±)—angle dièdre φ calculé = 166°–172°.⁶ (isomère de rotation à liaison C—Cl anti) (soient des écarts de 8 à 14° par rapport à la conformation décalée idéale).

(c) CH₃—CHCl—CH₂—CHCl—CH₃(±)—angle dièdre φ calculé: 39°.⁵ (isomère de rotation TG) (soit un écart de 21° par rapport à la conformation décalée idéale)

† Ce programme a été écrit en FORTRAN IV et les calculs réalisés sur UNIVAC 1108.

‡ Le pas initial est de 0.014 Å; quand la variation d'énergie devient positive, le pas est diminué; ces changements de pas sont opérés jusqu'à la valeur minimale de 0.0015 Å; celle-ci est suffisante (même résultat final obtenu avec un pas minimal de 0.0001 Å, mais temps de calcul doublé environ)

Choix des paramètres

1. *Energies associées aux modifications des longueurs et des angles de liaisons.* Ces déformations n'étant pas trop importantes, l'utilisation de la loi de Hooke constitue une bonne approximation pour calculer ces termes énergétiques:

$$E_r(r) = \frac{1}{2} \sum k_r (r - r_0)^2 \quad (2)$$

$$E_\theta(\theta) = \frac{1}{2} \sum k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

Les constantes de force k_r et k_θ choisies (Tableau I) correspondent aux valeurs généralement utilisées dans ce type de calcul.^{8, 12, 13}

Si les modifications des constantes de force n'ont pas des répercussions très importantes sur les valeurs finales des différences d'énergie de tension,* en revanche le choix des valeurs dites "naturelles" des longueurs et des angles de liaison a une influence beaucoup plus marquée sur les résultats; généralement, ces valeurs sont ajustées pour rendre compte des résultats expérimentaux pour les molécules modèles les plus simples. Nous avons adopté les valeurs proposées par Allinger,^{8, 10} à l'exception de $\theta_0(\text{HCCl})$ que nous avons ajusté à la valeur de 107° pour obtenir un meilleur accord des différences $\Delta(\text{S.E.})$ du dichloro-1,2 éthane et du tétrachloro-1,1,2,2 éthane; d'autre part, tous nos calculs ont été effectués pour les deux valeurs extrêmes de $\theta_0(\text{CCC})$: angle tétraédrique (109.5°) et valeur expérimentale dans le propane (112.4°).

TABLEAU I. CONSTANTES DE FORCE ET VALEURS "NATURELLES" ASSOCIEES AUX LONGUEURS ET AUX ANGLES DE LIAISON

	C—H	C—C	C—Cl			
k_r^a	655.0	655.0	524.0			
$r_0(\text{Å})$	1.094	1.513	1.788			
	H—C—H	C—C—H	C—C—C	H—C—Cl	C—C—Cl	Cl—C—Cl
k_θ^b	79.2	79.2	200.0	103.0	118.0	118.0
θ_0	111.0°	$\left\{ \begin{array}{l} 107.2^\circ \\ 108.6^\circ \\ 108.0^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 109.5^\circ \\ 112.4^\circ \end{array} \right.$	107.0°	107.0°	111.2°

^a en kcal.mole⁻¹ Å⁻²

^b en kcal.mole⁻¹ rad⁻²

^c uniquement pour le groupement CCl₃

^d dans l'ordre = carbone central primaire, secondaire, tertiaire

^e cf. texte

2. *Energie associée aux modifications d'angles dièdres.* Pour éviter le choix relativement arbitraire de paramètres de torsion associés à chaque couple de liaisons

* Par exemple, dans le calcul des énergies de tension des isomères de rotation du butane, l'utilisation des deux valeurs extrêmes de la constante $k_\theta(\text{HCH})$ (79.2^{12} et 46.0^{13} kcal.mole⁻¹ rad⁻²) conduit respectivement aux valeurs (en kcal.mole⁻¹): S.E. (g) = 0.85; 0.80; S.E. (t) = 0.41; 0.39; $\Delta(\text{S.E.})$ = 0.44; 0.41.

vicinales,^{8, 9} nous nous sommes contentés d'exprimer l'énergie de torsion autour de chaque liaison C—C; soit la relation:

$$E_{\phi}(\phi) = \sum_i V_0(1 + \cos 3\phi_i)/2 \quad (4)$$

avec $V_0 = 2.7 \text{ kcal.mole}^{-1}$, quel que soit le degré de substitution de la liaison.

3. *Energie de non-liaison.* Pour ce calcul, nous avons adopté une expression du type Buckingham:

$$E_{nb}(d) = a.\exp(-b.d) - c.d^{-6} \quad (5)$$

Si, pour les paramètres "b" et "c", les propositions de la littérature sont relativement convergentes, il n'en est pas de même pour le paramètre "a" qui dépend fortement des hypothèses sur les rayons de Van der Waals, et qui règle la "dureté" des potentiels.^{4, 14}

Nous avons utilisé, pour les interactions H...H, H...C et C...C, les fonctions potentielles dites "de Bartell modifiées"; il a été démontré par Williams *et al.*⁴ qu'elles constituaient, à l'heure actuelle, les fonctions les plus satisfaisantes pour étudier les hydrocarbures; en effet:

(1) elles conduisent à une bonne prévision pour la différence d'énergie entre les isomères de rotation du butane ($\Delta S.E. = 0.76 \text{ kcal.mole}^{-1}$), alors que les fonctions proposées par Hendrickson (reprises par Abraham *et al.*⁷) et par Scott et Scheraga (reprises par Heublein *et al.*⁶) donnent respectivement $\Delta S.E. = 0.51$ et $0.48 \text{ kcal.mole}^{-1}$;

(2) elles rendent compte de la différence entre les énergies de tension de l'adamantane et de la trans-décaldine* ($\Delta S.E. = 5.04 \text{ kcal.mole}^{-1}$; valeur expérimentale: 5 kcal.mole^{-1}), alors qu'avec les fonctions précitées, les valeurs obtenues sont beaucoup plus faibles (respectivement 1.86 et $1.05 \text{ kcal.mole}^{-1}$); de même, les fonctions proposées par Allinger *et al.*^{9, 10} ne conduisent pas à une bonne prévision de cette différence (1.05 et $2.69 \text{ kcal.mole}^{-1}$).

Ensuite, pour les interactions Cl...Cl, nous avons choisi les paramètres proposés par Scott et Scheraga,¹⁸ car ils conduisent à des valeurs non surestimées des barrières de rotation des polychloroéthanes (Tableau III); l'évaluation des paramètres des interactions mixtes H...Cl et C...Cl, a été menée selon la méthode habituelle;¹⁸ les paramètres "a" ont été ajustés pour les sommes des rayons de Van der Waals (H...Cl) = 3.15 \AA et (C...Cl) = 3.40 \AA . Les différents paramètres utilisés sont groupés dans le Tableau II.

4. *Energie d'interaction dipole-dipole.* Pour rendre compte des différences d'énergie entre isomères de rotation pour les composés étudiés en phase gazeuse, il est nécessaire, dans le cas de molécules comportant des liaisons polarisées, d'ajouter à l'énergie de tension S.E., un terme d'interaction électrostatique;‡ celui-ci est calculé selon la formule classique:²⁵

$$E_{el} = \frac{1}{\epsilon} \sum_{j < i} \left| \frac{1}{|\vec{R}|^3} \left(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{R})}{|\vec{R}|^2} \right) \right|$$

* L'accord entre les valeurs calculée et expérimentale de cette différence constitue un critère de validité pour la fonction potentielle de non-liaison C...C⁴¹

‡ Malgré la possibilité et l'intérêt d'effectuer un calcul d'interactions coulombiennes^{2, 22, 23} en utilisant les charges nettes localisées sur les différents atomes (calculées selon la méthode de Smith et Eyring²⁴), nous avons choisi la méthode plus sommaire, mais plus simple, du calcul classique de l'interaction entre dipôles C...Cl

TABLEAU II. PARAMETRES POUR LES FONCTIONS POTENTIELLES DE NON-LIAISON*

Interaction	"a" × 10 ⁻³	"b"	"c"	d _{min} (Å)
H...H	6.6	4.08	49.6	2.98
H...C	33.8	4.20	125.0	3.18
C...C	282.5	4.32	298.0	3.62
H...Cl	39.0	3.91	352.8	3.15
C...Cl	390.0	4.15	963.7	3.40
Cl...Cl	313.0	3.75	2510.0	3.50

* Cf. relation n° 5; énergie exprimée en kcal.mole⁻¹

La sommation se fait sur les paires i et j des liaisons polaires (moments μ_i et μ_j) n'ayant pas d'atome commun; \vec{R} est le vecteur reliant les deux dipôles localisés au centre des liaisons; dans nos calculs, nous avons utilisé $\mu_{C-Cl} = 1.90$ D. Pour la constante diélectrique ϵ du milieu, la valeur 1 a été utilisée pour rendre compte des énergies de tension des molécules étudiées à l'état gazeux; quand cette constante augmente fortement, le terme E_{el} devient petit;* nous avons admis qu'il était négligeable dans des milieux de constantes diélectriques élevées (composés à l'état liquide pur ou en solution dans des solvants polaires); dans ce cas, les calculs ont été effectués sans tenir compte de ce terme électrostatique.

RÉSULTATS

1. Barrières de rotation

Le premier critère de cohérence du modèle utilisé implique la confrontation entre les valeurs expérimentales et calculées des barrières de rotation des polychloroéthanes (Tableau III); en effet, cette comparaison permet de contrôler les fonctions potentielles choisies (en particulier Cl...Cl); celles-ci conduisent à des résultats raisonnables.† compte tenu des indéterminations expérimentales.

2. Différences d'énergie entre isomères de rotation

Les valeurs calculées et expérimentales de ces différences sont données dans le Tableau IV; pour les composés ayant trois isomères de rotation distincts, la nomenclature adoptée est définie dans la figure ci-dessous.

Avant d'aborder l'analyse des résultats, nous devons examiner le problème des données expérimentales incertaines (composé 6,^{16, 31}) et contradictoires (composés 3 et 4). Ainsi, pour le dichloro-2,3 butane méso (3), la différence entre les valeurs pour liquide pur (+0.6) et pour le solvant CH₃CN (-0.3), semble trop importante pour correspondre au changement de polarité du milieu; par ailleurs, pour le liquide pur,

* Une théorie plus élaborée de l'effet de milieu sur les équilibres conformationnels a été proposée récemment par Abraham,^{19, 20, 21} le modèle classique est néanmoins suffisant pour rendre compte de l'effet de milieu sur les équilibres conformationnels des composés étudiés dans ce mémoire

† Pour la molécule la plus contrainte de cette série, Cl₃C—CCl₃, nous observons un accord relativement satisfaisant, entre les géométries expérimentale³⁴ et calculée de la conformation décalée (en particulier, l'extension de la liaison C—C par rapport à celle de l'éthane 1.534Å):

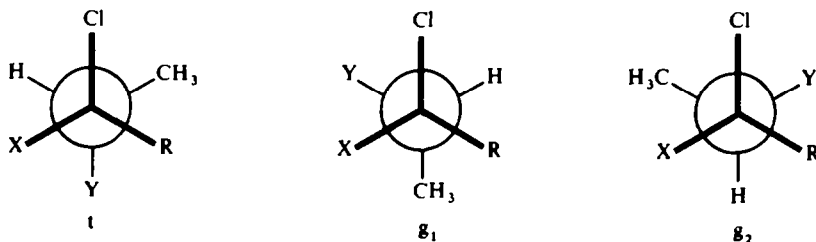
<CCCl	calc 110°	exp 110°
C—Cl (Å)	1.79	1.77
C—C (Å)	1.58	1.56

TABLEAU III. BARRIÈRES DE ROTATION (en kcal. mole⁻¹) D'UNE SÉRIE DE POLYCHLOROETHANES^a

	Valeurs calculées ^b	Valeurs expérimentales
CH ₃ -CH ₃	3.2	2.9 ¹⁶
CH ₃ -CH ₂ Cl	3.6	3.7 ¹⁶
CH ₃ -CHCl ₂	4.0	3.6 ¹⁶
CH ₃ -CCl ₃	4.4	2.9-5.8 ¹⁶
ClCH ₂ -CH ₂ Cl	V ₁ = 8.1 V ₂ = 4.1	6.7 ⁶ 2.0 ⁶
ClCH ₂ -CHCl ₂	V ₁ = 7.0 V ₂ = 3.1	6.0 ⁶ -11.5 ²⁶ 0.7 ⁶ 7.2 ²⁶
ClCH ₂ -CCl ₃	5.8	10.0 ²⁶
Cl ₂ CH-CHCl ₂	V ₁ = 9.5 V ₂ = 5.2	8.2 ⁶ -12.0 ²⁶ 3.4-10.2 ²⁶
Cl ₂ CH-CCl ₃	7.6	14.2 ²⁶
Cl ₃ C-CCl ₃	9.4	10.8 ¹⁶ -17.5 ²⁶

^a Pour le calcul des conformations éclipsées, l'angle dièdre a été maintenu constant à 0° ou 120°. Les barrières V₁ et V₂ sont données par rapport à l'isomère de rotation le plus stable

^b Valeurs calculées en tenant compte de l'interaction dipole-dipole

NOMENCLATURE DES ISOMÈRES DE ROTATION DE CERTAINS ALCANES CHLORÉS


	X	Y	R
2	CH ₃	H	H
3^a	CH ₃	Cl	H
4^b	H	Cl	CH ₃
6	H	Cl	H
7	Cl	Cl	H

^a g₁ = g₂ = g

^b t = S_{HX}; g₁ = S_{HC}; g₂ = S_{HH}

l'augmentation de la constante de couplage vicinale (entre les protons liés aux carbones fonctionnels) avec la température,³⁵ est en contradiction avec une différence ($E_r - E_t$) positive.*

La situation est encore plus complexe si l'on considère les données expérimentales relatives au dichloro-2.3 butane dl:^{29,30} les divergences résultent d'attributions

* Cf. également la référence 37

TABLEAU IV. DIFFÉRENCES D'ÉNERGIES (en kcal. mole⁻¹) ENTRE ISOMÈRES DE ROTATION DU BUTANE ET DE POLYCHLOROALCANES^a

CCC (valeur naturelle)	Valeurs calculées ^b		Valeurs expérimentales	
	109.5°	112.4°		
1 CH ₃ --CH ₂ --CH ₂ --CH ₃ (g-t) (liq)	0.76	0.45	0.76 ¹⁶	
2 CH ₃ --CH ₂ --CHCl--CH ₃ (g ₁ -t) (liq)	0.88	0.41	0.5 ²⁷	
	(gaz)	0.88	0.4 ²⁸	
(g ₂ -t) (liq)	0.63	0.41	0.7 ²⁷	
	(gaz)	0.63	0.4 ²⁸	
3 CH ₃ --CHCl--CHCl--CH ₃ (g-t) (liq)	0.66	0.36	+0.6 ³⁰ ; -0.3 ²⁹ (CH ₃ CN)	
	(gaz)	2.14	1.3 ³⁰ ; 1.7 ²⁹	
4 CH ₃ --CHCl--CHCl--CH ₃ (g ₁ -t) (liq)	-0.72	-0.20	0.4 ³⁰ ; -0.4 ^c ; -0.3 ²⁹ (CH ₃ CN)	
	(gaz)	0.56	-1.7 ³⁰ ; 1.7 ^c ; 1.1 ²⁹	
(g ₂ -t) (liq)	-0.73	-0.26	0.07 ³⁰ ; -0.4 ^c ; -1.0 ²⁹ (CH ₃ CN)	
	(gaz)	0.68	-0.04 ³⁰ ; 1.6 ^c ; 1.0 ²⁹	
5 CH ₃ --CH ₂ --CH ₂ Cl (g-t) (gaz)	0.08	-0.06	-0.05 ³⁹ ; -0.3 ³³	
6 CH ₃ --CHCl--CH ₂ Cl (g ₁ -t) (liq)	0.10	0.26	0.2 ³¹	
	(gaz)	1.40	1.2 ³¹	
(g ₂ -t) (liq)	0.27	0.17	0.9 ³¹	
	(gaz)	1.70	1.9 ³¹	
7 CH ₃ --CHCl--CHCl ₂ (g ₁ -t) (liq)	-0.14	-0.29	-	
	(gaz)	0.96	-	
(g ₂ -t) (liq)	-0.19	-0.23	--	
	(gaz)	-0.16	-	
8 ClCH ₂ --CH ₂ Cl (g-t) (liq)	0.08	0.08	0.0 ¹⁶	
	(gaz)	1.32	1.2 ¹⁶	
9 ClCH ₂ --CHCl ₂ (g-t) (liq)	0.15	0.15	0.2 ¹⁶ ; 0.1-0.4 ³²	
	(gaz)	1.10	1.8-3.0 ¹⁷	
10 Cl ₂ CH--CHCl ₂ (g-t) (liq)	-0.62	-0.62	-1.1 ¹⁶	
	(gaz)	0.36	0.0 ¹⁶	

^a Pour les nomenclatures des isomères de rotation, cf. la figure. Les indications (gaz) et (liq) correspondent aux états physiques (phase vapeur ou liquide pur) des composés étudiés expérimentalement

^b Pour l'état liquide (liq), les valeurs ont été calculées en négligeant l'énergie d'interaction dipole-dipole (constante diélectrique ϵ élevée). Pour l'état gazeux (gaz), il a été tenu compte de cette énergie ($\epsilon = 1$)

^c D'après les résultats expérimentaux de Park et Wyn-Jones,³⁰ mais en utilisant les attributions d'Imura *et al.*,²⁹ cf. texte

différentes des bandes d'absorption infrarouge des isomères S_{HCl}(t) et S_{HCl}(g₁): l'attribution d'Imura *et al.*,²⁹ fondée sur une étude en fonction de la polarité du solvant, nous semble plus satisfaisante (cf. également la superposition des deux bandes vers 700 cm⁻¹, et l'argument des intensités relatives des bandes ν_{C-Cl} symétriques et antisymétriques). Si cette dernière attribution est utilisée conjointement aux données expérimentales de Park et Wyn-Jones,³⁰ on obtient, du moins qualitativement, un accord avec les valeurs des différences d'énergie déterminées par Imura *et al.*²⁹

3. Angles dièdres calculés

Dans le Tableau V. nous donnons les angles dièdres calculés des isomères de rotation dont les valeurs diffèrent de 60 ou 180°.

TABLEAU V. ANGLES DIÈDRES CALCULÉS (en degrés) D'ISOMÈRES DE ROTATION
 D'ALCANES ET POLYCHLOROALCANES

(formules des composés: cf. Tableau IV; calculs effectués en tenant compte de l'interaction dipole-dipole).

$\theta_0(\text{CCC})$		1 g	2 g₁	2 g₂	3 g	4 g₁	4 t	4 g₂		
	$\left\{ \begin{array}{l} 109.5^\circ \\ 112.4^\circ \end{array} \right.$	61.6 59.5 " ^a	60.0 58.0 " ^a	61.7 59.5 " ^a	63.0 63.2 " ^a	61.6 59.2 " ^a	59.4 57.7 " ^a	179.6 179.6 " ^a		
$\theta_0(\text{CCC})$		5 g	6 t	6 g₁	6 g₂	7 t	7 g₁	8 g	9 t	10 g
	$\left\{ \begin{array}{l} 109.5^\circ \\ 112.4^\circ \end{array} \right.$	59.6 59.5 " ^b	179.6 179.6 " ^c	60.8 60.3 " ^c	59.6 60.3 " ^c	59.0 59.2 " ^c	58.5 58.5 " ^c	65.5 " ^d	54.5 " ^e	63.8 " ^f

^a dièdre CCCC

^b dièdre CCCCl; valeur expérimentale = $59 \pm 5^{3,3}$
^c dièdre CCCH

^d dièdre ClCCCl

^e trichloro-1,1,2 éthane; dièdre $\text{H}_1\text{C}_1\text{C}_2\text{C}'$
^f dièdre HCCH

ANALYSE DES RESULTATS

Les valeurs calculées et expérimentales des différences d'énergie entre isomères de rotation des composés **2**, **3**, **4**, **5** et **6** sont en bon accord (à l'exception de celles du composé **3** en phase liquide); cependant, avec la valeur naturelle $\theta_0(\text{CCC}) = 112.4^\circ$, les résultats paraissent plus satisfaisants. Ceci nous conduit à différencier les valeurs naturelles $\theta_0(\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}) = 109.5^\circ$ et $\theta_0(\text{C}-\text{CHCl}-\text{C}) = 112.4^\circ$; cette distinction est similaire à celle d'Allinger *et al.*¹⁰ qui adoptent la valeur 111° quand le carbone central est substitué ($\text{C}-\text{CHR}-\text{C}$).

Dans la perspective de l'extension de ces calculs à des molécules fortement contraintes (cf. introduction), il était important de rendre compte des interactions gauches $\text{CH}_3 \dots \text{CH}_3$, $\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$ et $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ (composés **1**, **5** et **8**); pour le chloro-1 propane (**5**), les travaux antérieurs conduisaient toujours à une plus grande stabilité de l'isomère de rotation trans ($E_g - E_t = +0.38$;⁸ $+0.35$,^{7*}). Nos résultats ($E_g - E_t \approx 0$) sont en accord avec l'interprétation de Sheppard⁴⁰ d'une attraction entre le chlore et le groupement méthyle pour l'isomère de rotation gauche; en effet, cette différence d'énergie résulte, en grande partie, d'une compensation du terme énergétique associé aux modifications des angles de liaison par les termes associés aux énergies de non-liaison $\text{H} \dots \text{Cl}$ et $\text{C} \dots \text{Cl}$; soit, pour $\theta_0(\text{CCC}) = 109.5^\circ$.

$$\Delta E_\theta(\theta) = 0.20; \Delta E_{nb}(\text{H} \dots \text{Cl}) + \Delta E_{nb}(\text{C} \dots \text{Cl}) = -0.11 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

D'autre part, l'angle dièdre calculé pour l'isomère de rotation gauche (59°) correspond également à cette interprétation.

Enfin, pour le trichloro-1,1,2 éthane (**9**) et le tétrachloro-1,1,2,2 éthane (**10**), nous obtenons des résultats relativement satisfaisants, à l'exception du composé **9** en phase

* Si, dans le calcul de l'interaction électrostatique effectué par ces auteurs, il avait été tenu compte de la répulsion chlore-carbone du groupement méthyle, cette valeur serait encore plus forte (environ $+0.7$). Une correction de ce type entraînerait également des modifications dans d'autres résultats publiés par ces auteurs⁷

gazeuse; dans ce cas, seuls Abraham et Parry⁷ obtiennent une valeur en bon accord avec l'expérience, en tenant compte d'une forte attraction coulombienne entre atomes de chlore et d'hydrogène; une amélioration de nos propositions sera ultérieurement envisagée, si les calculs de répartition de charges (par différentes méthodes), entrepris au laboratoire, confirment l'importance de ce terme.

En conclusion, nous pensons que, dans leur état actuel, nos propositions doivent donner des prévisions satisfaisantes des stabilités relatives, et également des évaluations correctes des populations, des isomères de rotation des molécules acycliques polychlorées que nous étudions par ailleurs.^{1, 2, 3} D'autre part, il sera intéressant de comparer, pour les dichloro-2,4 pentanes, nos calculs avec ceux de Sykora⁵ qui n'a effectué qu'une minimisation par rapport aux angles dièdres, et avec les résultats expérimentaux sur ces composés.^{3,3}

Remerciements — Nous remercions Messieurs Pouzard et Pujol pour les fructueuses suggestions qu'ils nous ont faites au cours de la réalisation de ce travail, et le personnel du Centre de Calcul de l'Institut de Physique Théorique du C.N.R.S. (Marseille) pour les facilités d'accès à l'ordinateur.

REFERENCES

- ¹ H. Bodot, M. Carles-Lorjou et L. Pujol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2132 (1966)
- ² H. Bodot, A. Leray et L. Pujol, *Ibid.*, 251 (1968)
- ³ M. Carles-Lorjou et A. Goursot-Leray, *C.R. Acad. Sci., Paris* **268**, 1070 (1969)
- ⁴ J. E. Williams, P. J. Stang et P. von R. Schleyer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **19**, 531 (1968)
- ⁵ S. Sykora, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **33**, 3514 (1968)
- ⁶ G. Heublein, R. Kühmstedt, P. Kadura et H. Dawczynski, *Tetrahedron* **26**, 81 (1970); *Ibid.* **26**, 91 (1970)
- ⁷ R. J. Abraham et K. Parry, *J. Chem. Soc. (B)*, 539 (1970)
- ⁸ N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller et I. J. Tyminski, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 337 (1969)
- ⁹ N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. Vancatledge et J. A. Hirsch, *Ibid.* **89**, 4345 (1967)
- ¹⁰ N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski et F. A. Vancatledge, *Ibid.* **90**, 1199 (1968)
- ¹¹ K. Radcliffe et J. L. Wood, *Trans. Farad. Soc.* **62**, 1678 (1966)
- ¹² J. H. Schachtschneider et R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **30**, 290 (1969)
- ¹³ G. J. Gleicher et P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967)
- ¹⁴ P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4456 (1967)
- ¹⁵ J. L. De Coen, G. Elefante, A. M. Liquori et A. Damiani, *Nature* **216**, 910 (1967)
- ¹⁶ J. P. Lowe, *Progress in Physical organic Chemistry*, Vol. 6, p. 1, Interscience, New York (1968)
- ¹⁷ K. D. Williamson et R. H. Harrison, *J. Chem. Phys.* **26**, 1409 (1957)
- ¹⁸ R. A. Scott et H. A. Scheraga, *Ibid.* **42**, 2209 (1965)
- ¹⁹ R. J. Abraham, L. Cavalli et K. G. R. Pachler, *Mol. Phys.* **11**, 471 (1966)
- ²⁰ R. J. Abraham et M. A. Cooper, *J. Chem. Soc. (B)*, 202 (1967)
- ²¹ R. J. Abraham, K. G. R. Pachler et P. L. Wessels, *Z. Phys. Chem.* **58**, 257 (1968)
- ²² H. Bodot, D. Dan Dicko et Y. Gounelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 870 (1967)
- ²³ A. Caristan, P. Bothorel et H. Bodot, *J. Chim. Phys.* **66**, 1009 (1969)
- ²⁴ R. P. Smith, T. Ree, L. Magee et H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2263 (1951)
- ²⁵ J. M. Lehn, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1113 (1963)
- ²⁶ G. Allen, P. N. Brier et G. Lane, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 824 (1967)
- ²⁷ A. I. Karelin, Y. A. Pentin, O. D. Ulianova, *Zhur. Fiz. Khim.* **41**, 2681 (1967)
- ²⁸ T. Ukaji et K. A. Bonham, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3631 (1962)
- ²⁹ K. Iimura, N. Kawakami et M. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2091 (1969)
- ³⁰ P. J. D. Park et E. Wyn-Jones, *J. Chem. Soc. (A)*, 422 (1969)
- ³¹ A. B. Dempster, K. Price et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* **25A**, 1381 (1969)
- ³² H. R. Buys, C. Altona et E. Havinga, *Tetrahedron Letters*, 3067 (1967)
- ³³ Y. Morino et K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **28**, 175 (1958)
- ³⁴ A. Almendingen, B. Andersen et M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **18**, 603 (1964)

- ³⁵ J. Stokr, D. Duskocilova, S. Sykora, H. H. Hörhold et B. Schneider, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1875 (1969)
- ³⁶ B. Schneider, J. Stokr, D. Duskocilova, S. Sykora, J. Jakes et M. Kolinsky, *J. Polymer. Sci. (C)* **22**, 1073 (1969)
- ³⁷ S. Kondo, E. Tagami, K. Imura et M. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 790 (1968)
- ³⁸ J. P. Aycard, H. Bodot, R. Garnier, R. Lauricella et G. Pouzard, *Organic Magnetic Resonance* **2**, 7 (1970)
- ³⁹ C. Komaki, I. Ichishima, K. Kuratani, T. Miyazawa, T. Shimanouchi et S. Mizushima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 330 (1955)
- ⁴⁰ N. Sheppard, *Adv. Spectroscopy* **1**, 288 (1959)
- ⁴¹ P. von R. Schleyer, J. E. Williams et K. R. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970)