

CALCUL DES STABILITES RELATIVES D'HYDROCARBURES DERIVES DU BICYCLO[2.2.1]HEPTANE. MISE EN EVIDENCE, DE TORSIONS INDUITES PAR LES SUBSTITUANTS ET D'INTERACTIONS NON LIEES

Y. BRUNEL et A. RASSAT*

Laboratoire de Chimie Organique Physique,† Département de Recherche Fondamentale; Centre d'Etudes Nucléaires, 85 F 38041 Grenoble Cedex, France

(Received in France 20 July 1977; Received in the UK for publication 14 October 1977)

Résumé—On a calculé les différences d'enthalpie libre standard ΔG° entre hydrocarbures isomères via le calcul de la géométrie d'équilibre de chaque isomère, et de l'énergie, identifiée à l'enthalpie standard H° , de chaque isomère à l'aide de la méthode PCILO, à partir des géométries calculées précédemment. Les différences d'entropie, standard ΔS° entre hydrocarbures isomères, ont été évaluées. Les valeurs de ΔG° ainsi calculées sont en bon accord avec les différences d'enthalpie libre standard mesurées pour des équilibres entre des dérivés mono et diméthylés du bicyclo[2.2.1]heptane.

Abstract—The ΔG° standard free enthalpy differences between isomeric bicyclo-heptane hydrocarbons derivatives have been calculated via molecular mechanics calculation of the equilibrium geometry of each isomer, calculation of energies using PCILO method, and estimation of entropy values. The calculated ΔG° values are in good agreement with experimental values measured for mono and dimethyl bicyclo[2.2.1]heptane at equilibrium.

Pour étudier la stabilité relative de divers isomères, les méthodes de mécanique moléculaire^{1,9} donnent de bons résultats, si leur paramétrisation a été faite convenablement. Par ailleurs, nous avons proposé^{10,12} l'utilisation d'une méthode de calcul de chimie quantique, PCILO,^{13,16} dans sa paramétrisation semi empirique CNDO. A condition de choisir convenablement la géométrie des molécules étudiées, l'accord avec l'expérience est satisfaisant sauf pour des alcools non encombrés.^{10,12} Il nous avait été impossible d'attribuer ce désaccord à la méthode utilisée ou au fait que l'on n'avait pas introduit l'énergie de solvation,¹² dans les calculs. Dans cet article nous nous proposons d'étudier l'équilibre entre hydrocarbures bicycliques isomères mono-et diméthylés pour lesquels on peut alors espérer que les différences d'interaction avec le solvant sont négligeables.

Nous avons utilisé pour ces calculs la méthode suivante en trois étapes qui ne rend pas arbitraire le choix de la géométrie stable des molécules: (a) détermination de la géométrie d'équilibre des molécules; (b) calcul de l'énergie interne et de l'enthalpie standard des conformations stables; et (c) évaluation des termes entropiques.

Choix de la géométrie des molécules. Nous calculons la conformation stable de chaque isomère, en utilisant une méthode de mécanique moléculaire.¹⁷ Nous ajustons les paramètres pour obtenir *a priori* un bon accord avec une géométrie expérimentale du norbornane.¹⁸ En modifiant un seul des paramètres précédemment utilisés¹⁷ pour le calcul des hydrocarbures, à savoir l'angle $\theta_0 = 107^\circ$ correspondant au minimum de tension des angles de liaison, on retrouve les résultats expérimentaux¹⁸ ou calculés^{2,3} à mieux de 0.04 Å sur les longueurs de liaisons R et à près de 1° sur les angles de liaison θ et les angles dièdres ϕ du squelette du norbornane. Ces écarts sont de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales.¹⁸

†ERA No. 20, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

Tableau 1.

Composés	E_A	E_B	Q_A	Q_B	$\Delta E_A(a)$	$\Delta E_B(b)$	$\Delta Q_A(c)$	$\Delta Q_B(d)$
Methyl-2 <i>exo</i> Norbornane	74.54	16.39	-42581.887	-42824.055				
					67.51	1.44	7.10	0.62
Methyl-2 <i>endo</i> Norbornane	142.05	17.83	-42574.785	-42823.438				

A: géométrie d'ordre zéro; B: géométrie minimisée; E: énergie calculée par la méthode empirique¹⁷, et Q: énergie calculée par la méthode PCILO¹³⁻¹⁶ (en kilocal/mole). Les différences d'énergie pour les différentes géométries sont données par: (a) $\Delta E_A = E_{A,N} - E_{A,X}$, (b) $\Delta E_B = E_{B,N} - E_{B,X}$, (c) $\Delta Q_A = Q_{A,N} - Q_{A,X}$ et (d) $\Delta Q_B = Q_{B,N} - Q_{B,X}$.

Tableau 2.

Composé	<i>n</i>	(a)	E (c)	ΔE (e)	Q (f)	ΔH [‡] (g)	S [‡] (h)	ΔS [‡] (i)	ΔG [‡] (j) Calc.	ΔG [‡] (k) Exp.	% Calc. (l)	% Exp. (m)
	1	2	16,39 17,24(d)	0	-42224,035	0	0	0	0	0	63,3	68
	2	2	17,83 18,11(d)	1,44 0,87(d)	-42223,438	0,62	0	0	0,62 ± 0,30	+0,89 ± 0,05(i)	36,7	32
	3	2	18,85 17,784(i) 18,44(d)	0	-42220,473	0	1,38	0	0	0 (m)	83,5 (71,6)	91
	4	1 (ou 2) (b)	19,59	0,74	-42229,559	1,114	0 ou (1,38)	-1,38 (ou 0)	1,71 ± 0,30 (1,11 ± 0,30)	2,28 ± 0,06(m)	11,4 (19,6)	7
	5	1 (ou 2) (b)	23,31	4,46	-42228,648	1,825	0 ou (1,38)	-1,38 (ou 0)	2,43 ± 0,30 (1,83 ± 0,30)	3,3 ± 0,3(m)	5 (8,8)	2
	6	2	16,83 14,28(d) 14,37(d)	2,65	-42229,499	0	-1,38	0	0	0 (n)	53,8	58,1
	7	1	17,33	2,20	-42227,265	1,544	1,38	2,76	0,72 ± 0,30	0,78 ± 0,04(n)	15,8	15,4
	8	1	18,46	1,07	-42227,687	1,802	1,38	2,76	0,98 ± 0,30	1,02 ± 0,05(n)	10,2	10,4
	9	1	19,53	0	-42227,328	2,081	1,38	2,76	1,26 ± 0,30	1,38 ± 0,08(n)	6,4	5,6
	10	1	19,10	0,43	-42227,496	1,913	1,38	2,76	1,09 ± 0,30	1,42 ± 0,08(n)	8,5	5,3
	11	1	19,30	0,23	-42227,203	2,206	1,38	2,76	1,39 ± 0,30	1,43 ± 0,08(n)	5,3	5,2

(a) Nombre d'isomères optiques. (b) (1): un isomère si la molécule est symétrique, ou (2): deux isomères optiques si les torsions sont dissymétriques. (c) Énergie E, calculée par la méthode "complexe" ou localisée. (d) Réf. 4. (e) ΔE, calculé par rapport à l'isomère le plus stable: 2 par rapport à 1; 4 et 5 par rapport à 3, 7, 8, 9, 10 et 11 par rapport à 6. (f) Valeurs de l'énergie libre Q calculées par la méthode PCILO à partir des données expérimentales. (g) Valeurs de ΔH[‡] = ΔQ. Les valeurs de ΔQ sont calculées à partir des valeurs de Q, comme ΔE. (h) Valeurs de l'entropie, ou calculées à partir de S[‡], comme ΔE. (i) Valeurs calculées de ΔG[‡] en kcal/mole, pour les températures correspondantes données par (l), (m) et (n). (j) Valeurs de ΔG[‡] déterminées expérimentalement. (k) Réf. 25. (l) = 30°C. (m) Réf. 24. (n) = 100°C. (o) Réf. 25. (p) Pourcentage de cisures isomère à l'équilibre, déterminés par la calcul. (q) Pourcentages de cisures isomère à l'équilibre, déterminés expérimentalement.

Nous avons alors étudié différents dérivés du norbornane, mono, di et triméthylés. La substitution par des méthyles se traduit par des torsions des angles dièdres de la molécule, en accord avec les résultats d'Altona.⁵ En outre, on constate une règle d'additivité: la torsion induite par les groupements méthyles dans un dérivé polyméthylé est à 2° près la somme des torsions calculées dans les dérivés monométhylés correspondants.[†]

Les calculs de mécanique moléculaire donnent aussi l'énergie de "contrainte stérique" empirique E (Tableaux 1 et 2).

Calcul des énergies. Pour une géométrie ainsi déterminée, on calcule l'énergie interne Q en utilisant la méthode PCILO.^{13,16} On vérifie que les énergies calculées dépendent de la géométrie choisie: par exemple pour les méthyl-2 norbornane *exo* (X) et *endo* (N), nous avons fait deux séries de calculs: soit sur une géométrie A d'ordre zéro¹⁷ obtenue à partir d'une molécule de norbornane¹⁸ par "addition géométrique" [sans relaxation du squelette¹⁹] d'un groupement méthyle en position *exo* (A, X) et *endo* (A, N), soit sur les géométries (B, X) et (B, N) obtenues après minimisation.¹⁷ On constate (Tableau 1) que les énergies E et Q calculées à partir des géométries minimisées sont les plus faibles: il existe une différence d'énergie de l'ordre de 250 kcal/mole pour chacun des deux épimères entre les valeurs Q_A et Q_B et de 60 à 120 kcal/mole entre les valeurs E_A et E_B. Les différences ΔQ_A = Q_N - Q_X et ΔE_A = E_N - E_X entre épimères présentent des écarts importants. Les résultats du Tableau 1 montrent bien qu'il est nécessaire de choisir une géométrie stable par minimisation préalable.

Calcul de ΔH°. L'énergie Q ainsi calculée à l'aide de la méthode PCILO, est le minimum de la surface d'énergie potentielle. Elle devrait être corrigée de l'énergie de vibration à 0°K et de la variation de chaleur spécifique avec la température, pour calculer ΔH° à une température donnée T.²⁰ En l'absence de données sur les fréquences de vibration, nous admettons ici que les différences de ces corrections sont nulles pour des isomères. Nous avons donc identifié ΔQ à la différence d'enthalpie standard ΔH° entre les différents isomères à toute température. Ceci nous a paru préférable à l'identification de la différence de l'énergie empirique ΔE avec ΔH° ou ΔG°. En effet le choix des paramètres de la

méthode empirique a été fait pour obtenir un accord sur les géométries, alors que pour calculer des énergies, il faudrait ajuster les paramètres pour un accord soit sur ΔH° soit sur ΔG°.

Calcul de ΔS°. L'entropie libre standard d'une molécule peut s'écrire²⁰ sous la forme d'une somme de termes. Certains sont identiques ou voisins pour les isomères étudiés ici: (a) L'entropie de translation ne dépend que de la masse de la molécule et est identique pour deux isomères. (b) L'entropie de rotation contient un terme en S_R² = 1/2 R Log I_AI_BI_C où I_A, I_B, I_C sont les moments d'inertie principaux, qui varient peu d'un isomère à l'autre: nous avons calculé (Tableau 3) les moments d'inertie des molécules de méthyl-2-norbornane *exo* et *endo*, à partir de leurs géométries obtenues par minimisation.

La différence introduite par ce terme est égale à ΔS_R² = 1/2 R Log (I_AI_BI_C/I_AI_BI_C) soit ΔS_R² = 0.068 Gibbs/mole. A 300°K, le terme TΔS° est de l'ordre de 20 cal/mole donc négligeable. (c) La contribution vibrationnelle dépend des fréquences de vibration de la molécule. En l'absence de données sur ces fréquences, nous négligeons la différence de ces contributions pour deux isomères.

Les seuls termes qui interviennent dans le calcul des différences d'entropie standard ΔS° entre deux isomères sont la contribution de symétrie à l'entropie de rotation et l'entropie de mélange.²⁰ La contribution de symétrie à l'entropie de rotation est un terme en: -R Log σ,²⁰ σ étant le nombre de symétries de la molécule. Le Tableau 2 donne la valeur de σ pour chaque molécule étudiée et la contribution ΔS° correspondante. Pour l'entropie de mélange, la présence éventuelle d'isomères optiques, et le nombre de rotamères stables de la molécule considérée interviennent, l'entropie de mélange se calculant à partir de la relation:²⁰ S_M² = -R Σ [x_i Log x_i] où x_i est la fraction

moléculaire du conformère i. Le nombre d'isomères optiques, pour chaque molécule calculée est indiqué dans le Tableau 2. Les molécules 3, 4 et 5 ont une formule symétrique. Cependant, la géométrie d'énergie minimale peut être optiquement active, des torsions non symétriques pouvant minimiser l'énergie stérique. Ces effets, difficiles à évaluer de façon précise, introduisent un terme correctif δS° = R Log 2. Nous avons donc envisagé les deux possibilités et porté les valeurs numériques correspondantes dans le Tableau 2. Les variations de la valeur de ΔG° qui en découlent sont faibles par rapport à la précision que nous attendons. Nous avons déterminé le nombre de rotamères stables pour chaque isomère en faisant varier un seul paramètre, l'angle dièdre φ de rotation du ou des groupements méthyles autour de la liaison carbone-carbone. Pour les dérivés monométhylés, la rotation du groupement méthyle de chaque épimère *exo* et *endo* conduit seulement à trois rotamères stables de même énergie; la valeur de l'entropie de mélange est identique pour les deux épimères, d'où ΔS_M² = 0. Pour les dérivés di-méthylés, le calcul de l'entropie de mélange doit tenir compte de la rotation des deux groupements méthyles. L'énergie des différentes conformations dépend des deux angles φ₁ et φ₂ qui caractérisent la rotation de chaque groupement

[†]Pour un dérivé du norbornane monométhylé en position s, δ_sφ(i, j, k, l) = φ_s(i, j, k, l) - φ_s(l, j, k, l) est l'écart entre l'angle dièdre φ_s(i, j, k, l), et l'angle dièdre correspondant φ_s(l, j, k, l) du norbornane de référence.¹⁸ On constate que pour un dérivé polysubstitué l'écart après minimisation Δ_sφ(i, j, k, l) = φ_s(i, j, k, l) - φ_s(l, j, k, l), entre l'angle dièdre φ_s(i, j, k, l) de la molécule portant l'ensemble des substituants s et l'angle dièdre correspondant φ_s(l, j, k, l) du norbornane¹⁸ est égal, à 2° près, à la somme Σ δ_s(i, j, k, l) des valeurs calculées pour les dérivés monométhylés. Notons que Δ_sφ peut atteindre 7°. Pour le diméthyl *endo*-2, *endo*-6 norbornane où l'interaction entre les deux substituants méthyles est grande, l'additivité est encore conservée mais la tension stérique est minimisée à la fois par torsion des angles dièdres et par déformation des angles de valence.

Tableau 3. Moments d'inertie principaux calculés

	I _A × 10 ⁴⁰ CGS	I _B × 10 ⁴⁰ CGS	I _C × 10 ⁴⁰ CGS
Méthyl-2 Norbornane <i>exo</i>	460.70	452.20	238.98
Méthyl-2 Norbornane <i>endo</i>	407.94	409.34	278.56

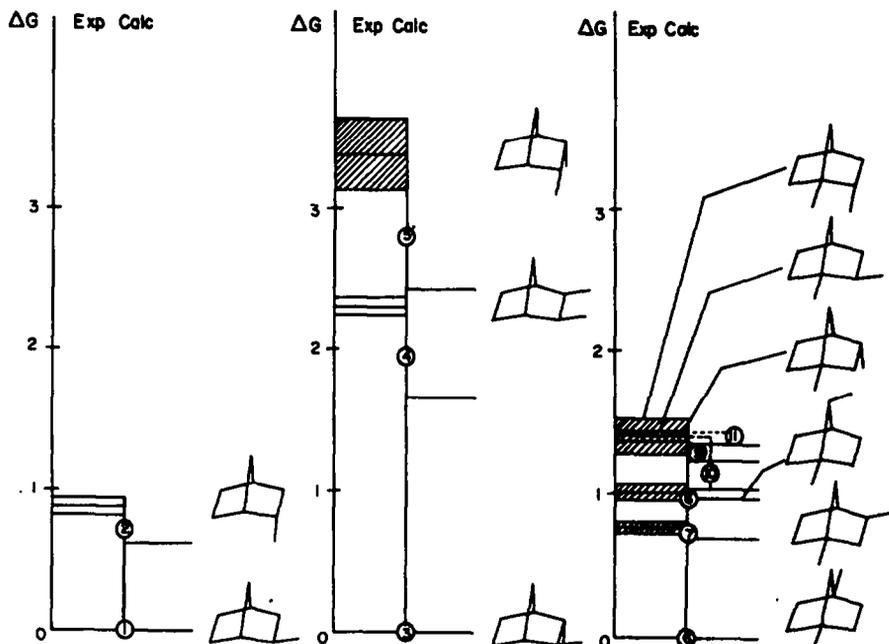


Fig. 1. Valeurs expérimentales et calculées des ΔG° entre isomères. Les valeurs expérimentales sont encadrées par leurs incertitudes.

méthyle. A partir de la géométrie minimisée du diméthyl *endo-2 endo-6* bicyclo[2.2.1]heptane, nous avons fait varier ces angles ϕ_1 et ϕ_2 et constaté qu'il existe pour ce composé neuf rotamères stables d'énergie voisine, correspondants à des minimums indépendants de ϕ_1 et de ϕ_2 , donc sans "effet d'engrenage".^{21,22} Nous considérons qu'il en est de même pour les autres dérivés diméthylés calculés (Tableau 2), car pour ces composés les distances entre les deux groupements méthyles sont supérieures à la distance méthyle-méthyle dans le diméthyl-2,6 bicyclo[2.2.1]heptane. En l'absence d'effet d'engrenage, l'entropie de mélange provenant de l'existence des différents rotamères stables est identique pour tous les composés diméthylés (Tableau 2) et $\Delta S_m^\circ = 0$.

Calcul de ΔG° . A partir des valeurs de ΔH° et de ΔS° déterminées précédemment (Tableau 2), nous avons calculé les valeurs de: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, et les pourcentages à l'équilibre correspondants pour trois mélanges d'hydrocarbures bicycliques isomères (Tableau 2).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous comparons (Tableau 2) les valeurs de ΔG° calculées et les pourcentages d'isomères correspondants pour chaque mélange, avec les valeurs de ΔG° et les pourcentages expérimentaux correspondants.²³⁻²⁵ Nous avons reporté ces valeurs expérimentales et calculées sur la Fig. 1. Compte tenu des incertitudes sur les pourcentages des constituants du mélange à l'équilibre, les écarts entre les valeurs expérimentales²³⁻²⁵ et les valeurs calculées de ΔG° sont au plus égaux à 0,8 kcal/mole (Fig. 1). L'accord entre ces résultats est bon, compte tenu d'une incertitude sur les valeurs calculées de ΔG° que nous estimons à 0,3 kcal/mole (Tableau 2). Il peut aussi être constaté sur les valeurs mesurées et calculées des pourcentages des isomères en équilibre (Tableau 2 et Fig. 1).

CONCLUSION

Ces résultats montrent qu'il nous a été possible ici d'obtenir un bon accord entre les pourcentages expérimentaux qui caractérisent un mélange d'hydrocarbures

isomères en équilibre, et les pourcentages calculés en opérant en trois étapes selon la méthode indiquée. Ces résultats sont un nouvel exemple de la validité de la méthode PCILO^{13,16} pour calculer des pourcentages d'isomères à l'équilibre, en absence d'interaction avec le solvant. Ils ne résolvent pas les problèmes que l'on peut se poser sur l'origine d'un accord aussi bon.^{26,27}

BIBLIOGRAPHIE

- F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry* (Edited by M. S. Newman), Chap. 12, Wiley, New York (1956).
- P. von R. Schleyer et G. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967).
- N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Müller, I. Tyminski et F. A. van Cattle, *Ibid.* **90**, 1199 (1968).
- J. E. Williams, P. J. Stang et P. von R. Schleyer, *Am. Rev. Phys. Chem.* **19**, 531 (1968).
- C. Altona et M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1995 (1970).
- N. L. Allinger et F. Wu, *Tetrahedron* **27**, 5093 (1971).
- M. A. McKervey, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 479 (1974).
- E. M. Engler, J. D. Andose et P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
- M. Eyring, D. Henderson et W. Jost, "Physical Chemistry, An Advanced Treatise". Vol. 4. Molecular properties, D. Henderson Ed., Academic Press, New York, Vol. 6, 1970, pp. 233, 274.
- C. Coulombeau et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim.* **505** (1971).
- C. Coulombeau et A. Rassat, *Tetrahedron* **28**, 751 (1972).
- C. Coulombeau et A. Rassat, *Ibid.* **28**, 2299 (1972).
- PCILO program 220. Quantum Chemistry Program Exchange. Indiana University.
- S. Diner, J. P. Mairieu et P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta* **13**, 1 (1969).
- J. P. Mairieu, P. Claverie et S. Diner, *Ibid.* **13**, 18 (1969).
- S. Diner, J. P. Mairieu, F. Jordan et M. Gilbert, *Ibid.* **15**, 100 (1969).
- Y. Brunel, H. Faucher, D. Gagnaire et A. Rassat, *Tetrahedron* **31**, 1075 (1975).
- G. Dallinga et L. H. Toneman, *Rec. Trav. Chim.* **87**, 795 (1968).
- Y. Brunel, C. Coulombeau, H. Faucher, C. Morat et A. Rassat, *Tetrahedron* **29**, 233 (1973).
- S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics. Methods for the estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. p.

39. Wiley, New York (1968).
- ²¹C. Roussel, A. Liden, M. Chanon, J. Metzger et J. Sandstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2847 (1976).
- ²²J. B. Robert, J. F. Scherfinaki, R. E. Marah et J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39**, 1152 (1974).
- ²³R. J. Ouellette, J. D. Rawn et S. N. Jreissaty, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 711, (1971).
- ²⁴N. A. Belikova, L. I. Kovalenko, M. A. Moskaleva, M. Ordubadu, A. F. Plate, K. E. Sterin et R. S. Yagminas, *Zhur. Org. Khim.* **4**, 1363 (1968).
- ²⁵N. A. Belikova, L. I. Kovalenko et A. F. Plate, *Ibid.* **6**, 1797 (1970).
- ²⁶D. J. Duke, Theoretical chemistry, A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, Vol. 2, p. 196 (1975).
- ²⁷R. Lochmann, *Int. J. Quantum Chem.* **10**, 901 (1976).