

## **ANALYSE CONFORMATIONNELLE DU DIBROMO 1,2 CYCLOHEXANE PAR MICROCALORIMETRIE**

E.C. AZANDEGBE

*Département de Chimie, Université Nationale du Bénin, B.P. 526 Cotonou (République Populaire de Bénin)*

(Reçu le 15 octobre 1987)

### **ABSTRACT**

A theoretical model based on the calculation of molar fractions is performed for the study of solvent effects on the conformational equilibria of dibromo-1,2-cyclohexane. Microcalorimetric measurements are used to evaluate the model parameter which is accessible to experiment. Results obtained are in excellent agreement with previous theoretical investigations.

### **RESUME**

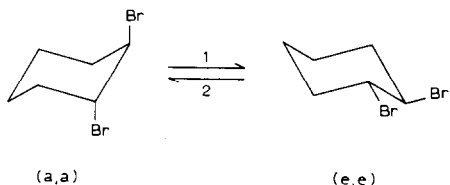
Un modèle théorique basé sur le calcul des fractions molaires est proposé pour étudier les effets de solvants sur les équilibres conformationnels du dibromo 1,2 cyclohexane. Le seul paramètre du modèle accessible expérimentalement est déterminé par microcalorimétrie. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par d'autres approches théoriques.

### **INTRODUCTION**

Le dibromo 1,2 cyclohexane peut théoriquement exister dans les configurations *cis* et *trans*. Une investigation des moments dipolaires et les spectres Raman de ce dérivé obtenu à partir du brome sur du cyclohexène en solution dans du chloroforme a conduit Kunio et col. [1] à conclure que le composé existe essentiellement dans la configuration *trans*-dibromo 1,2 cyclohexane. Selon Kunio Kozima ce dérivé se trouve dans la forme cristalline axiale-axiale; Bastiansen et Hassel [2] ont conclu à partir des analyses de diffraction électronique que la phase vapeur est un mélange équimolaire des formes diéquatoriale et diaxiale.

Notre travail ici consiste à étudier l'effet de solvant sur l'équilibre conformationnel de cette substance en déterminant les fractions molaires ( $x_{e1}$ ,  $x_{a1}$ ),  $x_{e1}$  et  $x_{a1}$  étant respectivement les fractions molaires de la forme (e,e) et de la forme (a,a). A cet effet nous utiliserons la technique de microcalorimétrie.

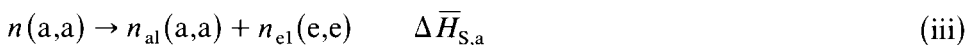
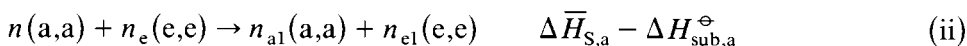
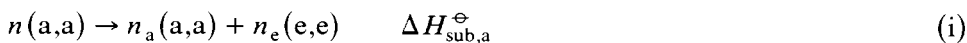
L'équilibre à étudier est le suivant



Cet équilibre a fait l'objet de nombreuses études pour tester les théories de solvation et examiner les effets de solvants [3-7].

#### APPROCHE THEORIQUE

Considérons le soluté (a,a) que nous dissolvons dans un solvant S en très faible quantité. Ce soluté (a,a) donne en solution deux composés (e,e), (a,a). Ce processus de dissolution peut se décomposer en deux étapes auxquelles correspondent des chaleurs de réaction. Soit



L'étape (iii) correspondant au processus de dissolution du cristal peut ainsi se décomposer en deux étapes (i) et (ii) associées respectivement au processus de sublimation et au processus de transfert des solutés (a,a) et (e,e) de l'état gazeux au solvant S.  $x_e$ ,  $x_a$  représentent les fractions molaires dans la phase gazeuse,  $n$  le nombre de moles de composés sous une forme et dans un état donnés.

Pour une substance X quelconque, l'enthalpie de transfert du soluté X de l'état gazeux vers le solvant S peut s'écrire

$$\Delta \bar{H}_{S,X} - \Delta H_{\text{sub},X}^{\ominus} = \Delta \bar{H}_{f,x}^S - \Delta H_{f,x}^g = \delta(H_x)_g^S$$

Soit

$$\Delta \bar{H}_f^S = \Delta H_f^g + \delta(H)_g^S \quad (1)$$

A partir du processus (ii) nous obtenons

$$\Delta \bar{H}_S - \Delta H_{\text{sub},a}^{\ominus} = x_{e1} \Delta \bar{H}_{f,e}^S + x_{a1} \Delta \bar{H}_{f,a}^S - x_e \Delta H_{f,e}^g - x_a \Delta H_{f,a}^g \quad (2)$$

En associant l'équation (1) et (2), on obtient

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{S,a} - \Delta \bar{H}_{\text{sub},a}^{\ominus} &= x_{e1} \left( \Delta H_{f,e}^g + \delta(H_e)_g^S \right) + x_{a1} \left( \Delta H_{f,a}^g + \delta(H_a)_g^S \right) \\ &\quad - x_e \Delta H_{f,e}^g - x_a \Delta H_{f,a}^g \end{aligned} \quad (3)$$

Comme  $x_e + x_a = 1$  et  $x_{e1} + x_{a1} = 1$ , l'équation (3) se réduit à

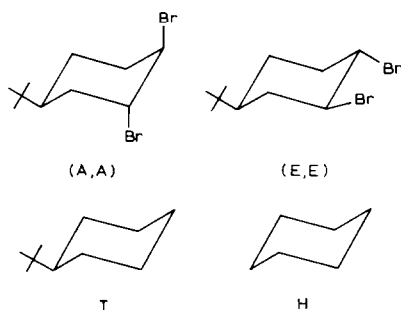
$$x_{e1} \left[ \left( \Delta H_{fa}^g + \delta(H_a)_g^S - \left( \Delta H_{fc}^g + \delta(H_c)_g^S \right) \right) \right] = \left( \Delta H_{fa}^g - \Delta H_{fc}^g \right)$$

Soit

$$x_{e1} (\Delta H_{intra} + \Delta H_{inter}) = x_e \Delta H_{intra} \quad (4)$$

$$\text{avec } \Delta H_{intra} = \Delta H_{fa}^g - \Delta H_{fc}^g \text{ et } \Delta H_{inter} = \delta(H_a)_g^S - \delta(H_c)_g^S.$$

L'équation (4) n'est pas directement applicable aux composés en question. Les grandeurs utilisées dans l'équation (4) peuvent être atteintes indirectement en utilisant des modèles figés et en appliquant la notion d'homomorphisme [8]. Il est supposé que dans la situation de dilution infinie, les interactions entre solvant et soluté résultent de la somme des interactions avec le solvant de tous les groupes constituant ce soluté. Pour avoir les grandeurs de transfert de la phase gazeuse à la solution liquide des dérivés (e,e) et (a,a) nous considérons les substances suivantes



Les enthalpies molaires de dissolution et de vaporisation des composés (A,A), (E,E), T, H peuvent être mesurées. En appliquant l'équation (1) à ces substances et en nous référant au principe d'homomorphisme, nous obtenons

$$\delta(H_c)_g^S = \delta(H_E)_g^S - \left[ \delta(H_T)_g^S - \delta(H_H)_g^S \right] \quad (5)$$

$$\delta(H_a)_g^S = \delta(H_A)_g^S - \left[ \delta(H_T)_g^S - \delta(H_H)_g^S \right] \quad (6)$$

A partir des équations (5) et (6), nous pouvons écrire

$$\delta(H_a)_g^S - \delta(H_c)_g^S = \delta(H_A)_g^S - \delta(H_E)_g^S \quad (7)$$

L'équation (7) fait apparaître très clairement que la grandeur  $\Delta H_{inter}$  peut être atteinte à partir des chaleurs de transfert des modèles figés, de la phase vapeur au solvant S.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les enthalpies de dissolution de différentes substances sont tirées de la littérature [5,6] et sont réunies dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Enthalpie de dissolution de différentes substances en kcal/mole à 25 ° C

Soluté	Solvant					
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> [5]	CCl <sub>4</sub> [5]	CS <sub>2</sub> [5]	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> [6]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [5]	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> [5]
(a,a)	0,73	-0,04	0,40		0,17	0,84
(A,A)	0,54	-0,20	0,42	0,86	0,53	1,47
(E,E)	1,27	0,38	0,72	0,50	-0,07	0,84

Comme nous ne connaissons pas les enthalpies de vaporisation des deux composés (A,A), (E,E) nous supposons que en première approximation les enthalpies des substances sont égales [6], ce qui nous entraîne à écrire que

$$\delta(H_a)_g^S - \delta(H_e)_g^S = \delta(H_a)_1^S - \delta(H_e)_1^S \quad (8)$$

En utilisant les données du Tableau 1 et l'équation (7), nous avons calculé  $\delta(H_a)_g^S - \delta(H_e)_g^S$  dont les valeurs se trouvent dans le Tableau 2. Comme  $\Delta E_{\text{intra}} = \Delta H_{\text{intra}} = -1,30$  kcal/mole [7], nous pouvons facilement estimer les compositions en différentes configurations de la solution en utilisant la relation (4). Les résultats ainsi obtenus se trouvent réunis dans le Tableau 2.

L'examen des valeurs  $x_{e1}$ ,  $x_{a1}$  du Tableau 2 montre que l'équilibre dépend fortement du solvant. On peut diviser les solvants en deux groupes. Les trois premiers constituent les solvants "inertes" et les trois derniers les solvants "polaires". Pour le premier groupe on peut constater que l'équilibre est déplacé dans le sens 2. Par contre si nous considérons le second groupe de solvants, on peut remarquer que l'équilibre est déplacé dans le sens 1, la référence étant dans tous les cas la phase gazeuse.

Si nous comparons quelques unes de nos valeurs  $x_{e1}$ ,  $x_{a1}$  à celles obtenues par Bender [9], il apparaît un accord entre les deux résultats obtenus pour CCl<sub>4</sub> et un désaccord pour le benzène.

Le Tableau 2 fait apparaître que la fraction en forme diéquatoriale augmente avec la polarité du solvant. Posons  $K = x_e/x_a$ ,  $K$  étant considérée

TABLEAU 2

Valeurs de différents paramètres estimés

Paramètre	Solvant					
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
$\delta(H_a)_g^S - \delta(H_e)_g^S$	-0,73	-0,58	-0,30	0,36	0,60	0,63
$x_{a1}$	0,68	0,65 (0,68)	0,59	0,31	0,07 (0,53)	0,03
$x_{e1}$	0,32	0,35 (0,32)	0,41	0,69	0,93 (0,47)	0,97

TABLEAU 3

Enthalpies libres d'équilibre et enthalpies libres d'équilibre de transfert en kcal/mole à 25 ° C

Paramètre	Solvant					
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
$\Delta G_{a \rightleftharpoons e}^{\ominus}$	0,45	0,37	0,22	-0,48	-1,54	-2,07
$\delta(\Delta G_{a \rightarrow e}^{\ominus})_{S_0}^{S_1}$	0	-0,08 (-0,09)	-0,23 (-0,21)	-0,93	-1,99 (-0,10)	-2,52 (-1,09)

comme une constante d'équilibre [11]. Calculons l'enthalpie libre  $\Delta G^{\ominus} = -RT \log K$  et évaluons les enthalpies libres de transfert  $\delta(\Delta G_{a \rightarrow e}^{\ominus})_{S_0}^{S_1} = \Delta G_S - \Delta G_{S_0}^{\ominus}$ , le solvant de référence étant le cyclohexane. Les résultats ainsi obtenus se trouvent dans le Tableau 3.

Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues par Dumont [10]. Elles correspondent à la partie dipolaire de l'enthalpie libre d'interaction calculée par le modèle de champ de réaction. Pour les solvants CCl<sub>4</sub> et CS<sub>2</sub>, les valeurs ainsi calculées sont en accord avec nos résultats. En conséquence la préférence conformationnelle pour le dérivé équatorial peut s'expliquer en terme d'interaction dipôle-dipôle induit par le modèle de champ de Réaction. Par contre avec les solvants plus polaires, l'interaction dipôle-dipôle induit seul ne suffit pas pour justifier cette préférence conformationnelle.

Ainsi donc nous sommes amenés à suggérer qu'en plus des interactions dipôle-dipôle induits, il y a des interactions dipôle-quadrupôles pour le benzène et des interactions dipôle-dipôle pour les autres solvants utilisés. L'étude détaillée de cette question fera l'objet d'une prochaine publication.

Pour l'instant nous pouvons retenir que pour les dibromides diaxial et diéquatorial dont les moments dipolaires sont respectivement, 1,2 D et 3,3 D, il y a un effet de solvant sur  $\Delta G^{\ominus}$  pour l'équilibre (a,a)  $\rightleftharpoons$  (e,e).

Le modèle présenté permet donc pour la première fois d'étudier les effets de solvants sur  $\Delta G^{\ominus}$  à l'aide d'une équation qui permet d'accéder aux fractions molaires configurationnelles et ceci à partir des mesures de chaleurs de dissolution par microcalorimétrie.

Ce modèle peut être appliqué à l'étude d'autres dérivées du cyclohexane (cyclohexanol, monohalogeno-cyclohexanol per exemple...)

#### REMERCIEMENT

Nous remercions Monsieur Olatunji, Professeur à l'Université Nationale du Bénin avec qui nous avons eu des discussions au sujet de ce travail.

## NOTATIONS

- $\Delta H_{\text{Sub},a}^{\ominus}$  Enthalpie standard de sublimation  
 $\Delta \bar{H}_S$  Enthalpie de dissolution  
 $\Delta \bar{H}_{f,X}^S$  Enthalpie de formation d'une substance X dans le solvant S.  
 $\Delta H_{f,X}^g$  Enthalpie de formation d'une substance à l'état gazeux.  
 $\delta(H)_g^S$  Enthalpie de transfert de la phase gazeuse au solvant S.  
 $\delta(H_e)_g^S$  Enthalpie de transfert de la substance sous forme diéquatoriale de la phase gazeuse au solvant S.  
 $\delta(H)_l^S$  Enthalpie de transfert de l'état liquide pur au solvant

## REFERENCES

- 1 Kunio (K.), Kiyoshi (S.) and Shiro (M.) J. Amer Chem. Soc. 1954, 76, 1965.
- 2 Bastiansen (O.) and Hassel (O.), Tids-Kjemi, Bergvesen Met-1946, 8, 96.
- 3 Abraham (R.J.) and Brestschneider (L.) in Internal Rotation in Molecules, Ed. W. J. Orville-Thomas, Wiley, London 1974, 481
- 4 Dosen-Hicovic (L) and Allinger (N.L.), Tetrahedron 1978, 34, 3385.
- 5 Dumont (L.), Moura Ramos (J.J), Zimmerman D. and Reisse (J.), Tetrahedron Letters 1974, 355.
- 6 Abraham (M.H.), Xodo (L.E.), J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1982, 1503.
- 7 Abraham (R.J.), Siverns (T.M.), J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1972, 1587
- 8 Brown (H.S.), Barbaras (G.K.), Berneis (H.L.), Bonner (W.H.), Johannesen (R.B.), Grayson (M.), Le Roi Nelson (K.), J. Amer. Chem. 1953, 75, 1.
- 9 Bender (P.), Flowers (D.L.) and Goering (H.L.) J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 3463.
- 10 Dumont (L.), Thèse de Doctorat d'Etat, Université Libre de Bruxelles (1980).
- 11 Leffler (J.E.), Grunwald (E.), Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, New York, 1963.