

CONTRIBUTION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES EN PHASE VAPEUR ET EN SOLUTION À L'ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DE LA CHLORO-4 CYCLOHEXANONE.

A. LICHANOT, M. F. GRENIER-LOUSTALOT et M. LOUDET

Laboratoire de Chimie Organique Physique, I.U.R.S., B.P. 523, 64010 Pau-Université (France)

J. J. MOURA-RAMOS

Service de Chimie Organique E.P., Université Libre de Bruxelles, 50, Avenue F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique)

(Reçu le 1 février 1977)

ABSTRACT

The thermodynamic properties related to the conformational equilibrium of 4-chloro cyclohexanone have been determined by n.m.r. and i.r. with two unpolar solvents $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ and CS_2 . The predominance of a conformation is discussed by means of the enthalpic and entropic contributions of the isolated and solvated molecules: intramolecular interactions of the isolated molecules and a quadrupolar effect at the time of the solvation explain that result.

RÉSUMÉ

Les grandeurs thermodynamiques associées à l'équilibre conformationnel de la chloro-4 cyclohexanone ont été déterminées expérimentalement par spectroscopie de R.M.N. et I.R. dans deux solvants peu actifs $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ et CS_2 . La prédominance d'un des isomères est discutée en prenant en considération les contributions enthalpiques et entropiques des molécules isolées et solvatées: elle est expliquée par l'existence d'interactions intramoléculaires dans les molécules isolées et par effet quadrupolaire intervenant lors de la solvation.

INTRODUCTION

Parmi les études d'équilibre conformationnel d'halogénocyclohexanones conduisant aux enthalpies et enthalpies libres d'isomérisation, nous retiendrons plus particulièrement celle effectuée par Pétrissans¹ sur les chloro-2 et bromo-2 cyclohexanones pour sa discussion sur l'importance relative des énergies associées aux molécules isolées et solvatées. Malheureusement, l'absence de données précises limite la validité des résultats obtenus.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'équilibre conformationnel de

la chloro-4 cyclohexanone car les calculs de la structure électronique² et des modes normaux de vibration³ des isomères axial et équatorial de même que la connaissance des géométries précises de chloro cyclohexanones⁴ permettent d'accéder théoriquement aux enthalpie, entropie et enthalpie libre des molécules isolées.

De plus, l'étude expérimentale de l'équilibre d'isomérisation en solution doit nous permettre de mieux cerner le type d'effet intervenant lors de la solvation et ainsi de rendre compte de la prédominance d'un des isomères.

(A) ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

L'étude de la chloro-4 cyclohexanone en solution dans le tétrachloroéthylène et le sulfure de carbone a permis de mettre en évidence l'existence d'un équilibre conformationnel



où x_{ax} et x_{eq} représentent respectivement les fractions molaires en isomères axial et équatorial.

On considérera, par la suite, la solution comme diluée idéale puisqu'il a été déjà montré⁵ que les proportions d'isomères axial et équatorial dans des solvants inertes (CCl_4 , CS_2 , C_6H_{12}) sont indépendantes de la concentration dans l'intervalle 10^{-1} - $1,5 \text{ mol l}^{-1}$. Dans ces conditions, les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre sont des variations d'enthalpie standard ΔH^\ominus , d'entropie standard ΔS^\ominus et d'enthalpie libre standard ΔG^\ominus , avec:

$$\Delta H^\ominus = \Delta H^\ominus + \Delta H_{\text{solv}}^\infty \quad (2)$$

$$\Delta H^\ominus = \Delta h_{i,T}^\ominus(ax, g) - \Delta h_{i,T}^\ominus(eq, g) \quad (3)$$

et

$$\Delta H_{\text{solv}}^\infty = \Delta h_{ax}^M(\infty, s) - \Delta h_{eq}^M(\infty, s) \quad (4)$$

où $\Delta h_{i,T}^\ominus(ax, g)$ représente l'enthalpie standard de formation à la température T de l'isomère axial gazeux et $\Delta h_{ax}^M(\infty, s)$ son enthalpie de mélange à dilution infinie dans le solvant s .

On obtient de même:

$$\Delta S^\ominus = \Delta S^\ominus + \Delta S_{\text{solv}}^\infty \quad (5)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus + \Delta G_{\text{solv}}^\infty \quad (6)$$

on sait de plus que:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (7)$$

et que l'intégration de la loi de Van 't Hoff conduit à

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (8)$$

dans la mesure où ΔH^\ominus ne dépend pratiquement pas de T dans l'intervalle de température $T_1 - T_2$.

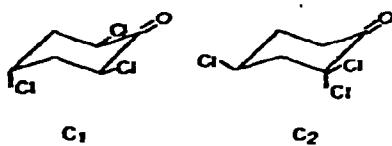
(B) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

(I) Détermination de K par résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de la chloro-4 cyclohexanone dans $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ et CS_2 ont été enregistrés tous les cinq degrés dans l'intervalle de température $-10, +95^\circ\text{C}^5$. A chaque température la constante d'équilibre K est calculée par la relation de Garbisch⁶

$$K = \frac{W - W_{ax}}{W_{eq} - W}$$

où W représente le paramètre de couplage lu sur le spectre du composé en interconversion aux différentes températures, W_{ax} et W_{eq} sont les paramètres de couplage spécifiques relevés sur les spectres des modèles bloqués de référence C_1 et C_2 aux mêmes températures.



Les résultats obtenus sont représentés dans le diagramme $\ln K = f(1/T)$ de la Fig. 1.

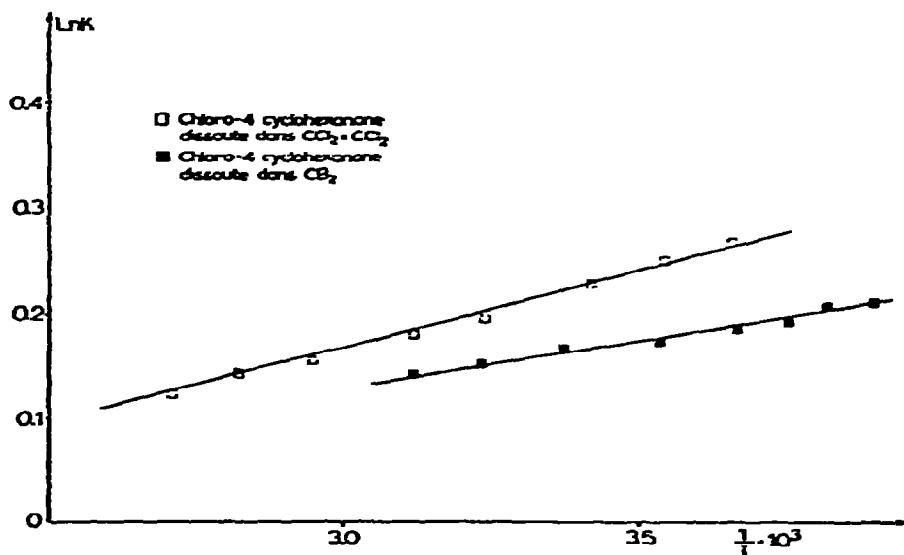


Fig. 1. Variation $\ln K = f(1/T \cdot 10^3)$.

(II) Détermination de K par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge

La constante K a été déterminée également par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge uniquement dans le cas d'une solution de $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ ⁵. Le pourcentage des deux isomères en équilibre a été déterminé à $+21$ et $+95^\circ\text{C}$ en utilisant la région des vibrations de "cisaillement" $\delta(\text{CH}_2)$ des groupements méthylènes ($1500-1400\text{cm}^{-1}$).

Deux méthodes ont été utilisées:

Première méthode. Le spectre de la chloro-4 cyclohexanone présente, dans la région 1500–1400 cm^{-1} , deux bandes d'absorption à 1463 et 1437 cm^{-1} respectivement caractéristiques des isomères équatorial et axial: la résolution graphique du massif d'absorption à 1463 cm^{-1} nous a permis d'effectuer des déterminations quantitatives, par application de la loi classique de Beer-Lambert:

$$d_{1463} = \varepsilon_{1463} \cdot C \cdot l$$

Nous avons postulé que le coefficient d'extinction molaire ε_{1463} peut être identifié au coefficient d'extinction molaire de la bande $\delta(\text{CH}_2)_p$ de plus haute fréquence de la trichloro-2,2,4 cyclohexanone (modèle équatorial bloqué) aux deux températures étudiées⁷.

Deuxième méthode. Les déterminations de K ont été effectuées sur la chloro-4 cyclohexanone tétraeutériée en $\alpha\alpha$ du groupement carbonyle selon la méthode développée par Reisse et al.⁸. Le spectre de ce composé présente un massif de trois bandes dont les densités optiques peuvent être mesurées sans difficultés. Les bandes à 1463 et 1435 cm^{-1} étant caractéristiques respectivement des formes équatoriale et axiale, on peut écrire:

$$\frac{d_{1435}}{d_{1463}} = \frac{\varepsilon_{ax}}{\varepsilon_{eq}} \times \frac{C_{ax}}{C_{eq}}$$

De plus, si on suppose que le rapport des coefficients d'extinction molaire $\varepsilon_{ax}/\varepsilon_{eq}$ ne dépend pas de la température (hypothèse vraisemblable puisque les deux bandes sont associées au même mode de vibration), on a:

$$\left(\frac{d_{1435}}{d_{1463}} \right)_{T_1} = \left(\frac{C_{ax}}{C_{eq}} \right)_{T_1} = \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}$$

$$\left(\frac{d_{1435}}{d_{1463}} \right)_{T_2} = \left(\frac{C_{ax}}{C_{eq}} \right)_{T_2}$$

Les valeurs obtenues par ces deux méthodes à 294 et 368 K sont reportées dans le Tableau 2: elles sont en excellent accord entre elles mais un peu plus élevées que celles déterminées par résonance magnétique nucléaire (Tableau 1).

TABLEAU 1
RÉSULTATS OBTENUS PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE

Solvant	T° (K)	K	x_{ax}	ΔG° (kcal mol ⁻¹)	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (cal K ⁻¹)
CCl ₂ = CCl ₂	273	1,80	0,64	-0,32 ± 0,02	-0,6 ± 0,1	-1,1 ± 0,1
	293	1,67	0,62	-0,30 ± 0,02		
	308	1,53	0,60	-0,26 ± 0,02		
	338	1,43	0,58	-0,20 ± 0,02		
	368	1,31	0,56			
CS ₂	273	1,53	0,60	-0,23 ± 0,02	-0,4 ± 0,1	-0,8 ± 0,1
	298	1,42	0,58	-0,21 ± 0,02		
	308	1,38	0,57	-0,20 ± 0,02		
	318	1,35	0,55	-0,19 ± 0,02		

TABLEAU 2.

RÉSULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

	Solvant	$T^{\circ}(K)$		x_{ax}	ΔG^{\ominus} (kcal mol ⁻¹)	ΔH^{\ominus} (kcal mol ⁻¹)	ΔS^{\ominus} (cal K ⁻¹)
1ère méthode	CCl ₂ = CCl ₂	294	2,23	0,69	-0,5 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	≈ 0
		368	1,8	0,64	-0,4 ± 0,1		
2ème méthode		294	2,3	0,69	-0,5 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	≈ 0
		368	1,8	0,64	-0,4 ± 0,1		

(III) Détermination de ΔH^{\ominus} , ΔG^{\ominus} et ΔS^{\ominus}

La Fig. 1 montre que dans l'intervalle -10°C , $+95^{\circ}\text{C}$, les courbes $\ln K = f(1/T)$ sont des droites dont les pentes représentent les valeurs $-\Delta H^{\ominus}/R$. Ce résultat indique en particulier que l'enthalpie standard d'isomérisation ΔH^{\ominus} ne dépend pas de la température dans l'intervalle de température exploré.

En spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge, où seulement deux températures ont été étudiées, la valeur ΔH^{\ominus} a été déterminée à l'aide de la relation (8) puisque les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire précisent que ΔH^{\ominus} est indépendant de T .

Les valeurs de ΔG^{\ominus} sont calculées pour chaque température à l'aide de la relation (7) tandis que les valeurs de ΔS^{\ominus} sont déduites de la relation:

$$\Delta S^{\ominus} = \frac{\Delta H^{\ominus} - \Delta G^{\ominus}}{T}$$

L'ensemble de ces déterminations est reporté dans les Tableaux 1 et 2.

On peut noter que ΔG^{\ominus} a été déterminé à 33°C dans d'autres solvants⁹ et que les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats de Stolow et Giants¹⁰.

(C) INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les grandeurs expérimentales précédemment déterminées ΔG^{\ominus} , ΔH^{\ominus} et ΔS^{\ominus} faisant intervenir deux termes ((équations (2), (5), (6)), l'un caractéristique de l'équilibre en phase gazeuse ΔG^{\ominus} , ΔH^{\ominus} et ΔS^{\ominus} , l'autre caractéristique de la solvation, nous nous proposons dans ce qui suit de comparer l'importance relative de ces deux termes et de discuter la stabilité préférentielle d'un des isomères.

(I) Calcul de l'équilibre en phase gazeuse à partir de la thermodynamique statistique

(a) Calcul de ΔH^{\ominus} . La thermodynamique statistique des systèmes parfaits permet de calculer¹¹ pour chaque espèce intervenant dans un équilibre chimique la quantité $[h_T^{\circ} - h_0^{\circ}]/T$

$$[h_T^{\circ} - h_0^{\circ}]/T = R \sum_i g_i \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \quad \text{avec} \quad x_i = \frac{hc}{kT} \nu_i^{\circ}$$

où ν_i représente le nombre d'onde associé à chaque vibration de la molécule et g la dégénérescence. Dans cette relation, les termes d'origine électroniques ont été négligés.

Le calcul des modes normaux de vibration des deux isomères de la chloro-4 cyclohexanone a été effectué par Grimaud³ dans l'hypothèse d'une transférabilité du champ de forces de la cyclohexanone auquel ont été adjointes les constantes de force concernant le groupe $C-\frac{H}{Cl}$.

A l'aide de ces résultats, il est possible de calculer à 298 K la quantité

$$\sum_i g_i \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}$$

pour chaque isomère (Tableau 3) et en tenant compte de ces valeurs, on a:

$$\Delta H_{T=298}^{\circ} = [h_{ax}^{\circ} - h_{eq}^{\circ}]_{T=298} = h_{o,ax}^{\circ} - h_{o,eq}^{\circ} - 0,03 \text{ kcal} \quad (9)$$

L'énergie de l'état fondamental de chaque isomère s'écrit en prenant comme référence les atomes isolés

$$h_o^{\circ} = h_{o,elec}^{\circ} + \frac{1}{2} hc \sum_i \nu_i$$

de sorte que

$$\Delta H_o^{\circ} = h_{o,ax}^{\circ} - h_{o,eq}^{\circ} = (h_{o,ax}^{\circ} - h_{o,eq}^{\circ})_{elec} + \frac{1}{2} hc \left[\sum_i \nu_{i,ax} - \sum_i \nu_{i,eq} \right] \quad (10)$$

où la quantité

$$\frac{1}{2} hc \left[\sum_i \nu_{i,ax} - \sum_i \nu_{i,eq} \right] = 0,06 \text{ kcal}$$

est évaluée à partir des fréquences de vibration. La quantité $(h_{o,ax}^{\circ} - h_{o,eq}^{\circ})_{elec} = -0,75$ kcal de l'équation (10) a été calculée par Loudet et al.² par la méthode semi empirique C.N.D.O./2 de la Chimie Théorique en tenant compte des orbitales d de l'atome de chlore selon la paramétrisation proposée par Guimon et al.^{1,2} et après minimisation complète des données géométriques*.

Dans ces conditions, on obtient (équation 10)

$$\Delta H_o^{\circ} = -0,69 \text{ kcal}$$

et (équation 9)

$$\Delta H_{T=298}^{\circ} = -0,72 \text{ kcal}$$

* Les géométries de la chloro-4 cyclohexanone utilisées pour les calculs des quantités $\frac{1}{2} hc (\sum_i \nu_{i,ax} - \sum_i \nu_{i,eq})$ et $(h_{o,ax}^{\circ} - h_{o,eq}^{\circ})_{elec}$ sont différentes mais néanmoins très voisines. Il est très probable que l'utilisation de la géométrie minimisée par la méthode C.N.D.O./2 pour le calcul de la quantité $\frac{1}{2} hc (\sum_i \nu_{i,ax} - \sum_i \nu_{i,eq})$ modifierait peu la valeur 0,06 kcal qui, de toutes façons est très faible devant la valeur $(h_{o,ax}^{\circ} - h_{o,eq}^{\circ})_{elec} = -0,75$ kcal.

(b) *Calcul de ΔS° .* Parallèlement au calcul des termes $|h_T^\circ - h_0^\circ|/T$, il est possible de calculer l'entropie standard s_T° de chaque isomère. En supposant comme précédemment que les termes d'origine électronique sont négligeables devant les termes de vibration et de rotation, on a :

$$s_T^\circ = R \sum_i g_i \left| -\ln(1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right| + \ln \frac{T^{3/2} (I_X I_Y I_Z)^{1/2}}{\sigma} + \text{cte}$$

où $I_X I_Y I_Z$ représentent les moments d'inertie principaux et σ le nombre de symétrie de la molécule (identique pour les deux conformères).

A l'aide des modes normaux de vibration, on calcule la quantité

$$\sum_i g_i \left| -\ln(1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right|$$

pour chaque isomère (Tableau 3) d'où on en déduit :

$$\Delta S_{T=298}^\circ = [s_{ax}^\circ - s_{eq}^\circ]_{T=298} = R \left\{ 0,180 + \frac{1}{2} \ln \frac{(I_X I_Y I_Z)_{ax}}{(I_X I_Y I_Z)_{eq}} \right\} \quad (11)$$

Pour le calcul des moments d'inertie principaux nous avons adopté la géométrie utilisée par Grimaud pour le calcul des modes normaux de vibration : c'est la géométrie de la cyclohexanone déterminée par Ohnishi et Kozima¹³ par spectrophotométrie de microonde. La distance C-Cl est égale à 1,76 Å.

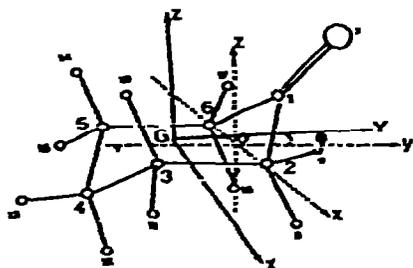


Fig. 2. La géométrie de la cyclohexanone*.

Les caractéristiques structurales de chaque isomère sont rassemblées dans le Tableau 3.

* L'axe Oy se trouve dans le plan $C_2C_3C_5C_6$; il est construit comme l'indique la figure 2 à partir du milieu des segments C_3C_5 et C_2C_6 . L'axe Ox est perpendiculaire au plan de symétrie $C_4C_1O_7$.

TABLEAU 3

FONCTIONS STATISTIQUES ET GRANDEURS STRUCTURALES DE CHAQUE ISOMÈRE

Fonction grandeur	Isomère axial	Isomère equatorial
$\sum_i g_i \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}$	5,082	5,132
$\sum_i g_i \left\{ -\ln(1 - e^{-x_i}) \div \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right\}$	8,982	8,802
$G(x; y; z)$	(0,000; -0,5813; -0,4901)	(0,0000; 1,2700; -0,1490)
θ	38°20'	22°30'
I_x (g Å ²)	376,8	517,5
I_y (g Å ²)	179,3	121,4
I_z (g Å ²)	403,7	602,3

On obtient ainsi

$$\frac{1}{2} \ln \frac{(I_x I_y I_z)_{ax}}{(I_x I_y I_z)_{eq}} = -0,164$$

valeur qui, reportée dans l'équation (11), conduit à :

$$\Delta S^0 = 0,03 \text{ cal.}$$

(c) Calcul de ΔG^0 : discussion. A l'aide des valeurs de ΔH^0 et de ΔS^0 précédemment déterminées, on a $\Delta G^0 = -0,73 \text{ kcal.}$

La constante d'équilibre et la proportion d'isomères à 298 K en phase gazeuse qui en découlent sont :

$$K = 3,446; \quad x_{ax} = 0,77$$

On peut ainsi constater qu'en phase gazeuse, contrairement au résultat expérimental obtenu en solution (voir Tableau 1), le terme entropique $(T \Delta S^0)_{298}$ est très faible et $\Delta G^0 \approx \Delta H^0_{298}$. D'autre part, l'isomère axial est plus abondant en phase gazeuse (77%) qu'en solution (65%).

La prépondérance de l'isomère axial en phase gazeuse peut être expliquée d'après le modèle électrostatique sur la base d'interactions (Tableau 4)

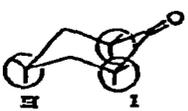
- type I \rightarrow III dont les interactions syn-diaxiales $Cl_{12}^{(\delta^-)} \nearrow H_{16}^{(\delta^+)}$
 $\searrow H_8^{(\delta^+)}$

représente la plus grande part *

- type I \rightarrow IV (dipôle-dipôle)

* L'existence de ces interactions intramoléculaires syn-diaxiales attractives a déjà été invoquée par Abraham et al.¹⁴ et par Grenier-Loustalot et al.⁷ pour expliquer la prédominance de l'isomère axial.

TABLEAU 4

	Interaction entre les atomes i, j^a	W_{ij} (kcal mol ⁻¹) isomère axial	W_{ij} (kcal mol ⁻¹) isomère équatorial	$(W_{ij})_{ax} -$ $(W_{ij})_{eq}^b$
Interaction type I → IV 	1-4	3,77	3,86	
	1-12	-4,23	0,03	
	1-13	-0,10	-3,55	-0,379
	7-4	-3,08	-3,12	kcal mol ⁻¹
	7-12	3,66	-0,02	
	7-13	0,09	3,29	
Interaction type I → III 	2-4	-0,31	-0,30	
	2-12	0,35	-0,00	
	2-13	0,01	0,26	-0,1739 × 2
	8-4	0,43	0,29	= -0,3478
	8-12	-0,63	0,00	kcal mol ⁻¹
	8-13	-0,01	-0,27	
	9-4	0,11	0,12	
	9-12	-0,12	0,00	
	9-13	-0,00	-0,13	

^a La numérotation des atomes est donnée dans la Fig. 2.

^b Les autres interactions entre atomes non liés n'ont pas été reportées dans ce tableau car elles sont faibles puisqu'elles sont toutes inférieures à 0,09 kcal mol⁻¹.

Dans ce modèle électrostatique l'énergie d'interaction W_{ij} entre deux atomes i, j distants de r_{ij} et porteurs des charges e_i, e_j est calculée par

$$W_{ij} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = 331,52 \times \frac{e_i e_j}{r_{ij}}$$

où les charges e_i, e_j (e^-) et les distances r_{ij} (Å) ont été calculées par Loudet et al.²

Les calculs précédents permettent de donner une première explication de la prédominance de l'isomère axial en phase gazeuse. Toutefois, les interactions intramoléculaires sont souvent complexes; elles ne peuvent pas être toujours décrites par de simples fonctions potentiel de Coulomb** et exigent pour être étudiées de façon approfondie la mise en œuvre de méthodes plus rigoureuses¹⁵.

Dans le but de mieux préciser l'origine des préférences conformationnelles, une étude effectuée par les méthodes quantiques de la Chimie est actuellement en cours au laboratoire.

** Ainsi, le modèle électrostatique ne permet pas d'expliquer dans l'équilibre conformationnel du chlorocyclohexane, la prédominance de l'isomère équatorial obtenue par calcul CNDO/2 alors qu'il montre que les interactions type I → III favorisent le chlorocyclohexane axial comme dans le cas de la chloro-4 cyclohexanone.

(II) Effet de la solvation sur l'équilibre: discussion

La contribution de la solvation aux valeurs des grandeurs thermodynamiques d'isomérisation est évaluée à partir des relations (4), (5) et (6) grâce aux valeurs expérimentales ΔH^\ominus , ΔS^\ominus et ΔG^\ominus (Tableau 1) et aux valeurs calculées ΔH^\ominus , ΔS^\ominus et ΔG^\ominus .

Le Tableau 5 résume les résultats obtenus.

TABLEAU 5

Composé	$\Delta H_{\text{solv.}}^\infty$ (kcal)	$\Delta S_{\text{solv.}}^\infty$ (cal)	$\Delta G_{\text{solv.}}^\infty$ (kcal)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$ dans $\text{CCl}_2 - \text{CCl}_2$	$\div 0,12$	-1,1	$\div 0,44$
dans CS_2	$\div 0,32$	-0,8	$\div 0,52$

La stabilisation préférentielle d'un isomère dans un solvant donné sera discutée en comparant les grandeurs de mélange relatives à chaque isomère et déduites de la relation (4) (ou des relations analogues pour $\Delta S_{\text{solv.}}^\infty$ et $\Delta G_{\text{solv.}}^\infty$) et des valeurs numériques du Tableau 5. H , S et G étant des fonctions d'état, un processus physique tel que le mélange peut être décomposé arbitrairement en plusieurs étapes successives conduisant le système de son état initial à son état final. Ainsi, quand un soluté gazeux est dissous dans un solvant, la grandeur thermodynamique de mélange à dilution infinie peut donc être décomposée^{16, 17} en un terme de formation de cavité dans le solvant et un terme d'interaction soluté-solvant. Par exemple:

$$\Delta h^M(\infty, s) = \Delta h^{\text{cav}}(\infty, s) + \Delta h^{\text{int}}(\infty, s) \quad (12)$$

En reportant cette expression dans l'équation (4) cette dernière s'écrit en première approximation:

$$\Delta H_{\text{solv.}} = \Delta h_{\text{ax}}^{\text{int}}(\infty, s) - \Delta h_{\text{eq}}^{\text{int}}(\infty, s) \quad (13)$$

En effet, l'enthalpie de cavité Δh^{cav} associée à la formation de la cavité dans le solvant s pour recevoir la molécule de soluté est proportionnelle au volume de soluté ou à sa surface selon la méthode choisie pour l'évaluer^{18, 19}; dans ces conditions, la différence $\Delta h_{\text{ax}}^{\text{cav}}(\infty, s) - \Delta h_{\text{eq}}^{\text{cav}}(\infty, s)$ est très faible car le volume moléculaire et donc aussi la surface moléculaire des deux isomères est quasiment identique (la longueur $\text{C}-\text{Cl}_{\text{ax}}$ étant à peine supérieure à la longueur $\text{C}-\text{Cl}_{\text{eq}}$)⁴.

Compte tenu des valeurs positives de $\Delta H_{\text{solv.}}^\infty$ (Tableau 5), la relation (13) montre que:

$$\Delta h_{\text{eq}}^{\text{int}}(\infty, s) < \Delta h_{\text{ax}}^{\text{int}}(\infty, s)$$

le processus de solvation dans les solvants étudiés ici stabilise donc davantage l'isomère équatorial que l'isomère axial.

Ce résultat se confirme en analysant de la même façon le terme entropique $[-T \Delta S_{\text{soliv}}^{\infty}]$. En effet, compte tenu des valeurs négatives de $\Delta S_{\text{soliv}}^{\infty}$ (Tableau 5), et en négligeant la différence

$$-T[\Delta S_{\text{ax}}^{\text{ca}}(\infty, s) - \Delta S_{\text{eq}}^{\text{ca}}(\infty, s)]^*$$

on obtient:

$$\Delta S_{\text{ax}}^{\text{int}}(\infty, s) < \Delta S_{\text{eq}}^{\text{int}}(\infty, s)$$

inégalité qui traduit également la meilleure stabilisation de l'isomère équatorial.

La prépondérance de l'isomère axial (65%) déterminée en solution par spectroscopie de R.M.N. ou I.R. résulte donc d'une part de la différence de contribution enthalpique des deux isomères à l'état isolé qui implique une proportion de 77% d'isomère axial et d'autre part, de la différence des contributions enthalpique et entropique associées au processus de solvation stabilisant davantage l'isomère équatorial.

Etude théorique de la solvation. L'enthalpie libre d'interaction d'une molécule de soluté possédant un moment dipolaire μ et un moment quadrupolaire q avec son environnement de solvant peut être évaluée^{14, 20} par l'expression:

$$\Delta g^{\text{M}}(\infty, s) = -N \frac{1}{a^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3} \mu^2 - N \frac{1}{a^5} \frac{\epsilon - 1}{3\epsilon + 2} q^2 \quad (14)$$

Cette expression qui découle de la théorie du champ de réaction correspond aux énergies d'interactions du dipôle

$$\left(-N \frac{1}{a^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3} \mu^2 \right)$$

et du quadrupole

$$\left(-N \frac{1}{a^5} \frac{\epsilon - 1}{3\epsilon + 2} q^2 \right)$$

avec l'environnement.

N : nombre d'Avogadro, a : rayon moléculaire du soluté défini par

$$V = \frac{M}{d} = N \frac{4\pi}{3} a^3$$

(M masse molaire = 132,6 g, d : densité = 1,16 g cm⁻³) ϵ : constante diélectrique du solvant, n_D : indice de réfraction du soluté = 1,4841 supposé identique pour les deux isomères.

* On sait que $\Delta g^{\text{ca}} = \gamma S$ (à une constante multiplicative près). γ : tension superficielle, S : surface moléculaire = $4\pi a^2$ pour une cavité sphérique avec a rayon moléculaire. Or $\Delta S^{\text{ca}} = \partial \Delta g^{\text{ca}} / \partial T = 4\pi a^2 \gamma (1/\gamma) d\gamma/dT \div \frac{2}{3} a$ où $\alpha = 1/V (\partial V/\partial T)_P$ coefficient d'expansion du solvant. On constate donc que ΔS^{ca} tout comme ΔH^{ca} et ΔG^{ca} est proportionnelle à la surface de la cavité: le coefficient $\gamma(1/\gamma) d\gamma/dT \div \frac{2}{3} a$ étant une constante pour un solvant donné.

En tenant compte de l'expression (14), on a:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{solv}}^{\infty} &= \Delta g_{\text{ax}}^{\text{M}}(\infty, s) - \Delta g_{\text{eq}}^{\text{M}}(\infty, s) = -N \frac{1}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3} (\mu_{\text{ax}}^2 - \mu_{\text{eq}}^2) \\ &- N \frac{1}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{3\varepsilon + 2} (q_{\text{ax}}^2 - q_{\text{eq}}^2) \end{aligned} \quad (15)$$

A l'aide de géométries précises des dérivés chlorés de la tertio-butyl-4 cyclohexanone obtenues par diffraction de rayons X, Lectard²¹ a calculé par la méthode d'addition vectorielle $\mu_{\text{ax}} = 2,51$ D et $\mu_{\text{eq}} = 2,19$ D.

L'intensité des moments quadrupolaires

$$q_{\text{ax}}^2 = 5,45 \cdot 10^{-50} \text{ e.s.u.}^2 \text{ cm}^4$$

$$q_{\text{eq}}^2 = 10,94 \cdot 10^{-50} \text{ e.s.u.}^2 \text{ cm}^4$$

a été obtenue²² à l'aide de la relation:

$$q^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (2 q_{ij}^2 - q_{ii} q_{jj}) \quad (16)$$

Les tenseurs des moments quadrupolaires sont pour l'isomère axial

$$\begin{vmatrix} 5,77 \cdot 10^{-26} & -4,26 \cdot 10^{-26} & -4,26 \cdot 10^{-26} \\ -4,26 \cdot 10^{-26} & 4,98 \cdot 10^{-26} & -3,63 \cdot 10^{-26} \\ -4,26 \cdot 10^{-26} & -3,63 \cdot 10^{-26} & -10,75 \cdot 10^{-26} \end{vmatrix}$$

et pour l'isomère équatorial

$$\begin{vmatrix} 8,02 \cdot 10^{-26} & -6,56 \cdot 10^{-26} & -6,56 \cdot 10^{-26} \\ -6,56 \cdot 10^{-26} & 7,04 \cdot 10^{-26} & -4,12 \cdot 10^{-26} \\ -6,56 \cdot 10^{-26} & -4,12 \cdot 10^{-26} & -15,06 \cdot 10^{-26} \end{vmatrix}$$

où chaque composante $q_{\alpha\beta}$ (e.s.u. cm²)²³ est donnée par:

$$q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3 r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (17)$$

$$\alpha = (x, y, z)$$

$$\beta = (x, y, z)$$

la sommation \sum_i étant étendue à tous les atomes i porteurs de charges e_i et distants de r_i du centre de gravité de la molécule.

Le report de ces valeurs dans l'expression (15) conduit à

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\infty} = +0,54 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ lorsque le solvant est CCl}_2 = \text{CCl}_2 \quad (\varepsilon = 2,30)$$

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\infty} = +0,78 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ lorsque le solvant est CS}_2 \quad (\varepsilon = 2,64)$$

Ces valeurs ainsi calculées montrent que le processus de solvation de la chloro-4 cyclohexanone stabilise davantage l'isomère équatorial. Ce résultat est en accord avec les valeurs expérimentales rapportées dans le Tableau 5 et également avec celles de Loustalot et al.⁹ et de Stolow et al.¹⁰ déterminées pour des solvants plus polaires tels que l'acétone et l'acétonitrile.

Il faut remarquer que l'effet quadrupolaire est déterminant pour expliquer la stabilisation préférentielle de l'isomère équatorial lors de la dissolution de la chloro-4 cyclohexanone. En effet, d'après l'équation (15), l'effet dipolaire auquel correspond l'expression et les valeurs

$$- N \frac{1}{a^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} \frac{n_D^2 + 2}{3} (\mu_{ax}^2 - \mu_{eq}^2) = \begin{cases} - 0,13 \text{ kcal mol}^{-1} (\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2) \\ - 0,15 \text{ kcal mol}^{-1} (\text{CS}_2) \end{cases}$$

a pour conséquence au contraire de stabiliser préférentiellement l'isomère axial.

Nous ne discuterons pas dans le cadre de ce travail les variations de $\Delta G_{\text{solv}}^{\infty}$ en fonction de ϵ en termes d'effet de solvant car les solvants utilisés dans cette étude sont essentiellement apolaires et de constante diélectrique trop voisine.

CONCLUSION

L'équilibre conformationnel de la chloro-4 cyclohexanone a été étudié dans deux solvants apolaires ($\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ et CS_2) par spectroscopie de R.M.N. et I.R. Les fonctions enthalpiques et entropiques contribuent toutes deux à la valeur de la constante d'équilibre qui montre la prépondérance de l'isomère axial (65%). Ce résultat s'explique à partir de deux effets compétitifs.

D'une part, en phase vapeur, l'équilibre étudié par la thermodynamique statistique montre que la constante d'équilibre, uniquement déterminée par une contribution enthalpique conduit à une proportion d'isomère axial de 77%. Calculées dans le cas du modèle électrostatique, les interactions intramoléculaires attractives syn-diaxiales chlore-hydrogènes et dipôle-dipôle sont dans une grande mesure à l'origine de cette prépondérance.

D'autre part, le processus de solvation stabilise par effet quadrupolaire préférentiellement l'isomère équatorial.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement Monsieur le Professeur F. Metras et Monsieur le Professeur J. Reisse pour les fructueuses discussions qu'ils leur ont accordées tout au long de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Pétrissans, *Thèse d'Etat*, Bordeaux, 1968.
- 2 M. Loudet, communication privée.
- 3 C. Grimaud, *Thèse de Spécialité*, Pau, 1972.
- 4 J. Gaultier, C. Hauw, A. Lectard, F. Metras et J. Pétrissans, *J. Mol. Struct.*, 18 (1973) 403.
- 5 M. F. Grenier-Loustalot, *Thèse d'Etat*, Pau, 1974, AO CNRS 10690.
- 6 E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1963) 1780.
- 7 M. F. Grenier-Loustalot, F. Metras et J. Pétrissans, *J. Mol. Struct.*, 24 (1975) 261.
- 8 J. Reisse, J. P. Bervelt, C. Cuvelier, R. Ottinger et P. Peters, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2563.

- 9 M. F. Loustalot, M. Loudet, S. Gromb, F. Metras et J. Pétrissans, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4195.
- 10 R. D. Stolow et T. W. Giants, *Chem. Commun.*, (1971) 528.
- 11 J. Reisse, *Quantitative conformational analysis*, in G. Chiurdoglu (Ed.), *Conformational Analysis*, Academic Press, London, 1971.
- 12 C. Guirion, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struct.*, 16 (1973) 271.
- 13 Y. Ohnishi et K. Kozima, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, 41 (1968) 1323.
- 14 R. J. Abraham et Z. L. Rosetti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1973) 582.
- 15 J. E. Eilers et A. Liberles, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4183.
- 16 B. Siskind et I. Kasarnowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 214 (1933) 385.
- 17 O. Sinanoglu, *Molecular Associations in Biology*, Academic Press, New York, 1968, p. 427.
- 18 J. J. Moura-Ramos, M. L. Stien et J. Reisse, *Chem. Phys. Lett.*, 42 (1976) 373.
- 19 J. J. Moura-Ramos, M. Lemmers, R. Ottinger, M. L. Stien et J. Reisse, *J. Chem. Res., (S)* (1977) 56.
- 20 R. J. Abraham et J. M. Siverns, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, (1972) 1587.
- 21 A. Lectard, *Thèse d'Etat*, Pau, 1976, AO CNRS 12614.
- 22 C. F. J. Bottcher, *Theory of Electric polarization*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 1, 1973.
- 23 A. D. Buckingham, in H. Eyring, D. Henderson et W. Jost (Eds.), *Physical Chemistry*, IV, Academic Press, New York, 1970, Ch. 8, p. 349.