

ANALYSE CONFORMATIONNELLE PAR RESONANCE NUCLEAIRE MAGNETIQUE

I. DIFFERENCE D'ENTHALPIE ET D'ENTHALPIE LIBRE
ENTRE CONFORMERES DU CYCLOHEXANOL.

J.Reisse, J.C.Celotti, D.Zimmermann et G.Chiurdoglu

Service de Chimie Organique (Fac.Sc.Appl.) et
Laboratoire de Chimie Alicyclique (Fac.Sc.),
Université Libre de Bruxelles.

(Received 18 June 1964)

Les grandeurs thermodynamiques régissant l'équilibre conformationnel du cyclohexanol ont été déterminées à l'aide de la méthode d'Eliel ($K = N_e/N_a = \delta_a - \delta/\delta - \delta_e$)¹ à ⁶, à laquelle nous avons apporté deux modifications.

Tout d'abord, il a été fait appel à des dérivés tétradeutérés, en α , α' du substituant (cyclohexanol-D₄, trans- et cis-4-t-butylcyclohexanol-D₄), dérivés déjà utilisés précédemment

¹ E.L. Eliel, Chem.& Ind. 18, 568 (1959)

² E.L. Eliel, J.Chem.Educ. 37, 126 (1960)

³ E.L. Eliel & M.H. Gianni, Tetrah.Letters 3, 97 (1962)

⁴ E.L. Eliel & L.A. Pilato, Tetrah.Letters 3, 103 (1962)

⁵ E.L. Eliel, E.W. Della et T.H. Williams, Tetrah.Letters 13, 831 (1963)

⁶ E.L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, (McGraw Hill, New-York, 1962), p.234

par Lewin et Winstein⁷. Ce procédé permet d'accroître, de manière sensible, la précision dans le pointage des fréquences. En effet, le pic caractéristique de l'hydrogène tertiaire, fixé au pied du groupe hydroxyle, voit sa demi-largeur nettement diminuée si l'on compare dérivés non-deutérés et deutérés (Tableau I).

D'autre part, la détermination de K à partir de δ , δ_e et δ_a a été effectuée dans un large domaine de température. La variation de K avec la température permet, en effet, l'évaluation de ΔH par application de la loi de van't Hoff.

Tableau I.

Demi-largeur (en c/sec) des pics de résonance
du proton au pied de l'hydroxyle

Dérivé examiné	non deutéré	deutéré
cyclohexanol (H)	18	5
cis-4-t-butylcyclohexanol (H_e)	8	1,8
trans-4-t-butylcyclohexanol (H_a)	21	5

Les différences $\delta_a - \delta$ et $\delta - \delta_e$ sont déterminées, directement, au départ d'un même spectre, caractéristique d'un mélange du cyclohexanol et des dérivés cis- et trans-4-t-butylés. A chaque température, de 25 à 35 tracés successifs sont effectués. Les valeurs moyennes, ainsi obtenues, admettent une erreur statistique moyenne faible : 0,04 unité sur K

⁷ A.H. Lewin et S. Winstein, J.Am.Chem.Soc. 84, 2464 (1962)

et \pm 10 cal/mole sur ΔF . L'erreur statistique sur la pente de la droite de van't Hoff et partant, sur ΔH , est, elle aussi, faible. Elle est, à titre d'exemple, de \pm 30 cal/mole dans le cas de la solution dans l'isooctane.

Tableau II.

Constante conformatiⁿnelle du cyclohexanol-D₄

(à 60 Mc/sec, déplacements chimiques en c/sec

par rapport au T.M.S.)

Solvant	T°C	δ	δ_a	δ_e	K	$-\Delta F$ cal/mole
CCl ₄ , ce travail ³	36°	209,2 ^a	234,9 ^a	202,5 ^a	3,84	825
CCl ₄ , ⁷	ord.	211,0	236,0	202,0	2,8	600
CCl ₄ ,	ord.	209,5	234,5	202,0	3,34	780
2-D-2-propanol ⁹	ord.	213,0	239,0	207,0		880
pyridine	36°	223,8	248,3	217,5	3,90	835
tertiobutanol	36°	209,4	236,0	204,6	5,54	1050
isooctane	36°	211,7 ^a	237,1 ^a	205,3 ^a	3,97	840
bromobenzène	36°	213,8 ^b	239,4 ^b	208,4 ^b	4,96	975

^a Glissements chimiques indépendants de la concentration de 0,3 à 1,7 mole/litre (concentration maximum)

^b Glissements chimiques dépendants de la concentration, mais d'une manière similaire pour les trois pics; valeurs données pour 1,4 mole/litre

Le tableau II rassemble quelques valeurs de δ , δ_a , δ_e , K et ΔF , telles qu'elles ont été déterminées au cours de ce travail. Ces valeurs se trouvent comparées à celles fournies par la littérature. L'examen de ce tableau laisse

apparaître une légère différence entre nos résultats et ceux obtenus par Eliel et Gianni³. Par contre, l'accord est excellent avec les résultats décrits par Lewin et Winstein⁷.

Tableau III.

Équilibre conformationnel du cyclohexanol-D₄
à différentes températures

Solvant	T °C	K	-ΔF cal/mole	-ΔH cal/mole	-ΔS cal/degree
isooctane	34,0	4,09	859	1240±30 ^a	1,213±0,09 ^a
	36,5	4,05	856		
	61,0	3,62	853		
	79,5	3,15	805		
	99,5	2,90	788		
	100,0	2,85	776		
bromobenzène	53,0	4,29	944	1323±20 ^a	1,18 ±0,05 ^a
	64,0	4,06	939		
	79,5	3,63	903		
	105,0	3,18	870		
	140,0	2,78	840		
	140,5	2,85	860		
3,5-diméthyl- hexane-3-ol	36,5	4,50	925	1219±14 ^a	0,97 ±0,05 ^a
	64,0	3,76	888		
	95,5	3,30	875		
	129,0	2,84	830		

^a calculé par la méthode des moindres carrés sur un ordinateur
I.B.M. 1620

L'examen du tableau III, concernant les déterminations de ΔF , de ΔH et de ΔS , tout comme celui du tableau II, semble confirmer une variation de l'équilibre conformationnel avec le solvant².

Les valeurs de ΔF et ΔH trouvées sont en très net désaccord avec celles fournies par la spectroscopie infra-rouge^{8 à 11}. La différence entre les valeurs de ΔH et ΔF (tableau III) laisse apparaître l'existence d'un terme entropique de l'ordre de 1 e.u. ($S_a > S_e$), observation, elle aussi, opposée aux résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge⁸.

Les valeurs déterminées au cours de ce travail concernent évidemment des solutés associés. D'autre part, les résultats ici rassemblés, ne sont pas directement comparables avec ceux obtenus dans d'autres solvants et dans des domaines de concentration différents.

Nous avons cherché à confirmer la valeur trouvée pour ΔF_{OH} par l'examen des cis- et trans-4-méthyl- et -4-cyclohexylcyclohexanols-D₄ (tableau IV).

⁸ G. Chiurdoglu et W. Masschelein, Bull.Soc.Chim.Belg. 69, 154 (1960)

⁹ G. Chiurdoglu, L. Kleiner, W. Masschelein et J. Reisse, Bull.Soc.Chim.Belg. 69, 143 (1960)

¹⁰ G. Chiurdoglu et W. Masschelein, Bull.Soc.Chim.Belg. 70, 29 (1961)

¹¹ R.A. Pickering et C.C. Price, J.Am.Chem.Soc. 80, 4931 (1958)

Tableau IV.

Equilibre des 4-alkylcyclohexanols à 32°C

dans le tétrachlorure de carbone

Dérivé examiné	δ_{cis}	δ_{trans}	K_{cis}	$-\Delta F_{\text{cis}}$ cal/mole
4-méthylcyclohexanol-D ₄	228,7	203,1	4,2	875
4-cyclohexylcyclohexanol-D ₄	231,6	202,6	8,8	1320
4-t-butylcyclohexanol-D ₄	234,9	202,5		

Un procédé semblable avait déjà été utilisé par Lewin et Winstein, notamment en ce qui concerne les dérivés 4-méthylés⁷. En adoptant l'hypothèse de l'additivité des enthalpies libres^{2,5} et en prenant $\Delta F_{\text{OH}} = -825 \text{ cal/mole}$, nous obtenons :

$$\Delta F_{\text{méthyle}} : -1.700 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta F_{\text{cyclohexyle}} : -2.150 \text{ cal/mole}.$$

Les résultats, rapportés dans cette note préliminaire, ainsi que leur discussion, feront l'objet d'une publication détaillée.

x x x x
x