

ANALYSE CONFORMATIONNELLE PAR RESONANCE NUCLEAIRE MAGNETIQUE—III^a DETERMINATION SIMULTANEE DES DIFFERENCES D'ENTHALPIE LIBRE ET D'ENTHALPIE ENTRE CONFORMERES DES ACETOXY-, TOSYLOXY- ET METHYLCYCLOHEXANES

J. C. CELOTTI,* J. REISSE et G. CHIURDOGLU
Service de Chimie Organique E.P. et Laboratoire de Chimie Alicyclique (Fac. Sc.)
Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium

(Received 11 November 1965; in revised form 27 January 1966)

Abstract—Thermodynamic data on acetyl, tosyl and methyl substituents attached on a cyclohexane ring have been obtained by NMR spectroscopy, using a modification of Eliel's method. Enthalpies and entropies have been determined using a van't Hoff plot of log K versus 1/T.

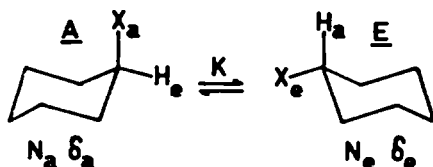
The entropies have been found non-negligible and depending, in sign and magnitude on the nature of the substituent. Moreover, influence of solvation or association on the values of ΔH and ΔS has been observed. Discussion of the reliability of the method used shows that values found for the conformational free enthalpy, enthalpy and entropy terms are experimentally significant.

Résumé—Les grandeurs thermodynamiques conformationnelles des groupements acétoxy, tosyloxy et méthyle ont été déterminées par RMN à température variable, en utilisant une méthode d'Eliel modifiée.

La précision et l'exactitude de la méthode utilisée sont discutées. A la lumière de cette discussion, les valeurs de ΔF , ΔH et ΔS obtenues apparaissent comme significatives.

INTRODUCTION

SOIT un équilibre conformationnel:



Les grandeurs thermodynamiques régissant cet équilibre^{2,3} sont, respectivement, K, ΔF , ΔH et ΔS , grandeurs liées entre elles par les relations classiques:

$$K = \frac{N_e}{N_a} \quad (1)$$

avec $N_e + N_a = 1$

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

* Articles précédents dans la même série, cf. Réf. 1.

* Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

¹ J. Reisse, J. C. Celotti, D. Zimmermann et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters* 2145 (1964).
J. Reisse, J. C. Celotti et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Letters* 397 (1965).

² E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*. MacGraw-Hill, N.Y. (1962).

³ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*. Wiley, N.Y. (1965).

Lorsque la durée du phénomène physique, qui est à la base de la méthode expérimentale d'analyse, est longue par rapport à la durée de vie des conformères, la propriété, P , du système en interconversion peut s'exprimer par:

$$P = N_e P_e + N_a P_a \quad (4)$$

où P_a et P_e correspondent, respectivement, aux propriétés du système dans les deux conditions limites, $N_e = 0$ et $N_a = 0$. La relation (4) appliquée à la mesure des déplacements chimiques prend l'une des formes équivalentes,

$$\delta = N_e \delta_e + N_a \delta_a \quad (5)$$

ou,

$$K = \frac{\delta_a - \delta}{\delta - \delta_e} \quad (6)$$

La méthode d'analyse conformationnelle basée sur l'application des relations (5 et 6) est appelée méthode d'Elie^{4,5}.

La méthode d'Elie, telle qu'elle vient d'être décrite, a été appliquée à l'analyse conformationnelle de nombreux dérivés cyclohexaniques.⁴⁻¹⁹ Toute méthode expérimentale susceptible de donner K à différentes températures peut fournir ΔH et ΔS . Néanmoins, en analyse conformationnelle de systèmes cyclohexaniques, il n'existe qu'un nombre restreint de déterminations expérimentales de ΔS .^{15,20-24} La plupart des auteurs assimilent ΔH et ΔF , sans justifier cette hypothèse. D'un point de vue théorique, rien ne semble, a priori, motiver une valeur nulle du terme entropique, même lorsque le substituant fixé sur le noyau hexacarboné est monoatomique.²⁵ L'assimilation systématique des termes ΔF et ΔH peut être source d'interprétations ambiguës, ainsi qu'en témoigne la comparaison de deux travaux publiés en 1962 et concernant l'analyse conformationnelle du groupe carbonitrile.^{9,22}

⁴ E. L. Elie, *Chem. & Ind.* 568 (1959).

⁵ E. L. Elie, *J. Chem. Educ.* 37, 126 (1960).

⁶ E. L. Elie et M. H. Gianni, *Tetrahedron Letters* 97 (1962).

⁷ E. L. Elie et B. P. Thill, *Chem. & Ind.* 88 (1963).

⁸ E. L. Elie, E. W. Della et T. H. Williams, *Tetrahedron Letters* 831 (1963).

⁹ N. L. Allinger et W. Szkrybalo, *J. Org. Chem.* 27, 4601 (1962).

¹⁰ L. W. Reeves et K. O. Strømme, *Canad. J. Chem.* 38, 1241 (1960).

¹¹ L. W. Reeves et K. O. Strømme, *Trans. Farad. Soc.* 57, 390 (1961).

¹² E. A. Allan, E. Premuzic et L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.* 41, 204 (1963).

¹³ H. Feltkamp et N. C. Franklin, *Liebigs Ann.* 683, 55 (1965); H. Feltkamp, N. C. Franklin, K. D. Thomas et W. Brügel, *Ibid.* 683, 64 (1965).

¹⁴ E. W. Garbisch, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1780 (1964).

¹⁵ F. A. Bovey, E. W. Anderson, F. P. Hood et R. L. Kornegay, *J. Chem. Phys.* 40, 3099 (1964).

¹⁶ A. J. Berlin et F. R. Jensen, *Chem. & Ind.* 998 (1960).

¹⁷ A. H. Lewin et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2464 (1962).

¹⁸ O. L. Chapman et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1256 (1964).

¹⁹ R. J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3089, 4379 (1964).

²⁰ J. J. Uebel et J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4618 (1964).

²¹ N. L. Allinger et S. E. Hu, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 370 (1962).

²² B. Rickborn et F. R. Jensen, *J. Org. Chem.* 27, 4607 (1962).

²³ M. E. Pedinoff, *J. Chem. Phys.* 36, 777 (1962).

²⁴ E. W. Garbisch et D. B. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3228 (1963).

²⁵ J. C. Celotti et J. Reisse, travaux à publier.

L'utilisation de la méthode d'ElieI à différentes températures (1) constitue, selon nous, un moyen précis de détermination simultanée de ΔF , ΔH et ΔS , par application de la relation de van't Hoff. L'objet du présent travail consiste en une discussion approfondie de cette méthode expérimentale que nous appellerons méthode d'ElieI modifiée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des dérivés deutérés

Deutération des cétones La deutération de la cyclohexanone et de ses dérivés 4-alkylés (4-*t*-butyl-, 4-méthyl- et 4-cyclohexyl-*) a été réalisée suivant le procédé classique²⁶ par chauffage de la cétone avec de l'eau lourde au reflux de celle-ci et en présence de carbonate de sodium anhydre (2 ml de D₂O et 0.1 g de Na₂CO₃ pour un gramme de cétone). Cinq à sept échanges d'une durée de 24 à 36 h chacun suffisent pour obtenir une cétone deutérée à plus de 98 % (analyse RMN). Dans le cas de la 4-*t*-butylcyclohexanone, un peu d'éther éthylique est ajouté à la solution pour remédier aux inconvénients dus à la sublimation de la cétone dans le réfrigérant.

Réduction des cétones. Le 2,2,6,6-tétradeutéro-cyclohexanol est obtenu par réduction de la 2,2,6,6-tétradeutéro-cyclohexanone à l'hydruure de lithium-aluminium. La réduction des 4-alkylcyclohexanones deutérées a été réalisée en employant un mélange d'hydruure de lithium-aluminium et de chlorure d'aluminium (0.3 mole de LAH et 1 mole de AlCl₃ pour une mole de cétone), ce en vue d'obtenir une proportion suffisante de l'alcool *cis*.^{27,28} Le mélange des alcools isomères *cis* et *trans*, ainsi obtenus, comprend 20 à 25 % de l'isomère *cis* pour les *cis*- et *trans*-2,2,6,6-tétradeutéro-4-*t*-butylcyclohexanols et 25 à 30 % de l'isomère *cis* dans le cas des *cis*- et *trans*-2,2,6,6-tétradeutéro-4-méthyl- et -4-cyclohexylcyclohexanols (proportions déterminés par RMN et par chromatographie en phase gazeuse).

2,2,6,6-tétradeutéroacétoxy-cyclohexane, *cis*- et *trans*-2,2,6,6-tétradeutéro-4-*t*-butyl- et 4-méthyl-acétoxy-cyclohexanes. L'acétylation des alcools correspondants est effectuée par l'anhydride acétique en solution pyridinique.²⁹ La pureté des acétates ainsi obtenus est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse (colonne: 1.5 m; carbowax 20 M 5 % sur chromosorb W; température 90°). Ainsi qu'il était prévisible, la proportion de l'acétate *cis* est d'environ 25 % dans les dérivés 4-*t*-butylés et de 30 % dans les dérivés 4-méthylés (RMN et C.G.). Les déplacements chimiques de l'hydrogène en position 1, au pied de l'acétoxy, sont réunis dans le tableau I et comparés à ceux de la littérature. Les groupements acétoxy axiaux et équatoriaux absorbent à des champs différents:³⁰ respectivement à 119 et à 116.5 c/s dans les *cis*- et *trans*-4-butylacétoxy-cyclohexanes. Contrairement aux signaux des protons cycliques, le pic de résonance de l'acétoxy équatorial est déplacé vers les champs élevés par rapport au pic de résonance de l'acétoxy axial.†

2,2,6,6-tétradeutérotosyloxy-cyclohexane et *cis*- et *trans*-2,2,6,6-tétradeutéro-4-*t*-butyltosyloxy-cyclohexanes. La tosylation des alcools correspondants a été réalisée en solution pyridinique par le chlorure de paratoluènesulfonyl.³¹ Dans le cas des dérivés 4-*t*-butylés, le pourcentage en isomère *cis* est affecté par la purification du mélange réactionnel par recristallisation dans le mélange éther de pétrole (30–60°)-acétate d'éthyle; le mélange des isomères utilisés dans cette étude comprend

* La valeur de ΔF pour le *cis*-4-cyclohexylcyclohexanol a été mentionnée précédemment.¹

† L'attribution par Premuzic et Reeves³⁰ des pics de résonance de l'acétoxy dans les *cis*- et *trans*-4-méthylacétoxy-cyclohexanes doit être revue. Ces auteurs disent: "It is noted that the axial acetoxyl and C-1 hydrogen resonances are shifted to the high field from the equatorial signals." et ce, en opposition avec ce qui est indiqué dans leur tableau de fréquences,³⁰ où ces auteurs donnent pour le dérivé *cis*-(H-1 équatorial, acétoxy axial) $\delta_{H-1} = 293.05$ c/s, $\delta_{\text{acétoxy}} = 116.4$ c/s et pour le dérivé *trans*-(H-1 axial, acétoxy équatorial) $\delta_{H-1} = 273.55$ c/s et $\delta_{\text{acétoxy}} = 114.3$ c/s.

²⁶ E. Premuzic et L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.* **40**, 1870 (1962).

²⁷ E. L. ElieI et M. N. Rerick, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1367 (1960).

²⁸ M. G. Combe et H. B. Henbest, *Tetrahedron Letters* 404 (1961).

²⁹ E. L. ElieI et C. A. Lukach, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5986 (1957).

³⁰ E. Premuzic et L. W. Reeves, *J. Chem. Soc.* 4817 (1964).

³¹ E. L. ElieI et R. S. Ro, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5995 (1957).

environ 14% de l'isomère *cis*. Les déplacements chimiques de l'hydrogène fixé au pied du groupe tosyloxy sont rassemblés dans le Tableau I.

TABLEAU I. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE L'HYDROGÈNE EN POSITION 1^a

Composé	solvant	T	δ	δ_a	δ_e	$\delta_a - \delta_e$	référence
Acétoxy cyclohexane	CCl ₄	36°	278.8				ce travail ^b 6
	CCl ₄	25°	275				
	CS ₂	25°	274				12 ^b
		-96°		287.5	269	19.5	
4-t-Butylacétoxy cyclohexane	CCl ₄	36°		294.9	270.5	24.4	ce travail ^b 6
	CCl ₄	25°		299	268	31	
4-Méthylacétoxy cyclohexane	CCl ₄	35°		292.5	272.7	19.8	ce travail ^b 30 ^b
	CCl ₄	25°		293.05	273.55	19.5	
Tosyloxy cyclohexane	CCl ₄	36°	266.5				ce travail ^b 6
	CCl ₄	25°	251				
4-t-Butyltosyloxy cyclohexane	CCl ₄	36°		280.7	256.4	24.3	ce travail ^b 6
	CCl ₄	25°		273	243	30	

^a exprimé en c/s (60 Mc), et compté positivement à partir du TMS.

^b composé tétradeutéié.

Relevé des spectres RMN

Les spectres RMN ont été relevés sur appareil Varian A 60 (60 Mc/s) muni du dispositif V 6057 permettant les mesures à température variable entre -60 et +200°.

Les spectres à température ordinaire (environ 35°) sont enregistrés de manière conventionnelle en prenant le tétraméthylsilane (solution 2% dans les solvants considérés) comme référence interne. La concentration des solutions est approximativement de 1 à 2 moles/l. La calibration de la table de l'appareil est réalisée en se référant à une solution mixte de tétraméthylsilane (0 cps) et de chloroforme (436 c/s). L'exactitude de la mesure des déplacements chimiques est d'environ ± 1 c/s, alors que la reproductibilité atteint ± 0.5 à ± 0.2 c/s. La mesure de la température de l'échantillon a été effectuée conformément aux instructions du constructeur de l'appareil, par détermination de la distance entre le signal OH et le signal CH du diéthylène glycol ou du méthanol, suivant le cas. L'exactitude en température est de $\pm 2^\circ$.

Mesures des constantes conformationnelles

Les spectres destinés à la détermination de K sont relevés sur des solutions contenant simultanément le dérivé du 2,2,6,6-tétradeutérocyclohexane substitué en position 1 (δ) et le mélange des dérivés des *cis*- et *trans*-2,2,6,6-tétradeutéro-4-t-butylcyclohexanes substitués en 1 (δ_a et δ_e). La concentration totale de ces solutions est comprise entre 2 et 4 moles/l. On mesure ainsi directement les différences $\delta_a - \delta$ et $\delta - \delta_e$ sur un même spectre. A partir de celles-ci, on calcule K (équation 6). Les conditions expérimentales sont les suivantes: sweep width, 250 c/s et sweep time, 500 sec. A chaque température, 20 à 35 tracés successifs sont effectués. Les paramètres de la droite de van't Hoff (ΔH et ΔS) sont calculés par la méthode des moindres carrés.* Les erreurs indiquées dans les tableaux sont les erreurs statistiques pour des limites de confiance de 95%. Les valeurs de ΔF , ΔH et ΔS , ainsi déterminées pour les groupes acétoxy et tosyloxy sont réunis dans les Tableaux 2 et 3. Les valeurs de $\delta_a - \delta$, $\delta - \delta_e$ et $\delta_a - \delta_e$, ainsi que la grandeur $[\Delta(\delta_a - \delta_e)/\Delta T]$ sont mentionnées dans les Tableaux 4 et 5.

* Nous remercions le Laboratoire de Calcul de l'Université Libre de Bruxelles pour avoir effectué ces calculs sur ordinateur I.B.M. 1620.

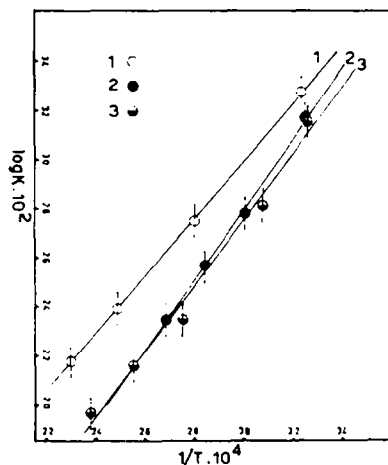


FIG. 1. Acétoxcyclohexane-2,2,6,6-d₄, droites de van't Hoff; solvants, 1, *o*-dichlorobenzène, 2, isooctane, 3, trichloroéthanol.

TABLEAU 2. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES RÉGISSANT L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DU 2,2,6,6-TÉTRADEUTÉROACÉTOXYCYCLOHEXANE (GROUPEMENT ACÉTOXYLE)

Solvant	T	K	ΔF cal/mole	ΔF^{*a} cal/mole ^a	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré
Isooctane	35°	2.075	-447	-441	-629 ± 22	-0.61 ± 0.06
	59.5°	1.898	-424			
	79°	1.807	-414			
	100°	1.717	-401			
3,5-Diméthylhexan-3-ol	36.5°	2.105	-458	-459	-641 ± 10	-0.59 ± 0.03
	64°	1.937	-443			
	94.5°	1.784	-423			
	129°	1.658	-404			
Trichloroéthanol	34°	2.070	-444	-431	-601 ± 18	-0.55 ± 0.05
	52°	1.909	-417			
	91°	1.718	-391			
	120°	1.647	-389			
	148°	1.574	-379			
Acide propionique	34°	2.172	-459	-461	-578 ± 15	-0.38 ± 0.02
	58.5°	1.995	-454			
	92°	1.818	-434			
	135°	1.688	-425			
<i>o</i> -Dichlorobenzène	36.5°	2.127	-464	-463	-540 ± 6	-0.25 ± 0.02
	84°	1.886	-450			
	129°	1.735	-440			
	163°	1.652	-435			
Bromobenzène	36.5°	2.315	-516	-518	-586 ± 15	-0.22 ± 0.04
	36.5°	2.357	-527			
	81°	2.045	-503			
	99.5°	1.981	-505			
Tétrachlorure de carbone	142°	1.831	-498			
	37°	1.940	-407			

^a ΔF^{*a} , calculé à partir des valeurs de ΔH et de ΔS .

TABLEAU 3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES RÉGISSANT L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DU 2,2,6,6-TÉTRADEUTÉROTOSYLOXYCYCLOHEXANE (GROUPEMENT TOSYLOXYLE)

Solvant	T	K	ΔF cal/mole	ΔF^{*0} cal/mole ^a	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré
Pyridine	-31°	2.012	-336	-406	-82 ± 10	+1.05 ± 0.04
	-11.5°	1.993	-358			
	12.5°	1.957	-381			
	35°	1.923	-400			
	54.5°	1.932	-429			
	72°	1.914	-445			
o-Dichlorobenzène	36.5°	1.672	-316	-317	-23 ± 7	+0.95 ± 0.02
	64°	1.667	-362			
	94°	1.657	-404			
Isooctane	60°	1.520	-277	-256	+10 ± 20	+0.86 ± 0.07
	80.5°	1.520	-294			
	101°	1.522	-312			
Bromobenzène	36.5°	1.840	-375	-378	-208 ± 13	+0.55 ± 0.04
	70°	1.793	-398			
	101°	1.730	-408			
3,5-Diméthylhexan-3-ol	35°	1.515	-255	-261	-119 ± 15	+0.46 ± 0.05
	36.5°	1.528	-261			
	64°	1.518	-279			
	94°	1.482	-286			
Tétrachlorure de carbone	36°	1.405	-209			

^a ΔF^{*0} , calculé à partir des valeurs de ΔH et de ΔS .

Dans le cas des dérivés *cis*-hydroxy-, chloro- et acétoxy-4-méthylcyclohexane-d₄, la détermination de ΔF et ΔH a été effectuée de manière partiellement différente. En effet, les composés 4-méthylés utilisés sont des mélanges d'isomères *cis* et *trans* (δ_{cis} et δ_{trans}). Lors du mélange des isomères *cis* et *trans* 4-méthylés et 4-t-butylés, la résonance de l'hydrogène tertiaire axial dans l'isomère méthylé *trans* (δ_{trans}) vient se superposer approximativement à la résonance de l'hydrogène tertiaire axial de l'isomère t-butylé *trans* (δ_e). Dès lors, dans ce cas, les mesures ont été effectuées:

—soit, comme précédemment, sur une solution comprenant le mélange des quatre isomères *cis*- et *trans*-4-méthyl et 4-t-butyl; on obtient ainsi les différences ($\delta_a - \delta_{cis}$) et ($\delta_a - (\delta_e, \delta_{trans})$) (méthode 1).
 —soit, successivement, sur deux solutions comprenant l'une les composés 4-méthylés, l'autre les composés 4-t-butylés, le pic de référence commun aux deux séries de mesure et permettant leur comparaison étant, alors, le signal du paradibromobenzène (1%, poids/volume); les différences obtenues sont ($\delta_a - \delta_{cis}$) ($\delta_{cis} - \delta_e$) et ($\delta_{cis} - \delta_{trans}$) (méthode 2).
 —soit, successivement, sur deux solutions composées, respectivement, des dérivés 4-t-butylés ($\delta_a - \delta_e$) et du mélange des dérivés 4-méthylés et 4-t-butylés ($(\delta_a - \delta_{cis})$, ($\delta_{cis} - (\delta_e, \delta_{trans})$)); on peut, dès lors, calculer les différences ($\delta_a - \delta_{cis}$) et ($\delta_{cis} - \delta_e$), le pic de référence étant, dans ce cas, l'absorption du proton équatorial 1 du dérivé *cis*-4-t-butylé (δ_a) (méthode 3).

Le Tableau 6 rassemble les valeurs de ΔF , ΔH et ΔS correspondant à l'équilibre des dérivés *cis*-4-méthylés, tandis que le Tableau 7 donne les ΔF , ΔH et ΔS du groupement méthyle en appliquant l'hypothèse d'additivité des grandeurs thermodynamiques⁵ ($\Delta F_{me} = \Delta F_{cis} + \Delta F_x$). Dans le Tableau 8, nous avons indiqué les valeurs de $\delta_a - \delta_{cis}$ et $\delta_{cis} - \delta_e$ à chaque température pour les divers composés.

TABLEAU 4. POSITIONS RELATIVES DES PICS δ , δ_a ET δ_e DANS LES ACÉTOXYCYCLOHEXANES

Solvant	T	$\delta_a - \delta$ c/s	$\delta - \delta_e$ c/s	$\delta_a - \delta_e$ c/s	$\Delta(\delta_a - \delta_e)/\Delta T^a$ c/s/degré
Tétrachlorure de carbone	37°	16.10	8.30	24.40	
Isooctane	35°	15.63	7.55	23.18	$-0.85 \cdot 10^{-3}$
	59.5°	14.85	7.82	22.67	
	79°	14.59	8.07	22.66	
	100°	14.30	8.32	22.62	
3,5-Diméthylhexan-3-ol	36.5°	15.34	7.29	22.63	$-0.03 \cdot 10^{-3}$
	64°	14.91	7.70	22.61	
	94.5°	14.48	8.12	22.61	
	129°	14.10	8.50	22.60	
Trichloroéthanol	34°	15.68	7.58	23.26	$-0.28 \cdot 10^{-3}$
	52°	15.24	7.98	23.22	
	91°	14.55	8.47	23.02	
	120°	14.26	8.67	22.93	
	148°	14.03	8.91	22.94	
Acide propionique	34°	15.40	7.25	22.65	$-0.24 \cdot 10^{-3}$
	58.5°	15.01	7.52	22.53	
	92°	14.51	7.98	22.49	
	135°	14.07	8.34	22.41	
o-Dichlorobenzène	36.5°	16.04	7.54	23.58	$-0.55 \cdot 10^{-3}$
	84°	15.17	8.04	23.21	
	129°	14.62	8.42	23.04	
	163°	14.25	8.64	22.89	
Bromobenzène	36.5°	15.81	6.82	22.63	$-0.07 \cdot 10^{-3}$
	36.5°	15.80	6.70	22.50	
	81°	15.15	7.40	22.55	
	99.5°	15.06	7.60	22.66	
	142°	14.59	7.97	22.56	

^a calculé entre les valeurs extrêmes de température

ANALYSE DE LA METHODE EXPERIMENTALE

La méthode d'Elie!, tout comme la méthode d'Elie! modifiée, exigent la détermination de δ_a , δ_e et δ . De manière stricte, δ_a et δ_e ne peuvent être obtenus que d'une seule façon: en augmentant la durée de vie des conformères de telle sorte que cette durée de vie puisse être considérée comme infiniment grande vis-à-vis de la durée de transition RMN. Toutefois, les valeurs de δ_a et δ_e , ainsi mesurées à basse température^{10-12,15,16,26,32} ne peuvent, en toute rigueur, être comparés à δ qui, lui, est mesuré à une température supérieure à la température de coalescence. En effet, les données bibliographiques et les résultats partiels obtenus dans ce travail indiquent clairement qu'il existe un effet intrinsèque de la température sur les déplacements chimiques. L'emploi de dérivés conformationnellement homogènes, tels les dérivés

³¹ W. C. Neikam et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **38**, 445 (1963).

cis et *trans* 4-t-butylés correspondant au système mobile, fournit $\delta_a^{cis-t-but.}$ et $\delta_e^{trans-t-but.}$. Ces deux grandeurs peuvent être déterminées à la même température que celle choisie pour la détermination de δ . Néanmoins, une hypothèse fondamentale conditionne

TABLEAU 5. POSITIONS RELATIVES DES PICS δ , δ_a ET δ_e DANS LES TOSYLOXYCYCLOHEXANES

Solvant	T	$\delta_a - \delta$ c/s	$\delta - \delta_e$ c/s	$\delta_a - \delta_e$ c/s	$\Delta(\delta_a - \delta_e)/\Delta T^a$ c/s/degré
Tétrachlorure de carbone	36°	14.20	10.10	24.30	
Pyridine	-31°	11.65	5.79	17.44	+3 10 ⁻³
	-11.5°	12.03	6.03	18.06	
	12.5°	12.49	6.38	18.87	
	35°	12.86	6.69	19.00	
	54.5°	13.28	6.88	19.55	
o-Dichlorobenzène	72°	13.49	7.04	20.53	+0.54 10 ⁻³
	36.5°	13.66	8.17	21.83	
	84°	13.78	8.26	22.04	
	129.5°	13.92	8.40	22.32	
Isooctane	60°	13.04	8.58	21.62	+0.49 10 ⁻³
	80.5°	13.06	8.59	21.65	
	101°	13.17	8.65	21.82	
Bromobenzène	36.5°	13.62	7.40	21.02	+0.73 10 ⁻³
	70°	13.64	7.60	21.24	
	101°	13.62	7.87	21.49	
3,5-Diméthylhexan-3-ol	35°	13.02	8.59	21.61	+0.65 10 ⁻³
	36.5°	13.04	8.53	21.57	
	64°	13.18	8.67	21.85	
	94°	13.11	8.85	21.96	

^a calculé entre les valeurs extrêmes de température.

cette manière de procéder. Elle s'exprime simplement par les deux égalités $\delta_a^{cis-t-but.} = \delta_a$ et $\delta_e^{trans-t-but.} = \delta_e$, pour une même température et un même solvant.* L'absence d'influence du groupement 4-alkyle sur la résonance du proton 1 paraît communément admise,^{5,6,17} mais il est non moins certain qu'il n'en est plus de même lorsque le groupe alkyle occupe la position 2 ou la position 3.^{5,33,34}

Il est évident que lorsque la préférence conformationnelle du groupe fixé en 1 n'est pas nettement moins marquée que celle du groupe t-butyle, le dérivé *cis* peut apparaître, comme non conformationnellement homogène, et-ou comme déformé. En particulier, certains auteurs ont invoqué la participation de formes bateau-croisé au niveau de dérivés *cis*-1,4-disubstitués par des groupements volumineux.^{24,35,36} Dans le cas des dérivés, objets de cette étude (ce travail et 1), il est quasi certain que l'homogénéité conformationnelle, ainsi que la structure chaise du cycle hexacarboné, sont conservées et ce, dans tout le domaine de température étudié. Nous avons, d'ailleurs, observé une constance parfaite de l'allure du signal H-1 vis-à-vis de la

* Dans ce travail, nous utiliserons toujours δ_a pour $\delta_a^{cis-t-but.}$ et δ_e pour $\delta_e^{trans-t-but.}$.

³³ E. L. Eliel, M. H. Gianni, T. H. Williams et J. B. Stothers, *Tetrahedron Letters* 741 (1962).

³⁴ N. S. Bhacca et D. H. Williams, *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry* p. 183. Holden Day (1964).

³⁵ H. Booth et G. C. Gidley, *Tetrahedron Letters* 1449 (1964).

³⁶ R. D. Stolow et M. M. Bonnaventura, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3636 (1963).

R. D. Stolow, P. M. McDonagh et M. M. Bonnaventura, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2165 (1964).

TABLEAU 6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES RÉGISSANT L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DES *cis* 2,2,6,6-TÉTRADEUTÉRO-4-MÉTHYLCYCLOHEXANOL, -CHLOROCYCLOHEXANE ET ACÉTOXYCYCLOHEXANE

Dérivé Solvant	T	K	ΔF cal/mole	ΔF^{**} cal/mole ^a	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré
<i>4-Méthylcyclohexanol</i>						
Isooctane ^b	32°	4.053	-848	-852	-521 ± 20	+1.07 ± 0.06
	58°	3.808	-879			
	78°	3.585	-891			
	103°	3.456	-927			
<i>cis</i> -Décalane ^b	35°	3.970	-845	-847	-489 ± 12	+1.16 ± 0.03
	73°	3.638	-888			
	115.5°	3.387	-943			
	163.5°	3.232	-1019			
<i>cis</i> -Décalane ^c	34.5°	3.806	-817	-818	-268 ± 27	+1.78 ± 0.07
	77.5°	3.496	-872			
	107.5°	3.593	-967			
	125.5°	3.425	-975			
	162°	3.338	-1042			
	176°	3.293	-1063			
<i>cis</i> -Décalane ^d	34.5°	3.646	-790	-789	-356 ± 88	+1.40 ± 0.23
	77.5°	3.303	-833			
	107.5°	3.341	-912			
	125.5°	3.195	-920			
	162°	3.037	-960			
	176°	3.018	-986			
<i>cis</i> -Décalane ^e	35°	4.056	-857	-856	-382 ± 13	+1.54 ± 0.03
	73°	3.747	-910			
	115.5°	3.511	-970			
	163.5°	3.381	-1057			
Tétrachlorure de carbone ^f	32°	4.230	-875			
<i>4-Méthylchlorocyclohexane</i>						
<i>cis</i> -Décalane ^e	34°	8.368	-1296	-1286	-1278 ± 35	+0.026 ± 0.09
	63°	6.713	-1271			
	99.5°	5.634	-1280			
	137°	4.973	-1307			
	170°	4.273	-1279			
<i>cis</i> -Décalane ^e	34.5°	8.531	-1310	-1309	-1279 ± 12	+0.096 ± 0.03
	67°	6.985	-1313			
	101°	5.798	-1306			
	135.5°	5.032	-1312			
	177°	4.447	-1334			
Tétrachlorure de carbone ^f	35°	9.590	-1384			
<i>4-Méthylacétoxy cyclohexane</i>						
Tétrachlorure de carbone ^f	36°	8.760	-1330			

^a ΔF^{**} , calculé à partir des valeurs de ΔH et de ΔS .^b méthode 1, $K = \delta_a - \delta_{ata}/\delta_{ata} - (\delta_e, \delta_{trans})$.^c méthode 2, $K = \delta_a - \delta_{ata}/\delta_{ata} - \delta_o$.^d méthode 2, $K = \delta_a - \delta_{ata}/\delta_{ata} - \delta_{trans}$.^e méthode 3, $K = \delta_a - \delta_{ata}/\delta_{ata} - \delta_o$.^f identique à (c), mais référence, TMS

température (35° et 165°, solvant *cis*-décàlane) dans les spectres des *cis*- et *trans*-4-*t*-butyl-cyclohexanols, -acétoxycyclohexanes, -chlorocyclohexanes non deutérés. Cette observation rejoint celle de Müller et Tosch,³⁷ en ce qui concerne les *cis*- et *trans*-4-*t*-butylméthylcyclohexanes, et est en opposition avec les résultats concernant le *cis*-4-*t*-butylphénylcyclohexane²⁴ et d'autres dérivés.³⁵

TABLEAU 7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES RÉGISSANT L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DU GROUPEMENT MÉTHYLE

Calculés à partir des valeurs rapportées dans le Tableau 6, en appliquant l'hypothèse d'additivité des grandeurs thermodynamiques (ΔF , ΔH et ΔS).

Les valeurs thermodynamiques prises pour les différents groupements substituants sont :

—hydroxyle	dans isooctane	$\Delta F^{360} = -866$ cal/mole
		$\Delta H = -1240 \pm 30$ cal/mole
		$\Delta S = -1.21 \pm 0.09$ cal/mole. degré
	dans <i>cis</i> -décàlane	$\Delta F^{360} = -879$ cal/mole
		$\Delta H = -1239 \pm 30$ cal/mole
		$\Delta S = -1.16 \pm 0.06$ cal/mole. degré
—chlore	dans tétrachlorure de carbone	$\Delta F^{340} = -825$ cal/mole
	dans <i>cis</i> -décàlane	$\Delta F^{360} = -415$ cal/mole
		$\Delta H = -330 \pm 9$ cal/mole
	dans tétrachlorure de carbone	$\Delta S = +0.27 \pm 0.03$ cal/mole. degré
		$\Delta F^{360} = -389$ cal/mole
		$\Delta F^{370} = -407$ cal/mole

Dérivé Solvant	ΔF^{360} cal/mole ^a	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré
<i>4-Méthylcyclohexanol</i>			
Isooctane ^b	-1718	-1761 \pm 50	-0.14 \pm 0.15
<i>cis</i> -Décàlane ^b	-1726	-1728 \pm 42	0 \pm 0.09
<i>cis</i> -Décàlane ^c	-1697	-1507 \pm 57	+0.62 \pm 0.13
<i>cis</i> -Décàlane ^d	-1668	-1595 \pm 118	+0.24 \pm 0.29
<i>cis</i> -Décàlane ^e	-1735	-1621 \pm 43	+0.38 \pm 0.09
Tétrachlorure de carbone ^f	-1700		
<i>4-Méthylchlorocyclohexane</i>			
<i>cis</i> -Décàlane ^g	-1701	-1608 \pm 44	+0.30 \pm 0.12
<i>cis</i> -Décàlane ^h	-1724	-1609 \pm 21	+0.37 \pm 0.06
Tétrachlorure de carbone ⁱ	-1773		
<i>4-Méthylacétoxycyclohexane</i>			
Tétrachlorure de carbone ^j	-1737		

^{a-f} identiques au Tableau 6.

La précision, ainsi que l'exactitude, obtenues dans le pointage de δ_a , δ_e et δ dépendent de l'allure de ces signaux. Les multiplet caractéristique de H-1, proton cyclique tertiaire, peut être considéré, selon le cas, comme un système A_2B_2C , A_2B_2M ou A_2B_2X . En ce qui concerne les systèmes A_2B_2C et A_2B_2M , le multiplet est non

³⁷ N. Müller et W. C. Tosch, *J. Chem. Phys.* 37, 1167 (1962).

TABLEAU 8. POSITIONS RELATIVES DES PICS δ_{cis} , δ_a ET δ_e DANS LES DÉRIVÉS *cis*-4-MÉTHYLCYCLOHEXYLÉS

Dérivé Solvant	T	$\delta_a - \delta_{cis}$ c/s	$\delta_{cis} - \delta_e$ c/s	$\delta_a - \delta_e$ c/s	$\Delta(\delta_a - \delta_e)/\Delta T$ c/s/deg ^a
<i>4-Méthylcyclohexanol</i>					
Isooctane ^b	32°	6.12	24.88	31	-1.62 10 ⁻³
	103°	6.70	23.15	29.85	
<i>cis</i> -Décalane ^b	35°	6.17	24.48	30.65	-1.27 10 ⁻³
	163.5°	6.86	22.16	29.02	
<i>cis</i> -Décalane ^c	34.5°	6.54	24.89	31.43	-0.79 10 ⁻³
	77.5°	6.90	24.13	31.03	
	107.5°	6.68	23.95	30.63	
	125.5°	6.91	23.63	30.54	
	162°	6.98	23.26	30.24	
	176°	7.05	23.26	30.31	
<i>cis</i> -Décalane ^d	34.5°	6.54	23.84	30.38	-1.44 10 ⁻³
	176°	7.05	21.29	28.34	
<i>cis</i> -Décalane ^e	35°	6.17	25.04	31.21	-0.82 10 ⁻³
	73°	6.48	24.28	30.76	
	115.5°	6.73	23.70	30.43	
	163.5°	6.86	23.29	30.15	
Tétrachlorure de carbone ^f	32°	6.20	26.20	32.40	
<i>4-Méthylchlorocyclohexane</i>					
<i>cis</i> -Décalane ^c	34°	4.36	36.51	40.87	-0.62 10 ⁻³
	63°	5.31	35.52	40.83	
	99.5°	6.10	34.35	40.55	
	137°	6.76	33.62	40.38	
	170°	7.59	32.44	40.03	
<i>cis</i> -Décalane ^e	34.5°	4.26	36.31	40.57	-0.66 10 ⁻³
	67°	5.07	35.39	40.46	
	101°	5.93	34.41	40.34	
	135.5°	6.64	33.39	40.03	
	177°	7.27	32.35	39.62	
Tétrachlorure de carbone ^f	35°	3.90	37.40	41.30	
<i>4-Méthylacétocyclohexane</i>					
Tétrachlorure de carbone ^f	36°	2.50	21.90	24.40	

^a calculé à partir des valeurs extrêmes de température.^b méthode 1, $\delta_a - \delta_{cis}$ et $\delta_{cis} - (\delta_e, \delta_{trans})$ ^c méthode 2, $\delta_a - \delta_{cis}$ et $\delta_{cis} - \delta_e$ ^d méthode 2, $\delta_a - \delta_{cis}$ et $\delta_{cis} - \delta_{trans}$ ^e méthode 3, $\delta_a - \delta_{cis}$ et $\delta_{cis} - \delta_e$ ^f identique à c.

symétrique³⁸ et le pointage du "milieu" de l'absorption ne fournit pas nécessairement δ .¹⁷ Toutefois, si le substituant fixé en position 1 provoque un effet de déblindage marqué, le système peut être considéré, en première approximation, comme un A_2B_2X , ou encore, comme un $(AB)_2X$. Dans cette approximation, la partie X apparaît comme un triplet redétriplé symétrique,³⁸ dont la distance entre pics extrêmes vaut $2J_{AX} + 2J_{BX}$. L'analyse $(AB)_2X$ fournit, dans certains cas, J_{aa} , J_{ee} , J_{ea} , J_{ae} ,^{39,40,41*} bien que le calcul d'un spectre théorique, en parfait accord avec le spectre expérimental, exige la mise en oeuvre d'une théorie de perturbation du second ordre.^{38,42-44}

Lorsque les atomes d'hydrogène en position 2 et 6 sont remplacés par des atomes de deutérium, le spectre est réellement un A_2B_2X . Si l'on tient compte de ce que $J_{HD} = 0.153 J_{HH}$,^{34,45} le signal X apparaît comme une absorption symétrique de structure non apparente dans les conditions de travail utilisées. En fait, ce signal X doit être un quintuplet redéquintuplé, dont la séparation entre composantes extrêmes vaut $4J_{AD_{XH}} + 4J_{BD_{XH}}$. Si l'on assimile la forme de l'absorption à un triangle isocèle, la largeur à mi-hauteur ($\Delta_{1/2}$) doit valoir $2(J_{AD_{XH}} + J_{BD_{XH}})$ soit $2 \times 0.153 (J_{AH_{XH}} + J_{BH_{XH}})$. Les constantes de couplage vicinales H—H, J_{aa} , J_{ea} et J_{ee} sont fournies par Anet³⁹ pour le cyclohexanol et l'acétoxy cyclohexane, par Lemieux et Lown⁴⁶ pour le chlorocyclohexane. Nous avons ainsi pu estimer la demi-largeur de l'absorption H-1 pour les dérivés 4-t-butylés *cis* et *trans* correspondants. Ces valeurs sont mentionnées dans le Tableau 9, en regard des valeurs expérimentales. L'accord est satisfaisant, si l'on tient compte d'un léger élargissement de la résonance protonique dû au moment quadrupolaire des atomes de deutérium voisins.

L'emploi des dérivés deutérés, lors de l'utilisation de la méthode d'ElieI ou de la méthode d'ElieI modifiée, accroît très sensiblement la précision des mesures de déplacements chimiques. Dans les conditions de travail utilisées, la reproductibilité sur les différences $\delta_a - \delta$, $\delta - \delta_e$, $\delta_a - \delta_e$ est de l'ordre de 0.1 à 0.2 c/s. L'erreur statistique maximale est de $\pm 8 \cdot 10^{-3}$ sur $\log K$ et ± 15 cal/mole sur ΔF . La déviation statistique maximale sur la droite de van't Hoff est de ± 30 cal/mole au niveau de

* Ainsi, dans les conditions expérimentales utilisées et qui, le plus souvent, ne permettent pas d'observer toutes les composantes du système A_2B_2X , la partie X des dérivés *cis*- et *trans*-4-t-butylés étudiés dans ce travail se présente de la manière suivante:

—pour le dérivé hydroxylé, H_e est un pic étroit non structuré, H_a est un quintuplet asymétrique ($J_{aa} = \text{env. } 10 \text{ c/s}$, $J_{ae} = \text{env. } 4 \text{ c/s}$).

—pour le dérivé chloré, H_e est un triplet asymétrique mal structuré ($J_{ea} = \text{env. } 2.2 \text{ c/s}$), H_a apparaît comme un nonatuplet mal défini ($J_{aa} = \text{env. } 11 \text{ c/s}$, $J_{ae} = \text{env. } 4 \text{ c/s}$).

—pour le dérivé acétylé, H_e se présente comme une absorption unique non résolue, H_a est une septuplet non symétrique ($J_{aa} = \text{env. } 9.6 \text{ c/s}$, $J_{ae} = \text{env. } 4.8 \text{ c/s}$).

Ces valeurs approximatives des constantes de couplage vicinales sont proches de celles déterminées de manière plus précise.^{39,39,41}

³⁸ B. Gestblom et S. Rodmar, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1767 (1964); J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution NMR*. McGraw-Hill, N.Y. (1959).

³⁹ F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1053 (1962).

⁴⁰ H. Booth, *Tetrahedron* **20**, 2211 (1964).

⁴¹ A. C. Huitric et W. F. Trager, *J. Org. Chem.* **27**, 1926 (1962).

A. C. Huitric, J. B. Carr, W. F. Trager et B. J. Nist, *Tetrahedron* **19**, 2145 (1963).

⁴² H. Feltkamp et N. C. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1616 (1965).

⁴³ R. J. Abraham et W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.* 335 (1965).

⁴⁴ W. Hofman, L. Stefaniak, T. Urbanski et M. Witanowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 554 (1964).

⁴⁵ N. Muller et J. P. Schultz, *J. Phys. Chem.* **68**, 2026 (1964).

⁴⁶ R. U. Lemieux et J. W. Lown, *Canad. J. Chem.* **42**, 894 (1964).

ΔH , ± 0.1 cal/mole. degré au niveau de ΔS . Néanmoins, ces erreurs faibles, pour satisfaisantes qu'elles soient, n'impliquent nullement qu'aucune erreur systématique n'entâche les valeurs de ΔH , ΔS ou ΔF déterminées. Il n'est pas possible de se rendre

TABLEAU 9. DEMI-LARGEUR DE BANDE ($\Delta_{1/2}$) DES SIGNAUX CORRESPONDANT AUX PROTONS H-1 TERTIAIRES (EN c/s)

	H équatorial (δ_a)			H axial (δ_e)		
	non-deutééré obs.	deutééré obs.	calc.	non-deutééré obs.	deutééré obs.	calc.
Cyclohexanol	8 ± 0.5	1.8 ± 0.2	1.75	21 ± 1	5.0 ± 0.2	4.70
Acétoxycyclohexane	9 ± 0.5	2.5 ± 0.2	1.70	23 ± 1	5.0 ± 0.2	4.80
Chlorocyclohexane	7 ± 0.5	2.2 ± 0.2	1.75	22 ± 2	5.5 ± 0.2	4.25

compte de l'existence ou non d'une telle erreur, qui pourrait être à l'origine de valeurs non significatives pour ΔH et ΔS . Toutefois, nous avons entrepris l'étude de la relation d'Eliel sur la base de données synthétiques et ce, en vue de tester la sensibilité de la méthode. La discussion qui va suivre nous paraît présenter une portée plus générale puisque, du moins dans son principe, elle s'applique à toute méthode qui nécessite l'utilisation de la relation IV.

Nous avons considéré, tout d'abord, l'influence au niveau des ΔH et ΔS des déviations imposées aux valeurs de $\log K$ par rapport aux valeurs exactes satisfaisant à la relation de van't Hoff. Les valeurs synthétiques choisies pour ΔH et ΔS sont proches de celles rencontrées dans ce travail. ΔH

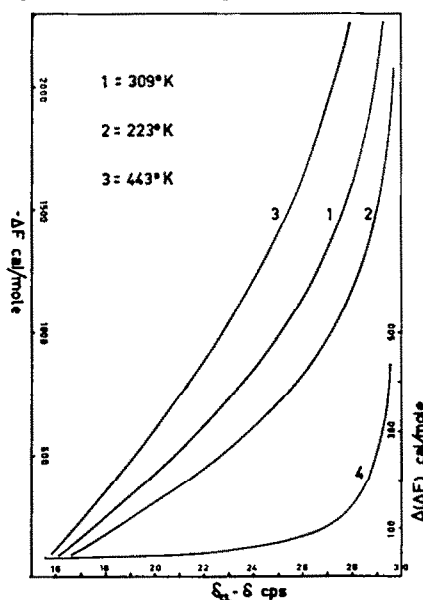


FIG. 2. Relation $\Delta F = -RT \ln \delta_a - \delta/\delta - \delta_e$ (courbes 1, 2, 3). Variation de la pente de la courbe 1, $\Delta(\Delta F_{309^\circ K})$, (courbe 4). $\delta_a - \delta_e = 30$ c/s.

est compris entre -50 et -1800 cal/mole et ΔS prend les valeurs successives 0 , $+1$ et -1 cal/mole degré. A partir de valeurs de ΔH et ΔS imposées, on peut calculer, via la loi de van't Hoff, $\log K$ à cinq températures (309° , 340° , 373° , 407° et $443^\circ K$). Ensuite, des déviations arbitraires positives

ou négatives de l'ordre de $8 \cdot 10^{-3}$ unité (erreur statistique maximale relevée dans nos mesures) sont imposées à certaines valeurs de $\log K$. ΔH et ΔS sont, alors, recalculés par la méthode des moindres carrés. Les résultats que nous avons obtenus indiquent, d'une part, que les déviations de ΔH et ΔS , par rapport à leurs valeurs exactes, ne dépassent pas respectivement ± 60 cal/mole et ± 0.16 cal/mole. degré et, d'autre part, que les erreurs statistiques maximales sont ± 25 cal/mole sur ΔH et ± 0.07 cal/mole. degré sur ΔS , erreurs du même ordre de grandeur que celles relevées dans nos mesures.

Nous avons essayé de considérer, ensuite, l'influence des grandeurs ΔF , ΔH et ΔS sur les variations des paramètres de mesure RMN, $\delta_a - \delta$ et $\delta - \delta_e$. $\delta_a - \delta_e$ est pris égal à 30 c/s.

Les courbes 1, 2 et 3 de la Fig. 2 indiquent la variation de ΔF en fonction de $\delta_a - \delta$ (pour $15 \text{ cps} < \delta_a - \delta < 30 \text{ c/s}$) (cf. équations 2, 3 et 4) et ce, à trois températures, respectivement, 309°K,

TABLEAU 10. DIFFÉRENCE D'ENTHALPIE LIBRE ΔF (cal/mole) EN FONCTION DE $\delta_a - \delta$ ET $\delta - \delta_e$ (c/s) ($\delta_a - \delta_e = 30 \text{ c/s}$). VALEURS SYNTHÉTIQUES

$\delta_a - \delta$ 309°K	K 309°K	$-\Delta F$ 309°K ^b	$-\Delta F$ 223°K ^b	$-\Delta F$ 443°K ^b	$\Delta(\Delta F)$ 309°K ^b	$\frac{\Delta(\Delta F)}{\Delta F} \%$	$\delta_a - \delta$ 223°K ^a	$\delta_a - \delta$ 443°K ^a
29.5	59	2504	1807	3590			29.88	28.35
29	29	2068	1492	2965	436	16.5	29.72	27.38
28.5	19	1808	1305	2592	260	14.5	29.50	26.59
28	14	1621	1170	2323	187	11.5	29.24	25.89
27.5	11	1472	1063	2111	149	10	28.95	25.25
27	9	1349	974	1934	123	9	28.63	24.67
26.5	7.57	1243	897	1782	106	8.5	28.28	24.12
26	6.50	1149	829	1648	96	8.5	27.91	23.60
25.5	5.67	1065	769	1527	84	8	27.51	23.10
25	5	988	713	1417	77	8	27.08	22.63
24.5	4.45	917	662	1315	71	7.5	26.63	22.17
24	4	851	614	1220	66	7.5	26.16	21.73
23.5	3.62	789	569	1131	62	8	25.67	21.30
23	3.29	730	527	1047	59	8	25.16	20.88
22.5	3	675	487	967	55	8	24.63	20.48
22	2.75	621	448	891	54	8.5	24.07	20.08
21.5	2.53	570	411	817	51	9	23.50	19.69
21	2.33	520	375	746	50	9.5	22.89	19.30
20.5	2.16	472	341	677	48	10	22.31	18.92
20	2	426	307	610	46	10.5	21.70	18.56
19.5	1.86	380	274	545	46	12	21.06	18.19
19	1.73	336	242	481	44	13	20.43	17.83
18.5	1.61	292	211	419	44	15	19.73	17.46
18	1.50	249	180	357	43	17	19.11	17.11
17.5	1.40	207	149	296	42	20	18.44	16.75
17	1.31	165	119	236	42	25	17.76	16.40
16.5	1.22	123	89	177	42	34	17.07	16.04
16	1.14	82	59	118	41	50	16.38	15.70
15.5	1.07	41	29	59	41	100	15.69	15.35
15	1	0	0	0	41			

^a voir texte, cas où $\Delta S = 0$ cal/mole. degré

^b cal/mole.

223°K et 443°K. Les valeurs de $\Delta F = f(\delta_a - \delta)$ sont reproduites dans les colonnes 3, 4 et 5 du Tableau 10. La courbe 4 représente la variation de la pente de la courbe 1 ($\Delta(\Delta F)$) en fonction de $\delta_a - \delta$. Cette courbe 4 et les valeurs données pour $\Delta(\Delta F)$ dans le Tableau 10 permettent d'estimer l'erreur sur ΔF qui accompagne une erreur sur $\delta_a - \delta$ de 0.5 c/s, par exemple. Cette erreur sur ΔF est comprise entre 40 et 105 cal/mole pour $15.5 \text{ c/s} < \delta_a - \delta < 26.5 \text{ c/s}$, soit pour $0 < |\Delta F_{309^\circ K}| < 1250$ cal/mole. Lorsque $|\Delta F_{309^\circ K}| > 1250$ cal/mole, la précision diminue considérablement, bien que

l'erreur relative $\Delta(\Delta F)/\Delta F$ (Tableau 10) demeure inférieure à 12% pour $380 \text{ cal/mole} < |\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1620 \text{ cal/mole}$.

D'autre part, nous avons calculé le déplacement du pic δ lorsque la température prend les valeurs successives 309 et 223°K ou encore 309 et 443°K . Cette démarche est effectuée pour une série de valeurs de $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$ comprises entre $-\infty$ et $+\infty \text{ cal/mole}$ ($(\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}}$ variant de 0 à 30 c/s). La suite des opérations réalisées est la suivante: à partir des valeurs de $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$, nous évaluons les $\Delta F_{333^\circ\text{K}}$ et $\Delta F_{443^\circ\text{K}}$ correspondants, en considérant cinq cas: $\Delta S = -1.0, -0.4, 0.0, +0.4$ et $+1.0 \text{ cal/mole}$ degré. La connaissance des divers $\Delta F_{333^\circ\text{K}}$ et $\Delta F_{443^\circ\text{K}}$ permet de déterminer les $(\delta_a - \delta)_{333^\circ\text{K}}$ et $(\delta_a - \delta)_{443^\circ\text{K}}$ en faisant l'hypothèse que $\delta_a - \delta_e$ demeure constant (cf. colonnes 8 et 9 dans le Tableau 10, cas où $\Delta S = 0.0 \text{ cal/mole}$, degré). Les courbes 1 et 2 dans les figures 3, 4 et 5 représentent le déplacement du pic δ en fonction de $(\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}}$ ou encore de $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$; ce déplacement est exprimé par les différences $\Delta\delta_{333^\circ\text{K}} = ((\delta_a - \delta)_{333^\circ\text{K}} - (\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}})$ et $\Delta\delta_{443^\circ\text{K}} = ((\delta_a - \delta)_{443^\circ\text{K}} - (\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}})$. La Fig. 3 correspond au cas où $\Delta S = 0.0 \text{ cal/mole}$, degré, la Fig. 4 au cas où

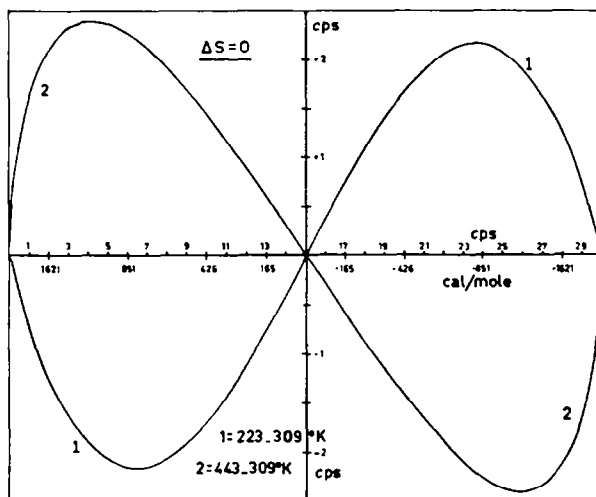


FIG. 3. Cas où $\Delta S = 0$. $\Delta\delta_{333^\circ\text{K}}$ (courbe 1) et $\Delta\delta_{443^\circ\text{K}}$ (courbe 2) en fonction de $(\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}}$ ou de $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$. $\delta_a - \delta_e = 30 \text{ c/s}$.

$\Delta S = +1.0$ et la Fig. 5 au cas où $\Delta S = -1.0 \text{ cal/mole}$, degré. Plusieurs constatations peuvent être dégagées de l'examen de ces figures et de celles correspondant aux cas où $\Delta S = +0.4$ et $\Delta S = -0.4 \text{ cal/mole}$ degré:

1° En ce qui concerne la Fig. 3, les courbes 1 et 2 sont constituées de deux parties symétriques par rapport à l'origine. Par ailleurs, les Fig. 4 et 5 sont, elles, symétriques l'une de l'autre. Ces points sont évidents en regard des équations 2 et 6.

2° Dans le cas des $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$ négatifs ($(\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}} > 15 \text{ c/s}$), le déplacement du signal δ avec la température ($\Delta\delta$) augmente lorsque ΔS passe des valeurs positives aux valeurs négatives. Une séquence inverse s'observe pour des $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$ positifs. Une constatation analogue ressort des résultats expérimentaux (Tableaux 4, 5, 8 et Ref. 25).

3° Dans les Fig. 4 et 5, nous avons également représenté les différences, point par point, entre les ordonnées des courbes 1 et 2 des Fig. 4 et 5, et les ordonnées des courbes 1 et 2 de la Fig. 3. Par conséquent, dans la Fig. 4, la courbe 3 correspond à $|(\Delta\delta_{333^\circ\text{K}})_{\Delta S=+1} - (\Delta\delta_{333^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$, et la courbe 4 à $|(\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=+1} - (\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$. De même, dans la Fig. 4, la courbe 3 représente $|(\Delta\delta_{333^\circ\text{K}})_{\Delta S=-1} - (\Delta\delta_{333^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$, et la courbe 4, $|(\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=-1} - (\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$. A l'examen de ces courbes, on peut constater que, pour que ces différences $|(\Delta\delta)_{\Delta S=+1} - (\Delta\delta)_{\Delta S=0}|$ et $|(\Delta\delta)_{\Delta S=-1} - (\Delta\delta)_{\Delta S=0}|$ soient supérieures à 0.2 c/s , il faut que $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 2500 \text{ cal/mole}$ pour un intervalle de température, ΔT , compris entre 309° et 443°K , et $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1450 \text{ cal/mole}$ pour ΔT situé entre 309° et 223°K . De même, pour que les différences $|(\Delta\delta)_{\Delta S=+0.4} - (\Delta\delta)_{\Delta S=0}|$ et $|(\Delta\delta)_{\Delta S=-0.4} - (\Delta\delta)_{\Delta S=0}|$ soient supérieures

à 0.2 c/s, la condition est: $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1620$ cal/mole pour ΔT compris entre 309° et 443°K , et $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1000$ cal/mole pour ΔT compris entre 309° et 223°K .

De ces quelques considérations, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes: d'une part, l'écart de certains points ($\pm 8 \cdot 10^{-3}$ unité sur $\log K$) à la droite de van't Hoff ne semble pas introduire une erreur importante au niveau des grandeurs ΔH et ΔS (± 0.15 cal/mole, degré pour ΔS); d'autre part, la méthode d'Eliel, telle qu'elle a été modifiée dans ce travail, est suffisamment sensible pour fournir des valeurs significatives dans le cas de ΔS petit (sans doute, jusqu'à ± 0.2 cal/mole. degré), si $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1.5$ k.cal/mole, et si le domaine de température utilisé est suffisamment étendu. Toutefois, les conditions opérationnelles optimales varient suivant les cas.

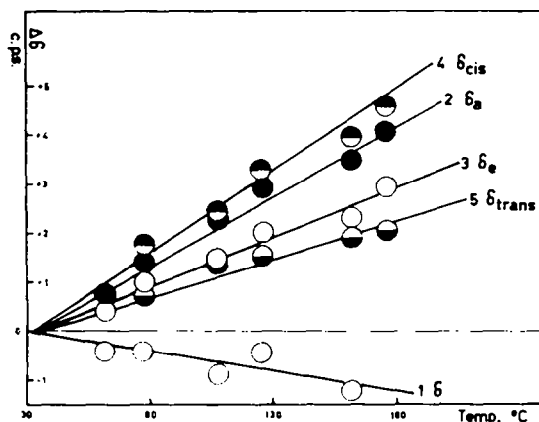


FIG. 6. Effet de température sur les déplacements chimiques relatifs du signal H-1 dans le cyclohexanol-2,2,6,6- d_4 , (1), et les dérivés correspondants *cis*- et *trans*-4-*t*-butylés (2 et 3) et 4-méthylés (4 et 5). Référence interne, paradibromobenzène. Solvant, *cis*-décalone. $\Delta\delta = \delta_{\text{température X}} - \delta_{34.5^\circ}$.

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'examen des Tableaux 4, 5, 8 et de la Fig. 6 laisse apparaître une variation* de $\delta_a - \delta_e$ vis-à-vis de la température. De manière systématique, cette différence diminue avec la température croissante dans le cas des isomères *cis*- et *trans*-4-*t*-butylés des hydroxy-, acétoxy-, chloro- et bromocyclohexanes.²⁵ Par contre, $\delta_a - \delta_e$ croît parallèlement à la température dans le cas des dérivés *cis*- et *trans*-4-*t*-butylés du tosyloxycyclohexane. La variation des déplacements chimiques (ainsi que des constantes de couplage) des signaux RMN, avec la température, a été mise en évidence tant en phase gazeuse⁴⁷ qu'en solution.^{48,49} Elle serait due à des facteurs intermoléculaires et intramoléculaires, ces derniers étant, surtout, d'ordre vibrationnel.⁴⁷⁻⁵⁰

* Des observations effectuées récemment dans notre Laboratoire indiquent qu'il ne faut pas accorder une valeur absolue à ces variations. Il nous est, en effet, apparu, suite à l'acquisition d'un compteur de fréquence, que la largeur de balayage (sweep width) de l'appareil RMN augmente très légèrement avec la température. Cet effet n'a, toutefois, pas de conséquence sur la détermination des K.

⁴⁷ L. Petrakis et C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.* **35**, 1174 (1961).

⁴⁸ J. V. Hatton et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **40**, 1285 (1962); J. L. Jungnickel, *Analyt. Chem.* **35**, 1985 (1963); J. N. Murrell et V. M. S. Gil, *Trans. Farad. Soc.* **61**, 402 (1965); R. J. Abraham, *J. Mol. Phys.* **14**, 369 (1961).

⁴⁹ R. A. Newmark et C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.* **39**, 3131 (1963); K. C. Ramey et W. S. Brey, *Ibid.* **40**, 2341 (1964); J. Jonas et H. S. Gutowsky, *Ibid.* **42**, 140 (1965).

⁵⁰ A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.* **36**, 3096 (1962); N. Muller et R. C. Reiter, *Ibid.* **42**, 3625 (1965).

L'observation faite, ici, en ce qui concerne l'existence d'un terme $\Delta(\delta_a - \delta_e)/\Delta T$ non nul prouve que ces facteurs interviennent différemment au niveau des isomères *cis* et *trans*. L'ordre de grandeur de $\Delta\delta_a^*/\Delta T$, $\Delta\delta_e^*/\Delta T$ et $\Delta(\delta_a - \delta_e)/\Delta T$ indique qu'il s'agirait, dans ce cas-ci, plutôt d'un effet intramoléculaire que d'un effet intermoléculaire.⁴⁸ La méthode d'Eliehl modifiée comprend les hypothèses implicites $(\Delta\delta_a/\Delta T)^{cis-t-but.} = \Delta\delta_a/\Delta T$ et $(\Delta\delta_e/\Delta T)^{trans-t-but.} = \Delta\delta_e/\Delta T$.

Cette dépendance de la position des signaux δ_a et δ_e avec la température est une cause certaine d'erreur dans les travaux qui utilisent pour δ_a et δ_e les valeurs obtenues au départ de spectres relevés à température inférieure à la température de coalescence et qui comparent ces valeurs à celle de δ mesurée à température supérieure.^{10-12, 15, 16} Toutefois, il est malaisé d'estimer l'importance de cette erreur.

Les valeurs† des grandeurs thermodynamiques déterminées au cours de ce travail se trouvent réunies dans les Tableaux 11, 12 et 13. Elles y sont comparées à certaines valeurs de la littérature.³ Les valeurs de ΔF pour les groupes acétoxyte‡ et tosyloxyte‡

TABLEAU 11. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DU GROUPEMENT ACÉTOXYLE

Solvant	T	ΔF cal/mole	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré	Méthode Référence
Isooctane	36°	-441	-629 ± 22	-0.61 ± 0.06	ce travail
3,5-Diméthylhexan-3-ol	36°	-459	-641 ± 10	-0.59 ± 0.03	ce travail
Trichloroéthanol	36°	-431	-601 ± 18	-0.55 ± 0.05	ce travail
Acide propionique	36°	-461	-578 ± 15	-0.38 ± 0.02	ce travail
<i>o</i> -Dichlorobenzène	36°	-463	-540 ± 6	-0.25 ± 0.02	ce travail
Bromobenzène	36°	-518	-586 ± 15	-0.22 ± 0.04	ce travail
CCl ₄	37°	-407			ce travail
H ₂ O-dioxanne	40°	-700 à -1500			cinétique ⁵²
HOAc-Ac ₂ O (1/1)	25°	-360			équilibre ⁵³
CCl ₄	25°	-700			RMN déplacements chimiques ⁴
CS ₂	25°	-660			RMN constantes de couplage ⁵⁴
CS ₂	25°	-680			RMN déplacements chimiques à basse temp. ¹³

* exprimé par rapport au signal du paradibromobenzène (Fig. 6).

† L'emploi de la relation de van't Hoff implique l'hypothèse de l'indépendance de ΔH vis-à-vis de la température, ou encore que $(\delta\Delta H/\delta T)_P = \Delta C_P = 0$. Signalons, ici, que les chaleurs spécifiques à P constante des *cis*- et *trans*-1,4-diméthylcyclohexanes sont très voisines entre 300° et 400°K.⁵¹

‡ Les grandeurs ΔH et ΔS , rapportées dans ce mémoire, pour le groupement tosyloxyte sont certainement empreintes d'une plus grande incertitude que dans le cas des autres groupements. Ceci est dû, pour une part, à la faible solubilité de ces composés, et d'autre part, au petit domaine de température utilisable, étant donné la décomposition des tosylates au-dessus de 100°.

⁵¹ C. W. Beckett, K. S. Pitzer et R. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2488 (1947).

⁵² N. B. Chapman, R. A. Parker et P. A. Smith, *J. Chem. Soc.* 3634 (1960).

⁵³ R. U. Lemieux et P. Chu, *Abstracts, Meeting of American Chemical Society* p. 31N. San Francisco (1958).

TABLEAU 12. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DU GROUPEMENT TOSYLOXYLE

Solvant	T	ΔF cal/mole	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré	Méthode Référence
Pyridine	36°	-406	-82 \pm 10	+1.05 \pm 0.04	ce travail
<i>o</i> -Dichlorobenzène	36°	-317	-23 \pm 7	+0.95 \pm 0.02	ce travail
Isooctane	36°	-256	+10 \pm 20	+0.86 \pm 0.07	ce travail
Bromobenzène	36°	-378	-208 \pm 13	+0.55 \pm 0.04	ce travail
3,5-Diméthylhexan-3-ol	36°	-261	-119 \pm 15	+0.46 \pm 0.05	ce travail
CCl ₄	36°	-209			ce travail
EtOH, AcOH	50°	-1700			cinétique ⁵⁴
EtOH	25°	-680			cinétique ⁵¹
CCl ₄	25°	-600			RMN déplacements chimiques ⁶

TABLEAU 13. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DU GROUPEMENT METHYLE

Solvant	T	ΔF cal/mole	ΔH cal/mole	ΔS cal/mole. degré	Méthode Référence
<i>cis</i> -Décane	36°	-1710 \pm 20	-1585 \pm 80	+0.40 \pm 0.2	ce travail ^{a, b}
CCl ₄	36°	-1737 \pm 30			ce travail ^{a, b}
Liquide pur	257° à		-1970 \pm 30		équibration ⁵¹
(diméthylcyclohexane)	327°				
Gaz	25°		-1910 à -1960		thermodynami- que ⁵¹
Liquide pur	25°		-1540 à -1720		calorimétrie ⁵⁶
Gaz	25°		-1870 à -1960		calorimétrie ⁵⁶
Gaz	0°K		-1940 \pm 100		calorimétrie ⁵⁶
liquide pur	20°	-1250	-1900 \pm 250	-2.22 \pm 0.2	absorption d'ultrasons ⁵³
(méthylcyclohexane)					
CDCl ₃	30°	-1780 \pm 60	-1910 \pm 30	-0.42 \pm 0.1	RMN ^{a, 10}
Éthanol	25°	-1870			équibration ^{a, 55}
Pyridine	25°	-1740			cinétique ^{a, 59}
H ₂ O	100°	-1940			équilibre ^{a, 57}
CCl ₄	30°	-1740 \pm 60			RMN ^{a, 17}
2-D-Propanol	30°	-1600 \pm 60			RMN ^{a, 17}
(C ₄ H ₉) ₂ O	35°	-1500 \pm 100			équibration ^{a, 57}
CS ₂	30°	-1970 \pm 60			IR ^{a, 58}

^a à partir de dérivés *cis*-4-méthylcyclohexaniques, en faisant l'hypothèse d'additivité de ΔF , ΔH et ΔS .

^b moyenne des valeurs du Tableau 7, méthodes *c* et *e*

⁵⁴ S. Winstein et N. J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5562 (1955).

⁵⁵ N. L. Allinger, L. A. Freiberg et S. E. Hu, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2836 (1962).

⁵⁶ E. J. Prosen, W. H. Johnson et F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **39**, 173 (1947).

⁵⁷ D. S. Noyce et L. J. Dolby, *J. Org. Chem.* **26**, 3619 (1961).

⁵⁸ F. R. Jensen et J. H. Gale, *J. Org. Chem.* **25**, 2075 (1960).

sont plus petites en valeur absolue que celles renseignées dans la littérature.* D'autre part, ces valeurs, ainsi que celles de ΔH sont inférieures, en valeur absolue, à celles déterminées pour le groupe hydroxyle (1).

L'examen des résultats rapportés dans les Tableaux 11, 12 et 13, ainsi que dans nos travaux précédents¹ laisse apparaître l'existence d'un terme entropique non nul pour tous les équilibres examinés. Le signe de ΔS ($S_e - S_a$) est variable selon le dérivé étudié: négatif pour le cyclohexanol associé et l'acétoxy-cyclohexane, positif pour les halogénocyclohexanes, le tosyloxy-cyclohexane et le méthylcyclohexane. Il importe de remarquer que, dans certains cas, ΔS , tout comme ΔH , varie avec le solvant et la concentration. Cette situation paraît normale, a priori, si l'on se rapporte à la définition adoptée pour K et, partant, pour ΔF , ΔH et ΔS . K est considéré comme le rapport des titres des deux conformations. Le rapport des coefficients d'activité est pris égal à l'unité. Dès lors, les termes K , ΔF , ΔH et ΔS déterminés ne sont pas uniquement représentatifs des équilibres conformationnels, mais aussi des équilibres complexes de solvation ou d'association. L'interprétation des grandeurs ΔS et ΔH^\ddagger obtenues ne peut être effectuée uniquement sur la base de considérations intramoléculaires, et sera envisagée ultérieurement.²⁵

Signalons, enfin, que les grandeurs thermodynamiques[‡] obtenues pour le méthylcyclohexane sont en accord satisfaisant avec les données de la littérature, en ce qui concerne ΔF . Par contre, la valeur de ΔS obtenue est de signe opposé aux deux valeurs mentionnées dans la littérature, $\Delta S = +0.42$ cal/mole.degré contre -0.42 cal/mole.degré²⁰ et -2.22 cal/mole.degré²³ (Tableau 13). Toutefois, aucune de ces trois valeurs ne nous semble à l'abri des critiques. La méthode de détermination basée sur l'absorption des ultra-sons²³ a fait l'objet de remarques limitatives.³ La méthode de détermination basée sur l'étude par RMN des méthyl-diazirines²⁰ se base sur deux postulats: identité au niveau des deux conformères des δ_a et des δ_e , signaux des protons voisins du groupe diazirine, et non dépendance de $\delta_a - \delta_e$ avec la température. A la lumière des résultats obtenus au cours de ce travail, cette dernière hypothèse est sujette à caution. Enfin, la méthode de détermination des grandeurs thermodynamiques relatives à l'équilibre conformationnel du méthylcyclohexane, telle qu'elle est appliquée dans ce travail, repose sur l'hypothèse d'additivité de grandeurs associées à des groupements fixés en positions 1-4 sur un système cyclohexanique. Cette hypothèse paraît plus plausible en ce qui concerne ΔH qu'en ce qui concerne ΔS . Néanmoins, il est remarquable de constater que la valeur de $\Delta S_{\text{méthyle}}$ obtenue est semblable, que nous utilisions le système 4-méthylcyclohexanol ($\Delta S_{\text{OH}}^{\text{asso.}}$ négatif) ou le système 4-méthylchlorocyclohexane (ΔS_{Cl} positif).

* Une situation semblable paraît se retrouver pour les groupements formyloxy et trifluoroacétoxy pour lesquels les ΔF obtenus sont respectivement de -390 cal/mole et -248 cal/mole (solvant: CCl_4).²⁶ Ces valeurs sont plus faibles que celles renseignées dans la littérature.¹²

† Ainsi, est-il très possible que la valeur absolue de $\Delta H_{\text{OH}}^{\text{libre}}$ soit nettement plus faible que celle de $\Delta H_{\text{OH}}^{\text{asso.}}$.¹ Ce point doit être pris en considération lors de la comparaison des grandeurs thermodynamiques conformationnelles concernant les groupes hydroxyle et acétoxy.

‡ Pour le groupe méthyle, seules les valeurs de ΔF , ΔH et ΔS obtenues par les méthodes 2 et 3 à partir de $\delta_a - \delta_{ee}$ et $\delta_{ee} - \delta_e$ sont valables, étant donné que le signal δ_{trans} subit un déplacement avec la température, déplacement dû à la variation de l'équilibre conformationnel du *trans*-4-méthylcyclohexanol (voir partie expérimentale).

CONCLUSIONS

La méthode d'Eliehl modifiée est, semble-t-il, une méthode expérimentale précise donnant à la fois la différence d'enthalpie et la différence d'entropie entre conformères cyclohexaniques.

Dans ce travail, la précision et l'exactitude de la méthode ont été testés; l'interprétation des résultats conformationnels n'a fait l'objet que d'un examen succinct, et sera repris prochainement.²⁵

La mise en évidence d'un terme entropique non nul dans tous les équilibres conformationnels examinés (réf 1, ce travail) laisse apparaître que l'hypothèse $\Delta F = \Delta H$, souvent admise, doit être considérée comme une approximation.

Notre reconnaissance va au Fonds National de la Recherche Scientifique, ainsi qu'au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective, pour les subsides accordés au Laboratoire. Elle va également à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) pour une bourse de spécialisation (J.C.C.).