

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.

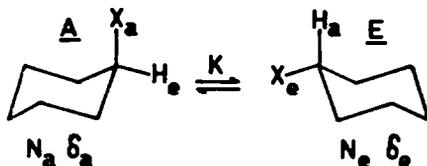
The entropies have been found non-negligible and depending, in sign and magnitude on the nature of the substituent. Moreover, influence of solvation or association on the values of ΔH and ΔS has been observed. Discussion of the reliability of the method used shows that values found for the conformational 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 $N_e + N_a = 1$

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

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

^a 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'ElieI.^{4,5}

La méthode d'ElieI, 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. ElieI, *Chem. & Ind.* 568 (1959).

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

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

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

⁸ E. L. ElieI, 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'hydrure de lithium-aluminium. La réduction des 4-alkylcyclohexanones deutérées a été réalisée en employant un mélange d'hydrure 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 paratoluènesulfonyle.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 |
| | CCl ₄ | 25° | 275 | | | | 6 |
| | CS ₂ | 25° | 274 | | | | |
| | | | -96° | | 287.5 | 269 | 19.5 |
| 4-t-Butylacétoxy cyclohexane | CCl ₄ | 36° | | 294.9 | 270.5 | 24.4 | ce travail ^b |
| | CCl ₄ | 25° | | 299 | 268 | 31 | 6 |
| 4-Méthylacétoxy cyclohexane | CCl ₄ | 35° | | 292.5 | 272.7 | 19.8 | ce travail ^b |
| | CCl ₄ | 25° | | 293.05 | 273.55 | 19.5 | 30 ^b |
| Tosyloxy cyclohexane | CCl ₄ | 36° | 266.5 | | | | ce travail ^b |
| | CCl ₄ | 25° | 251 | | | | 6 |
| 4-t-Butyltosyloxy cyclohexane | CCl ₄ | 36° | | 280.7 | 256.4 | 24.3 | ce travail ^b |
| | CCl ₄ | 25° | | 273 | 243 | 30 | 6 |

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

^b composé tétradeutééré.

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-tétradeutéro cyclohexane substitué en position 1 (δ) et le mélange des dérivés des *cis*- et *trans*-2,2,6,6-tétradeutéro-4-t-butyl cyclohexanes 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.

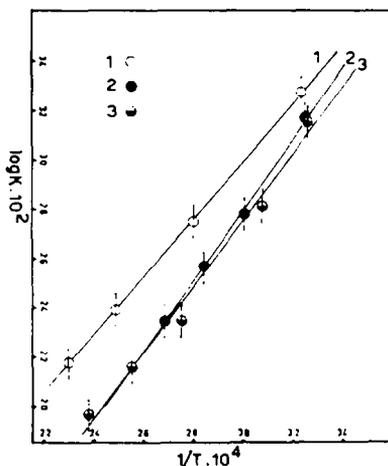


FIG. 1. Acétoxy cyclohexane-2,2,6,6-d₄, droites de van't Hoff; solvants, 1, *o*-dichlorobenzène, 2, isooctane, 3, trichloroéthanol.

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 | | | |
| Acide propionique | 148° | 1.574 | -379 | -461 | -578 ± 15 | -0.38 ± 0.02 |
| | 34° | 2.172 | -459 | | | |
| | 58.5° | 1.995 | -454 | | | |
| | 92° | 1.818 | -434 | | | |
| <i>o</i> -Dichlorobenzène | 135° | 1.688 | -425 | -463 | -540 ± 6 | -0.25 ± 0.02 |
| | 36.5° | 2.127 | -464 | | | |
| | 84° | 1.886 | -450 | | | |
| | 129° | 1.735 | -440 | | | |
| Bromobenzène | 163° | 1.652 | -435 | -518 | -586 ± 15 | -0.22 ± 0.04 |
| | 36.5° | 2.315 | -516 | | | |
| | 36.5° | 2.357 | -527 | | | |
| | 81° | 2.045 | -503 | | | |
| Tétrachlorure de carbone | 99.5° | 1.981 | -505 | | | |
| | 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^{40° 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 | | | |
| <i>o</i> -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^{40° , calculé à partir des valeurs de ΔH et de ΔS .

Dans le cas des dérivés *cis*-hydroxy-, chloro- et acétoxy-4-méthylcyclohexane-*d*₄, 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/dégré |
|--------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|---|
| Tétrachlorure de carbone | 37° | 16.10 | 8.30 | 24.40 | |
| Isooctane | 35° | 15.63 | 7.55 | 23.18 | -0.85 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 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 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 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 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 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'ElieI, tout comme la méthode d'ElieI 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^{10-12,16,18,28,32} 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 ⁻² |
| | -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 | |
| | 72° | 13.49 | 7.04 | 20.53 | |
| <i>o</i> -Dichlorobenzène | 36.5° | 13.66 | 8.17 | 21.83 | +0.54 10 ⁻² |
| | 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 ⁻² |
| | 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 ⁻² |
| | 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 ⁻² |
| | 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, $K = \delta_a - \delta_{\text{cis}}/\delta_{\text{cis}} - (\delta_e, \delta_{\text{trans}})$.

^c méthode 2, $K = \delta_a - \delta_{\text{cis}}/\delta_{\text{cis}} - \delta_e$

^d méthode 2, $K = \delta_a - \delta_{\text{cis}}/\delta_{\text{cis}} - \delta_{\text{trans}}$

^e méthode 3, $K = \delta_a - \delta_{\text{cis}}/\delta_{\text{cis}} - \delta_e$

^f identique à (c), mais référence, TMS

température (35° et 165°, solvant *cis*-décalane) 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 | $\Delta F^{36^\circ} = -866$ cal/mole |
| | | $\Delta H = -1240 \pm 30$ cal/mole |
| | | $\Delta S = -1.21 \pm 0.09$ cal/mole. degré |
| | dans <i>cis</i> -décalane | $\Delta F^{36^\circ} = -879$ cal/mole |
| | | $\Delta H = -1239 \pm 30$ cal/mole |
| | | $\Delta S = -1.16 \pm 0.06$ cal/mole. degré |
| —chlore | dans tétrachlorure de carbone | $\Delta F^{34^\circ} = -825$ cal/mole |
| | dans <i>cis</i> -décalane | $\Delta F^{36^\circ} = -415$ cal/mole |
| | | $\Delta H = -330 \pm 9$ cal/mole |
| | | $\Delta S = +0.27 \pm 0.03$ cal/mole. degré |
| —acétoxyle | dans tétrachlorure de carbone | $\Delta F^{36^\circ} = -389$ cal/mole |
| | dans tétrachlorure de carbone | $\Delta F^{37^\circ} = -407$ cal/mole |

| Dérivé Solvant | ΔF^{36° cal/mole ^a | ΔH cal/mole | ΔS cal/mole. degré |
|---------------------------------------|--|------------------------|-------------------------------|
| <i>4-Méthylcyclohexanol</i> | | | |
| Isooctane ^b | -1718 | -1761 ± 50 | -0.14 ± 0.15 |
| <i>cis</i> -Décalane ^b | -1726 | -1728 ± 42 | 0 ± 0.09 |
| <i>cis</i> -Décalane ^c | -1697 | -1507 ± 57 | +0.62 ± 0.13 |
| <i>cis</i> -Décalane ^d | -1668 | -1595 ± 118 | +0.24 ± 0.29 |
| <i>cis</i> -Décalane ^e | -1735 | -1621 ± 43 | +0.38 ± 0.09 |
| Tétrachlorure de carbone ^f | -1700 | | |
| <i>4-Méthylchlorocyclohexane</i> | | | |
| <i>cis</i> -Décalane ^g | -1701 | -1608 ± 44 | +0.30 ± 0.12 |
| <i>cis</i> -Décalane ^h | -1724 | -1609 ± 21 | +0.37 ± 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 | |
| <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-Méthylacétoxy cyclohexane</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. Felkamp 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 |
| Acétoxy cyclohexane | 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'Elieil 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

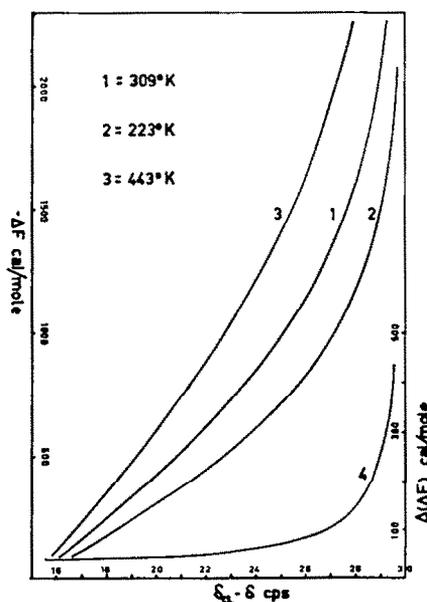


FIG. 2. Relation $\Delta F = -RT \ln \delta_a - \delta/\delta - \delta_e$ (courbes 1, 2, 3). Variation de la pente de la courbe 1, $\Delta(\Delta F)_{309^\circ K}$, (courbe 4). $\delta_a - \delta_e = 30$ c/s.

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

| $\delta_a - \delta$ | K | $-\Delta F$ | $-\Delta F$ | $-\Delta F$ | $\Delta(\Delta F)$ | $\frac{\Delta(\Delta F)}{\Delta F} \%$ | $\delta_a - \delta$ | $\delta_a - \delta$ |
|---------------------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|---------------------|---------------------|
| 309°K | 309°K | 309°K ^b | 223°K ^b | 443°K ^b | 309°K ^b | | 223°K ^a | 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 | 12.19 |
| 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 $0 < |\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1250$ cal/mole. Lorsque $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| > 1250$ 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 $+\infty$ 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 $\Delta F_{323^\circ\text{K}}$ et $\Delta F_{443^\circ\text{K}}$ correspondants, en considérant cinq cas: $\Delta S = -1.0, -0.4, 0.0, +0.4$ et $+1.0$ cal/mole degré. La connaissance des divers $\Delta F_{323^\circ\text{K}}$ et $\Delta F_{443^\circ\text{K}}$ permet de déterminer les $(\delta_a - \delta)_{323^\circ\text{K}}$ 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 $\Delta S = 0.0$ 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 $\Delta\delta_{323^\circ\text{K}} = ((\delta_a - \delta)_{323^\circ\text{K}} - (\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}})$ 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 $\Delta S = 0.0$ cal/mole. degré, la Fig. 4 au cas où

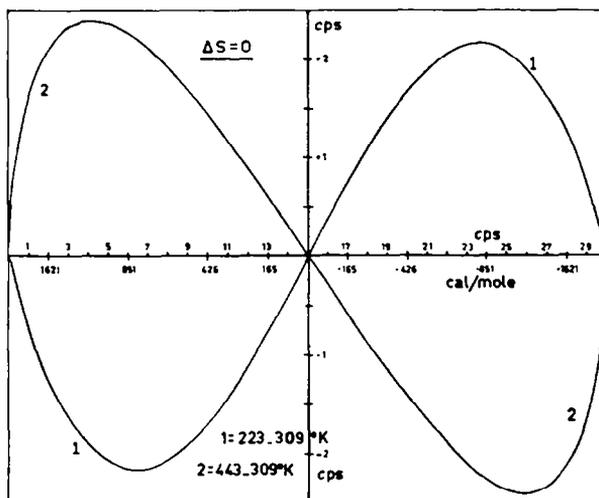


FIG. 3. Cas où $\Delta S = 0$. $\Delta\delta_{323^\circ\text{K}}$ (courbe 1) et $\Delta\delta_{443^\circ\text{K}}$ (courbe 2) en fonction de $(\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}}$ ou de $\Delta F_{309^\circ\text{K}}$. $\delta_a - \delta_e = 30$ c/s.

$\Delta S = +1.0$ et la Fig. 5 au cas où $\Delta S = -1.0$ 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 $\Delta S = -0.4$ 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 ($(\delta_a - \delta)_{309^\circ\text{K}} > 15$ 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 $|(\Delta\delta_{323^\circ\text{K}})_{\Delta S=+1} - (\Delta\delta_{323^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$, 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 $|(\Delta\delta_{323^\circ\text{K}})_{\Delta S=-1} - (\Delta\delta_{323^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$, 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 $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 2500$ cal/mole pour un intervalle de température, ΔT , compris entre 309° et 443°K, et $|\Delta F_{309^\circ\text{K}}| < 1450$ 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

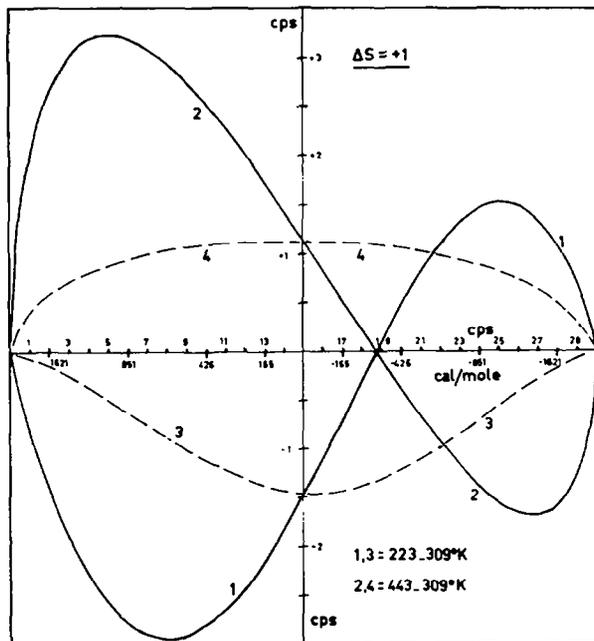
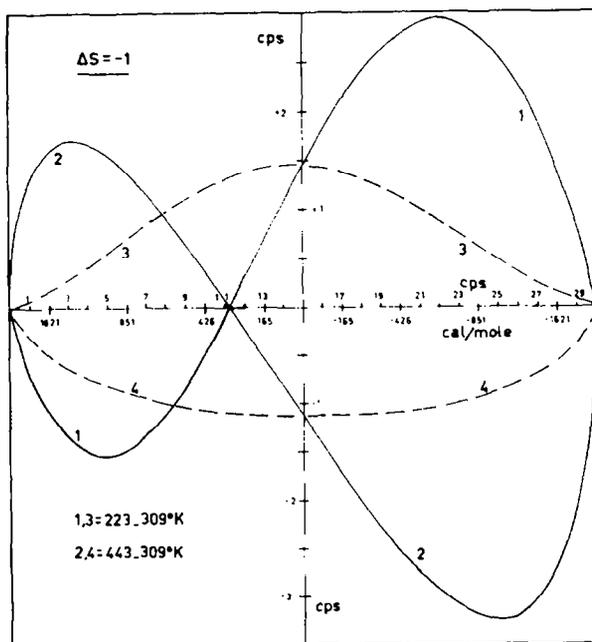


FIG. 4. Cas où $\Delta S = +1$. $\Delta\delta_{223^\circ\text{K}}$ (courbe 1), $\Delta\delta_{443^\circ\text{K}}$ (courbe 2), $|(\Delta\delta_{223^\circ\text{K}})_{\Delta S=+1} - (\Delta\delta_{223^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$ (courbe 3) et $|(\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=+1} - (\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$ (courbe 4) en fonction de $(\delta_a - \delta)_{300^\circ\text{K}}$ (la courbe 3 a été tracée dans le domaine des ordonnées négatives et ce, uniquement, pour la clarté du graphique. L'échelle des ordonnées pour 3 et 4 est une échelle absolue).

FIG. 5. Cas où $\Delta S = -1$. $\Delta\delta_{223^\circ\text{K}}$ (courbe 1), $\Delta\delta_{443^\circ\text{K}}$ (courbe 2), $|(\Delta\delta_{223^\circ\text{K}})_{\Delta S=-1} - (\Delta\delta_{223^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$ (courbe 3) et $|(\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=-1} - (\Delta\delta_{443^\circ\text{K}})_{\Delta S=0}|$ (courbe 4) en fonction de $(\delta_a - \delta)_{300^\circ\text{K}}$ ou de $\Delta F_{300^\circ\text{K}}$ (la courbe 4 a été tracée dans le domaine des ordonnées négatives et ce, uniquement, pour la clarté du graphique. L'échelle des ordonnées pour 3 et 4 est une échelle absolue).



à 0.2 c/s, la condition est: $|\Delta F_{300^\circ\text{K}}| < 1620$ cal/mole pour ΔT compris entre 309° et 443°K , et $|\Delta F_{300^\circ\text{K}}| < 1000$ 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 $|\Delta F_{300^\circ\text{K}}| < 1.5$ k.cal/mole, et si le domaine de température utilisé est suffisamment étendu. Toutefois, les conditions opérationnelles optimales varient suivant les cas.

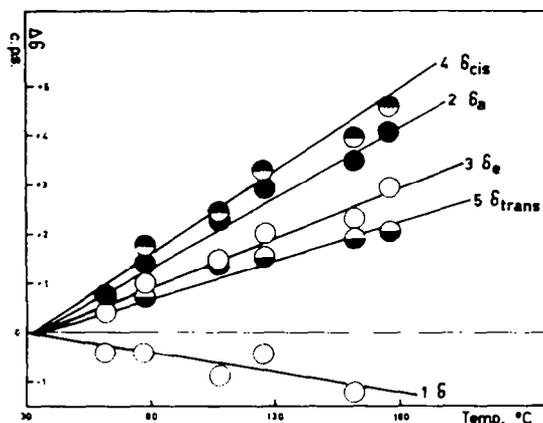


FIG. 6. Effet de température sur les déplacements chimiques relatifs du signal H-1 dans le cyclohexanol-2,2,6,6-d₄, (1), et les dérivés correspondants *cis*- et *trans*-4-t-butylés (2 et 3) et 4-méthylés (4 et 5). Référence interne, paradibromobenzène. Solvant, *cis*-décane. $\Delta\delta = \delta_{\text{température X}} - \delta_{34.5^\circ}$.

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 tosyloxy-cyclohexane. 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'ElieI 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 acétoxylo† et tosyloxylo‡

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 ³⁹ |
| 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 tosyloxylo 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 ± 10 | +1.05 ± 0.04 | ce travail |
| <i>o</i> -Dichlorobenzène | 36° | -317 | -23 ± 7 | +0.95 ± 0.02 | ce travail |
| Isooctane | 36° | -256 | +10 ± 20 | +0.86 ± 0.07 | ce travail |
| Bromobenzène | 36° | -378 | -208 ± 13 | +0.55 ± 0.04 | ce travail |
| 3,5-Diméthylhexan-3-ol | 36° | -261 | -119 ± 15 | +0.46 ± 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> -Décàlane | 36° | -1710 ± 20 | -1585 ± 80 | +0.40 ± 0.2 | ce travail ^{a, b} |
| CCl ₄ | 36° | -1737 ± 30 | | | ce travail ^{a, b} |
| Liquide pur (diméthylcyclohexane) | 257° à 327° | | -1970 ± 30 | | équilibre ⁵¹ |
| 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 ± 100 | | calorimétrie ⁵⁶ |
| liquide pur (méthylcyclohexane) | 20° | -1250 | -1900 ± 250 | -2.22 ± 0.2 | absorption d'ultrasons ²³ |
| CDCl ₃ | 30° | -1780 ± 60 | -1910 ± 30 | -0.42 ± 0.1 | RMN ^{a, 20} |
| Éthanol | 25° | -1870 | | | équilibre ^{a, 55} |
| Pyridine | 25° | -1740 | | | cinétique ^{a, 29} |
| H ₂ O | 100° | -1940 | | | équilibre ^{a, 57} |
| CCl ₄ | 30° | -1740 ± 60 | | | RMN ^{a, 17} |
| 2-D-Propanol | 30° | -1600 ± 60 | | | RMN ^{a, 17} |
| (C ₆ H ₅) ₂ O | 35° | -1500 ± 100 | | | équilibre ^{a, 27} |
| CS ₂ | 30° | -1970 ± 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 $\delta_a - \delta_{aa}$ et $\delta_{aa} - \delta_e$ 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'ElieI 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.).