

Mémoire / Full paper

Équilibres conformationnels du 1,2-dibromocyclohexane : étude théorique des effets des solvants

Olaniyi Latifou Olatunji ^{a,*}, Coffi Azandegbe Eni ^b, Alice Kpota Houngue ^b,
Yao Thomas N'Guessan ^c

^a *Laboratoire de physique théorique et écologie mathématique, 03 BP 0523 Cotonou, Bénin*

^b *Laboratoire de chimie physique, 01 BP 0526 Cotonou, Bénin*

^c *Laboratoire de chimie organique structurale, université de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte-d'Ivoire*

Reçu le 6 avril 2005 ; accepté après révision le 16 mai 2006

Available online 6 March 2007

Résumé

Nous avons mis au point un programme en langage BASIC pour effectuer des calculs numériques en vue de l'étude théorique des effets des solvants sur les équilibres conformationnels des rotamères. Ils exposent ici les modifications apportées à un modèle théorique proposé dans la littérature. Des calculs numériques ont été effectués dans le cas du 1,2-dibromocyclohexane, et ont permis de faire le point des discussions entre les différents résultats obtenus dans la littérature. **Pour citer cet article :** *O.L. Olatunji et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

We propose a computer program for the study of solvent effects on the conformational equilibria between rotamers. For this purpose, we suggest modifications derived from a previous theoretical model, frequently used in the literature. As an example of application, numerical calculations are performed in the case of 1,2-dibromocyclohexane, and the obtained results lead to conclusive discussions about different data from the literature. **To cite this article:** *O.L. Olatunji et al., C. R. Chimie 10 (2007).* © 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : 1,2-Dibromocyclohexane ; Équilibre conformationnel ; Rotamères ; Effets des solvants

Keywords: 1,2-Dibromocyclohexane; Conformational equilibrium; Rotamers; Solvents effects

1. Introduction

Les solvants jouent un rôle important, tant dans le domaine de la chimie de synthèse que dans le domaine

de l'étude des propriétés des composés. Dans la littérature, de nombreux auteurs se sont intéressés aux effets des solvants sur les équilibres conformationnels des molécules. L'équilibre conformationnel du 1,2-dibromocyclohexane a, par exemple, fait l'objet de nombreuses études pour tester les théories des effets des solvants.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : olwks@yahoo.fr (O.L. Olatunji).

Azandégbé [1] a proposé un modèle thermodynamique original, qui a permis de calculer les fractions molaires du 1,2-dibromocyclohexane à partir des mesures de chaleur de dissolution par microcalorimétrie.

Pour plusieurs solvants, les résultats de ces travaux présentent un excellent accord avec ceux obtenus par Bender et al. [2], en utilisant une autre technique expérimentale. Cependant, une controverse a surgi pour le cas du solvant benzène.

Pour faire le point de ces discussions, nous avons introduit pour la première fois, dans le modèle théorique élaboré par Abraham et Brestschneider [3] pour l'étude des effets des solvants, une expression analytique très précise pour le calcul du terme correctif $T(\partial\Delta H/\partial T)$, en fonction du paramètre $x = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ et du coefficient $(\partial\varepsilon/\partial T)$.

Pour les calculs numériques, nous avons proposé un programme en langage BASIC qui présente un intérêt certain, de par sa simplicité et la rapidité des calculs.

2. Modèle théorique

2.1. Équations gouvernantes

Considérons le cas général de l'équilibre :



entre les états A et B d'une molécule dans un solvant de constante diélectrique ε .

D'après Abraham et Brestschneider [3], l'énergie de solvation est donnée par la relation (1) :

$$\Delta E^v - \Delta E^s = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) \quad (1)$$

où ΔE^v et ΔE^s représentent respectivement les variations de l'énergie d'interaction dans la phase gazeuse et dans le solvant, $\Delta H = \Delta H(x)$ est une fonction analytique de la variable x définie par la relation $x = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$;

on a :

$$\Delta H = \frac{kx}{(1-lx)} + \frac{3hx}{(5-x)} + bf \left[1 - \exp\left(-\frac{bf}{16RT}\right) \right] \quad (2)$$

où $k = k_A - k_B$; $h = h_A - h_B$, où $k_A = \mu_A^2/a^3$, $h_A = 3q_A^2/a^5$, $k_B = \mu_B^2/a^3$ et $h_B = 3q_B^2/a^5$, μ_A (resp. μ_B) et q_A (resp. q_B) représentent respectivement les moments dipolaire et quadripolaire du rotamère A (resp. B), a est le rayon de la cavité sphérique du soluté, que l'on calcule de manière classique en utilisant

l'approximation d'Onsager, soit $a^3 = 3V_A/4\pi N$, où V_A est le volume molaire du soluté et N le nombre d'Avogadro. Le paramètre l est lié à la polarisabilité α du soluté et est calculé en utilisant la relation $l = 2(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$, où n_D est l'indice de réfraction de la raie D du sodium.

Dans la relation (2), on a posé :

$$f = \left[\frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 1)}{\varepsilon} \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$b = 3 \left(\frac{2V_m RT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{a^{3/2}}{r^3} \left(k + \frac{ha^2}{r^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

avec les définitions suivantes :

- V_m est le volume molaire du solvant,
- r est la distance soluté-solvant, telle que $r = a + \gamma$, où la constante γ est un incrément simulant la première couche de solvation. La valeur $\gamma = 1,8 \text{ \AA}$ donne des résultats en excellent accord avec les données expérimentales [3].

Étant donné que ΔH dépend de la température T , la relation générale non triviale figurant dans le deuxième membre de l'équation (1) est obtenue à partir de l'équation de Van't Hoff, écrite sous la forme :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (5)$$

où K est la constante d'équilibre, définie par la relation :

$$K = \frac{x_B}{x_A} \quad (6)$$

x_A et x_B étant respectivement les fractions molaires des deux isomères A et B.

2.2. Expression analytique pour le terme correctif $T(\partial\Delta H/\partial T)$

Le terme correctif est très important dans l'évaluation des effets des solvants, et nous reportons pour la première fois, dans cet article, l'expression analytique obtenue en fonction du paramètre $x = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ et du coefficient $(\partial\varepsilon/\partial T)$. En effet, ce terme correctif dépend également de la variation de la constante diélectrique avec la température $\varepsilon = \varepsilon(T)$. En conséquence, on obtient, après calcul, la relation suivante :

$$T \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = \frac{T(1-2x)^2}{3} \left[\frac{\partial \Delta H}{\partial x} \right] \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (7)$$

Par définition, la grandeur $[\partial \Delta H / \partial x]$ est strictement positive. Cependant, comme la constante diélectrique $\varepsilon(T)$ diminue lorsque la température augmente, on a toujours $(\partial \varepsilon / \partial T) < 0$, de sorte que d'après (7), le terme correctif est toujours une grandeur négative.

Pour obtenir une expression analytique de ce terme correctif, nous devons maintenant évaluer explicitement la grandeur $(\partial \Delta H / \partial x)$. Pour cela, on observe que le deuxième terme de l'équation (2) dépend du paramètre x uniquement par l'intermédiaire de la fonction $f(\varepsilon)$, donnée par l'équation (3).

Posons donc, pour simplifier l'écriture :

$$z = \left[1 - \exp \left(- \frac{bf}{16RT} \right) \right] \quad (8)$$

On obtient après calcul, l'expression analytique suivante pour le terme correctif :

$$T \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = T [P_1(x) + P_2(x)] \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (9)$$

où $P_1(x)$ et $P_2(x)$ sont des fonctions analytiques de x , définies de la manière suivante :

$$P_1(x) = \frac{k}{(1-lx)^2} + \frac{15h}{(5-x)^2} \quad (10)$$

$$P_2(x) = \frac{3b}{2f} \left[\frac{(1-2x+3x^2)}{(1+x)^2} \right] \left[z + \frac{bf}{16RT}(1-z) \right] \quad (11)$$

3. Application du modèle théorique

3.1. Dans la phase gazeuse

Dans la phase gazeuse, on a $\varepsilon = 1$, de sorte que l'énergie de solvation $(\Delta E^v - \Delta E^s)$ est nulle, ce qui donne :

$$K = \frac{x_B}{x_A} = 1 \quad (12)$$

On obtient le résultat attendu [4], c'est-à-dire que les fractions molaires sont égales.

3.2. Dans un solvant de constante diélectrique ε donnée

Avec $\Delta E^v = 0$, la relation permettant d'obtenir les fractions molaires s'écrit :

$$K = \frac{x_B}{x_A} = \exp \left(\frac{\Delta E^s}{RT} \right) \quad (13)$$

la variation d'énergie ΔE^s étant donnée par la relation (1). Cependant, l'application de la relation (13) nécessite, d'après (7), la connaissance de ε et du coefficient $(\partial \varepsilon / \partial T)$.

3.2.1. Cas des solvants non polaires

Pour les solvants non polaires, on peut utiliser, avec une bonne approximation, la relation de Maxwell :

$$\varepsilon = n_D^2 \quad (14)$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 2n_D \frac{\partial n_D}{\partial T} \quad (15)$$

Il existe dans la littérature des travaux [5] donnant une loi de type $n_D(T) = a - bT$ pour des solvants non polaires et quelques solvants polaires.

3.2.2. Cas des solvants polaires

En général, la relation de Maxwell ne s'applique pas correctement aux solvants polaires.

Comme peu de travaux existaient sur l'expression analytique de $\varepsilon(T)$, Abraham et al. [3] avaient proposé, pour les solvants polaires et non polaires, une méthode numérique pour le calcul direct du terme correctif. La méthode consiste à remplacer la dérivée $\partial \Delta H / \partial T$ par la relation suivante :

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (16)$$

où T_1 et T_2 sont deux températures telles que : $T_1 < T < T_2$, T étant la température de l'expérience.

La méthode numérique élaborée dans ce travail permet d'obtenir des résultats plus précis. La fonction $\varepsilon(T)$ étant toujours inconnue, nous avons choisi les températures T_1 et T_2 de la manière suivante :

$$T_1 = T - \delta T \text{ et } T_2 = T + \delta T$$

où δT est un incrément de température fixée. Donc $\Delta T = T_2 - T_1 = 2 \delta T$. Nous écrivons également la relation suivante :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta T} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{T_2 - T_1} \quad (17)$$

La variation $\Delta\varepsilon$ de la constante diélectrique doit dépendre du solvant considéré.

Comme la loi $\varepsilon(T)$ n'est pas connue, nous avons choisi, pour les températures T_1 et T_2 fixées, deux valeurs de ε_1 et ε_2 telles que :

$\varepsilon_1 = \varepsilon + \delta\varepsilon$; $\varepsilon_2 = \varepsilon - \delta\varepsilon$; ε et $\delta\varepsilon$ étant respectivement la constante diélectrique du solvant considéré et un incrément de valeur positive, de sorte que $\Delta\varepsilon = -2\delta\varepsilon$, ce qui donne :

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = -\frac{\delta\varepsilon}{\delta T} \quad (18)$$

Une conséquence immédiate de la procédure élaborée pour l'évaluation des effets des solvants réside dans le fait que, pour un incrément de température δT fixé, l'incrément de la constante diélectrique $\delta\varepsilon$ devient la seule variable à ajuster pour obtenir les valeurs des fractions molaires, en accord avec les données expérimentales les mieux établies.

3.3. Calcul du coefficient ($\partial\varepsilon/\partial T$) pour un solvant

Considérons la valeur de l'incrément de la constante diélectrique $\delta\varepsilon$ conduisant à des valeurs théoriques des fractions molaires en accord avec les données expérimentales. Nous pouvons donc utiliser la relation (18) pour obtenir la valeur du coefficient ($\partial\varepsilon/\partial T$), à défaut d'une loi $\varepsilon(T)$ connue pour les solvants considérés.

Nous pouvons également obtenir une valeur précise de ce coefficient en utilisant la relation (7), soit

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = \frac{(\partial\Delta H/\partial T)}{[P_1(x) + P_2(x)]} \quad (19)$$

Ce qui est alors remarquable réside dans le fait que les valeurs obtenues pour ($\partial\varepsilon/\partial T$) peuvent être considérées comme des grandeurs caractéristiques de chaque solvant.

4. Résultats et discussion

Le modèle théorique développé a été appliqué à l'étude des équilibres conformationnels du 1,2-dibromocyclohexane dans quelques solvants classiques. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau. On y remarque que la fraction en forme di-équatoriale augmente avec la polarité des solvants, ce qui confirme les résultats obtenus dans la littérature [1,3].

Pour la procédure numérique, nous avons fixé l'incrément de température $\delta T = 50$ K et la température des expériences à $T = 298$ K.

Les paramètres moléculaires des formes di-équatoriale et di-axiale sont tirés de la référence [3]. Les caractéristiques moléculaires des solvants sont celles publiées par Frans et al. [5]. L'examen des résultats indique un bon accord entre les valeurs de $-\Delta E^s$ et les valeurs du paramètre $\Delta(\delta H) = [\delta(H_a)_g^s - \delta(H_e)_g^s]$ du modèle thermodynamique de Azandégbé [1], reportées dans le tableau. Les valeurs de ce paramètre étant mesurées par microcalorimétrie, les fractions molaires calculées sont donc fiables.

Nous avons retrouvé ces résultats par notre approche théorique, en attribuant aux solvants considérés les valeurs de la constante diélectrique ε indiquées dans le Tableau 1.

En particulier, la valeur $\varepsilon = 7,5$ a été attribuée au solvant benzène, comme suggéré par Eliel et al. [6]. Du fait des anomalies de comportement des liaisons hydrogène dans les solvants, on peut comprendre le désaccord entre les résultats de Bender et al. [2] et ceux de Azandégbé [1] dans le cas du solvant benzène.

En réalité, ce désaccord n'est qu'apparent, dans la mesure où les calculs effectués en attribuant pour le benzène la valeur $\varepsilon = 2,7$ conduisent exactement aux résultats de Bender et al. [2], soit $x_A = 0,53$ et $x_B = 0,47$ pour les fractions des deux isomères. Dans ces conditions, les valeurs optimales des paramètres du modèle théorique sont les suivants :

Tableau 1

Résultats de l'étude de l'effet des solvants sur les équilibres conformationnels du 1,2-dibromocyclohexane

Solvants	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	CS ₂	CH ₃ COOEt	C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO
ε	2,03	2,2	2,6	6,0	7,5	20,2
$-\Delta E^s$ (kJ/mol)	-3,02	-2,33	-1,22	1,54	2,47	6,83
$\Delta(\delta H)$ (kJ/mol)	-3,05	-2,42	-1,25	1,50	2,51	6,81
$T(\partial\Delta H/\partial T)$	-1,20757	-1,14404	-1,03439	-1,57264	-1,60376	-2,168204
$\partial\varepsilon/\partial T$	-0,012218	-0,012778	-0,0114262	-0,065300	-0,090200	-0,0352340
x_A	0,77	0,72	0,62	0,35	0,27	0,06
x_B	0,23	0,28	0,38	0,65	0,73	0,94

x_A : fraction molaire de la forme di-axiale ; x_B : fraction molaire de la forme di-équatoriale.

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon &= 0,675 ; -\Delta E^s = 0,07089 ; (\partial\varepsilon/\partial T) \\ &= -0,0135 ; T(\partial\Delta H/\partial T) = -0,918745 \end{aligned}$$

Ces résultats confirment bien que, dans presque tous les cas d'isomérismes conformationnels, le benzène se comporte comme un solvant polaire d'une façon plus importante que ne le laisse suggérer sa faible constante diélectrique statique $\varepsilon = 2,7$. Il existe de nombreux autres exemples spécifiques dans la littérature [3].

Ceci étant, la valeur $\varepsilon = 7,5$ attribuée au benzène ne signifie pas qu'il faut en conclure que le benzène a une constante diélectrique statique égale à cette valeur. Cela ne pourrait pas non plus être une justification du comportement anormal de ce solvant. Cela fournit simplement un moyen par lequel diverses quantités de données expérimentales, sont bien ajustées aux équations gouvernantes de la théorie.

L'analyse des résultats obtenus avec $\varepsilon = 2,7$ pour le benzène par Bender et al. [2] et avec $\varepsilon = 7,5$ montre que cette valeur devrait être utilisée avec précaution. Cependant, dans tous les cas, cette procédure donne une valeur de l'énergie de solvation en accord avec les données expérimentales [6].

5. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail confirment bien que, dans tous les cas d'isomérismes conformationnels,

le benzène se comporte comme un solvant polaire d'une façon plus importante que ne le laisse suggérer sa faible constante diélectrique $\varepsilon = 2,7$. En conséquence, les bons résultats obtenus avec $\varepsilon = 2,7$ par Bender et al. [2] et avec $\varepsilon = 7,5$, valeur obtenue par simulation numérique, montrent que ces quantités fournissent simplement un moyen permettant d'ajuster correctement diverses données expérimentales aux équations qui gouvernent la théorie des effets des solvants. Un autre résultat important de la méthode utilisée est la détermination directe par simulation numérique des valeurs du coefficient $(\partial\varepsilon/\partial T)$, qui n'est pas toujours disponible dans la littérature pour certains solvants.

Le programme en langage BASIC mis au point pour effectuer les calculs numériques au cours de ce travail présente un intérêt certain, de par sa simplicité et la rapidité des calculs.

Références

- [1] E.C. Azandégbé, *Thermochim. Acta* 130 (1988) 121.
- [2] P. Bender, D.L. Flowers, H.L. Goering, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3463.
- [3] R.J. Abraham, L. Brestschneider, *Internal Rotation*, in : W.J. Orville-Thomas (Ed.), *Molecules*, vol. 1, Wiley, London, 1977, p. 48.
- [4] O. Bastiansen, O. Hassel, *Tids-Kjemi, Bergvesen Met.* 8 (1946) 96.
- [5] H.A. Frans, F. Rummens, F.M. Mourits, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 3021.
- [6] L.E. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal, G.A. Morrison, *Conformational Analysis*, Wiley, New York, 1965.