

Analyse structurale des dérivés fonctionnels des acides carboxyliques Partie II. Halogène et cyanoacétates de méthyle

Catherine Maury et Jean Petrissans

Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de Chimie Générale Case Courrier 004, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05 (France)

(Received 1 June 1990)

Abstract

Methylene bending mode analysis and dipole moment determinations were carried out in solution (CCl_4) for some methyl esters $\Sigma\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ with $\Sigma = \text{F}$ (I), Cl (II), Br (III), I (IV), CN (V), in order to identify the conformers induced by ΣCH_2 group rotating motion and to determine their relative amounts.

The results are consistent with the existence of two conformations; syn and anti for (I), syn and gauche for (II) and (III). Compounds (IV) and (V) occur almost exclusively in gauche and syn forms respectively.

A theoretical study of compounds (I), (II) and (V) by the P.C.I.L.O. methods and the Onsager formalism was performed. The collected data show that the conformers have the O-Me bond syn to the carbonyl.

The calculated value of ΔE for the equilibrium between the syn and anti rotamers ($E_a - E_s = 600 \text{ cal mol}^{-1}$) is in good agreement with ΔH_{298}^0 estimated from the temperature-dependence studies ($\Delta E = 158 \text{ cal mol}^{-1}$).

Résumé

L'étude conjointe du mode $\delta(\text{CH}_2)$ et de la polarité des molécules a permis d'identifier et de doser dans une série d'esters méthylés $\Sigma\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ($\Sigma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) examinés à l'état dissous (solvant CCl_4), les conformères liés à la rotation du groupe ΣCH_2 . Les résultats obtenus révèlent: l'existence d'un équilibre syn-gauche dans le cas du dérivé chloré ou bromé et syn-anti pour le dérivé fluoré; la présence quasi exclusive d'une seule forme pour les dérivés cyanés et iodés qui se présentent respectivement sous des conformations syn et gauche.

L'étude théorique des esters fluorés, chlorés et cyanés est abordée par la méthode P.C.I.L.O. Elle conduit à admettre que les formes énergétiquement favorisées possèdent les liaisons C=O et O-CH₃ en vis-à-vis.

Dans le cas du dérivé fluoré, l'énergie d'isomérisation calculée pour l'état dissous ($E_a - E_s = 600 \text{ cal mol}^{-1}$) est compatible avec la valeur ($\Delta E = 158 \text{ cal mol}^{-1}$) déduite de l'étude de l'influence de la température sur le spectre infrarouge du composé.

INTRODUCTION

Dans ce deuxième mémoire [1] consacré à l'étude structurale des dérivés fonctionnels des acides carboxyliques, nous présentons des données afférentes aux halogéno et cyanoacétates de méthyle $\Sigma\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ($\Sigma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$).

Ces composés peuvent donner lieu à une isomérisation liée à la rotation des groupes ΣCH_2 , OMe ou Me. En fait, les études antérieures, essentiellement limitées aux dérivés cyanés [2-5] et chlorés [2,6-11], n'ont généralement porté que sur le premier point.

Dans le cas du dérivé cyané [3], l'interprétation des spectres de vibration donne à penser qu'à l'état liquide, ce composé se présente sous des conformations syn et gauche analogues à celles de son homologue chloré. Une étude théorique de la molécule par la méthode P.C.I.L.O. [5] montre par ailleurs que les deux formes précitées sont énergétiquement privilégiées, l'isomère gauche étant le plus stable ($E_s - E_g = 0,36$ kcal). Certains auteurs [4] ont envisagé l'éventualité d'une isomérisation liée à la rotation du groupe OMe sans toutefois confirmer la validité de cette hypothèse.

En ce qui concerne le dérivé chloré, l'analyse des spectres de vibration de la molécule [6,7,10,11] et le calcul des énergies moléculaires par une méthode élaborée dans le cadre de la mécanique classique [11] ont permis de conclure à l'existence d'un équilibre entre des conformères syn et gauche présentant les liaisons C=O et O-Me en vis-à-vis (Fig. 2). L'étude théorique de la molécule [11] a par ailleurs révélé l'existence de deux autres formes énergétiquement favorisées où l'orientation de la liaison O-Me diffère de la précédente mais ces dernières n'ont pas été mises en évidence expérimentalement.

A notre connaissance, les structures des fluoro, bromo et iodoacétates de méthyle n'ont jamais fait l'objet d'une étude approfondie. Toutefois, l'analyse des vibrations d'élongation du groupe carbonyle a permis d'établir qu'à l'état liquide, ces dérivés se présentent sous deux formes [2,8].

Nous avons repris l'examen des problèmes inhérents à la rotation du groupe ΣCH_2 à l'aide de données déduites de l'analyse des modes de vibration $\delta(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ ainsi que de la mesure des moments dipolaires. Nous avons com-

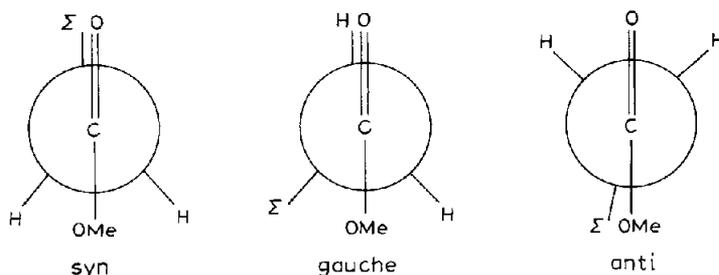


Fig. 1. Acétates de méthyle α substitués; conformations induites par la rotation du groupe ΣCH_2 .

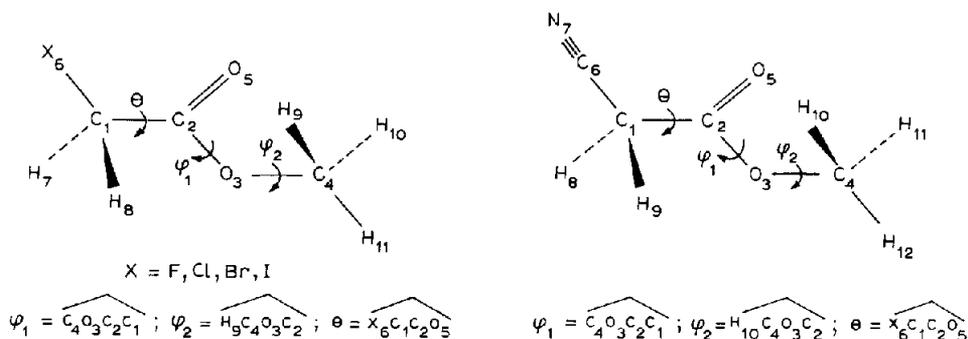


Fig. 2. Dérivés α substitués de l'acétate de méthyle; indexation des atomes.

plété cette étude par une approche théorique de l'incidence de la rotation des groupes OMe, Me et ΣCH_2 sur les énergies des dérivés fluorés, chlorés et cyanés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Origine des composés

Fluoro, chloro et bromoacétates de méthyle d_0 et d_3

Ces composés ont été obtenus par action du méthanol d_0 et d_3 sur les chlorures d'acide appropriés. Après distillation, les produits sont purifiés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne XF 1150. La pureté des dérivés deutériés est contrôlée par R.M.N. et spectrométrie infrarouge.

Iodo et cyanoacétates de méthyle

L'ester iodé a été préparé en faisant réagir du méthanol sur l'acide iodoacétique. Le produit extrait du milieu réactionnel est distillé à plusieurs reprises et décoloré sur charbon actif avant l'utilisation. Il est très instable et se décompose rapidement même conservé à l'abri de la lumière.

Le cyanoacétate de méthyle (Aldrich) a été purifié par chromatographie en phase gazeuse sur colonne SE30.

Conditions expérimentales

Spectrométrie d'absorption infrarouge

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 521. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Les solutions ont été examinées à 25°C sous des épaisseurs de 0,2 mm. L'étude de l'influence de la température a été réalisée au moyen d'une cellule d'épaisseur 0,5 mm équipée d'une résistance chauffante. L'intervalle de températures ex-

TABLEAU 1

Acétates de méthyle α substitués; paramètres expérimentaux utilisés pour le calcul des moments dipolaires ($T = 25^\circ\text{C}$)

Composés	Solvants	α	β	P_2^∞ (cm^3)	RM_D (cm^3)	μ (Debye)
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	CCl_4	12,07	0,23	144,93	17,52	2,49
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	CCl_4	9,66	0,20	137,21	22,59	2,38
	C_6H_6	5,87	-0,65	136,04	22,59	2,37
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	CCl_4	5,88	-0,09	119,44	25,47	2,14
	C_6H_6^a	3,45	-0,52	127,97	25,47	2,24
$\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	C_6H_6	15,15	-0,24	308,87	22,26	3,74

^a $\mu = 2,29$ D (réf. 12).

aminé est $20\text{--}80^\circ\text{C}$. Les solvants utilisés ont été préalablement desséchés sur hydrure de calcium. A l'état solide, les composés ont été étudiés suivant la technique habituelle; film-cristallin obtenu par solidification du composé liquide.

Chromatographie en phase vapeur

Nous avons utilisé un chromatographe préparatif de marque Varian Aérogaph, modèle Autoprep 705.

Dipolmétrie

Les moments dipolaires ont été calculés par la formule de Debye, les polarisations moléculaires étant évaluées par la méthode d'Halverstadt et Kumler. La réfraction molaire (RM_D) des composés a été calculée par additivité des réfractions de liaison. Les constantes diélectriques des solutions ont été mesurées à l'aide d'un dipolmètre de type W.T.W. Les paramètres expérimentaux utilisés pour le calcul des moments dipolaires sont donnés dans le Tableau 1.

IDENTIFICATION DES CONFORMERES

Des travaux antérieurs [13] effectués sur les dérivés de l'éthane $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{X}$, il ressort que la fréquence de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ du groupe méthylène au pied du substituant X dépend de la nature de ce dernier (Tableau 2).

Dans le cadre de notre étude, nous avons été conduits à déterminer la fréquence $\delta(\text{CH}_2)$ associée au fragment $\text{--CH}_2\text{CN}$. On peut remarquer que l'effet d'un groupe --CN est comparable à celui d'un atome d'iode.

Récemment, nous avons montré [1] que la corrélation "fréquence $\delta(\text{CH}_2)$ –structure" mise en évidence lors de l'étude des cétones [14] s'applique également aux halogénures d'halogénoacétyle. Rappelons que les résultats obtenus dans le cadre de ces déterminations conduisent à prévoir une fréquence $\delta(\text{CH}_2)$

TABLEAU 2

Dérivés monosubstitués de l'éthane ($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{X}$); fréquences expérimentales (cm^{-1}) des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$

	X				
	F	Cl	Br	I	C≡N
$\delta(\text{CH}_2)$	1480	1453	1446	1436	1432

TABLEAU 3

Acétates de méthyle α substitués; fréquences (cm^{-1}) des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes méthylène (état dissous, solvant CCl_4)

Composés	$\delta(\text{CH}_2)^a$		$ \Delta \delta(\text{CH}_2) $
	syn	gauche	
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1442 (52) ^b	-	-
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1413 (44)	1423 (17)	10
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1405 (21)	1418 (31)	13
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	-	1412 (49)	-
$\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3^c$	1400 (21)	-	-
$\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3^d$	1396	-	-

^aLes valeurs entre parenthèses correspondent aux coefficients d'extinction molaire apparents ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) calculés après résolution numérique des massifs $\delta(\text{CH}_2)$.

^bBande d'absorption commune aux conformères syn et anti.

^cEntre 1400 et 1500 cm^{-1} le spectre du composé présente en outre une bande intense (1436 cm^{-1}) accompagnée d'un épaulement (1450 cm^{-1}) qui correspondent aux vibrations de déformation du groupement méthyle.

^dSpectre du liquide pur [4].

similaire pour des conformères syn et anti et des fréquences différenciées dans le cas d'une isométrie syn-gauche: $\delta(\text{CH}_2)_g > \delta(\text{CH}_2)_s$.

En vue de faciliter l'identification des bandes d'absorption caractéristiques du groupe méthylène, nous avons préparé les halogénoacétates de méthyle d_3 . Les fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ relevées dans les spectres des différents composés sont rassemblées dans le Tableau 3. Les fréquences des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ et les moments dipolaires des molécules sont par ailleurs précisés dans les Tableaux 4 et 5.

Comme nous venons de l'indiquer dans l'introduction, à l'état dissous, le chloroacétate de méthyle et son homologue bromé se présentent sous des formes syn et gauche (Fig. 1).

Notons tout d'abord que l'étude de la polarité des molécules conduit à des résultats compatibles avec ces données; l'examen du Tableau 5 permet en effet

TABLEAU 4

Acétate de méthyle et dérivés α substitués; fréquences (cm^{-1}) des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement carbonyle (état dissous, solvant CCl_4)

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})^a$		$\Delta \nu(\text{C}=\text{O}) $
	gauche	syn	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$			1747(879)
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1749(332) ^b	1777(378)	28
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1747(294) ^b	1776(441)	29
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1748(282)	1772(246)	24
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1742(270)	1767(246)	25
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1746(381)	1764(129)	18
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1743(463)	1761(149)	18
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	1742(673)		-
$\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$		1756(410)	-

^aLes nombres entre parenthèses représentent les valeurs des coefficients d'extinction molaire apparents exprimés en $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

^bBande d'absorption correspondant au conformère anti.

TABLEAU 5

Acétates de méthyle α substitués; valeurs expérimentales et théoriques des moments dipolaires des molécules (Debye)

Composés	Solvants	Moments mesurés ($T=25^\circ\text{C}$)	Moments calculés ^a	
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	CCl_4	2,49	3,15(s)	0,48(a)
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	CCl_4	2,38	2,73(s)	1,42(g)
	C_6H_6	2,37		
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	CCl_4	2,14	-	-
	C_6H_6	2,24		
$\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	C_6H_6	3,74	3,89(s)	2,48(g)

^aMoments dipolaires calculés par la méthode M.N.D.O.

a = anti; s = syn; g = gauche.

de constater que les moments des deux composés sont intermédiaires entre ceux des conformères précités. (En l'absence d'une modification structurale notable, le passage du dérivé chloré au dérivé bromé doit avoir une incidence assez faible sur le moment des conformères).

Par ailleurs, les spectres des deux dérivés examinés à l'état dissous présentent entre 1400 et 1500 cm^{-1} un doublet dont l'origine conformationnelle ne fait aucun doute: le spectre du dérivé chloré examiné à l'état solide [11] ne

comporte plus en effet que la composante de plus basse fréquence attribuable d'après les règles de corrélation données plus haut au conformère syn.

Il apparaît donc que l'influence du groupe $-\text{CO}_2\text{Me}$ sur les fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ est comparable à celle du fragment $-\text{COX}$ des halogénures d'halogénoacétyle. On observe toutefois que l'écart entre les composantes des doublets ($+11 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) est plus faible que pour ces derniers composés ($+17 \text{ cm}^{-1}$).

Dans le cas du dérivé fluoré, les données du Tableau 2 conduisent à prévoir des fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ supérieures de 34 cm^{-1} à celles du dérivé bromé. Le spectre infrarouge du fluoroacétate de méthyle comporte une bande d'absorption à 1441 cm^{-1} (Tableau 3), fréquence voisine de celle que l'on détermine pour un conformère syn ou anti en tenant compte de la remarque précédente ($1405 + 34 = 1439 \text{ cm}^{-1}$).

L'analyse des autres régions du spectre de la molécule deutérée montre qu'à l'état dissous (solvant CCl_4 ou CS_2) les deux formes précitées coexistent. On constate en effet la présence de nombreux doublets dont l'une des composantes (bande associée à la forme anti) est absente dans le spectre du solide. Cette surabondance de fréquences s'observe notamment pour les vibrations $2\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$. Conformément à la règle déduite des études conformationnelles antérieures, on remarque par ailleurs que l'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ de plus haute fréquence qui correspond nécessairement au conformère syn est fortement exaltée dans les solvants polaires tels que l'acétonitrile. Notons enfin que le moment dipolaire mesuré (2,14D) est compatible avec la présence des deux formes précitées (Tableau 5).

Pour l'iodoacétate de méthyle, les données du Tableau 2 amènent à prévoir des bandes $\delta(\text{CH}_2)$ déplacées d'environ 10 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à celles du dérivé bromé. Cette dernière remarque permet de situer la bande caractéristique du conformère syn à 1395 cm^{-1} et celle du conformère gauche à 1408 cm^{-1} . En fait, le spectre de l'ester iodé ne comporte qu'une seule absorption à 1412 cm^{-1} qu'il convient d'associer d'après nos prévisions à un conformère gauche. Notons aussi que la présence d'une seule bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1742 cm^{-1} , fréquence voisine de celle que l'on observe pour l'acétate de méthyle (1747 cm^{-1}), confirme pleinement cette attribution. (La bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ présente vers les hautes fréquences une légère dissymétrie attribuée par certains auteurs [8] à la présence d'un deuxième isomère en très faible proportion. On peut remarquer que l'étude des vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ ne nous a pas permis de confirmer cette hypothèse.)

En ce qui concerne le cyanoacétate de méthyle d_3 , on prévoit des fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ voisines de celles du dérivé iodé et les remarques que nous venons de formuler pour ce dernier composé conduisent à faire correspondre l'absorption à 1396 cm^{-1} à un conformère syn ou anti. Toutefois, comme le moment dipolaire expérimental (3,74 D) est très proche du moment calculé pour l'isomère syn (3,82 D), on peut supposer que l'ester cyané existe essentiellement sous cette dernière conformation. Ici encore, le spectre du dérivé ne comporte qu'une

seule bande d'absorption attribuable aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1756 cm^{-1} . Remarquons que l'écart de fréquence calculé par rapport à l'acétate de méthyle, $|\nu(\text{C}=\text{O})| = 9 \text{ cm}^{-1}$, diffère notablement de ceux que l'on peut observer pour les conformères syn des dérivés halogénés (Tableau 4); il dénote l'existence d'une interaction assez faible entre les groupes CN et CO qui se trouvent séparés l'un de l'autre par deux liaisons C-C, situation que l'on ne retrouve pas pour les dérivés halogénés où les liaisons C-X et C=O sont plus proches.

La confrontation des spectres du dérivé cyané examiné sous différents états physiques a par ailleurs montré que la cristallisation du composé provoque la disparition de quelques bandes d'absorption observées sur le spectre du liquide. Ce phénomène est caractéristique de l'existence d'équilibres conformationnels [3,4] dont l'origine peut être liée, comme nous l'avons indiqué précédemment, à la rotation d'un ou plusieurs groupements. Une étude approfondie de ce problème est en cours.

Dosage conformationnel

Le dosage conformationnel à 25°C des dérivés de l'acétate de méthyle à l'état dissous (solvant CCl_4) a été effectué par dipolmétrie et spectrométrie infrarouge. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6.

Pour évaluer la proportion des formes en présence par dipolmétrie, nous avons adopté les géométries des conformères déduites de l'étude théorique des molécules par la méthode P.C.I.L.O. et calculé leur moment dipolaire par la méthode M.N.D.O. (Tableau 5). Dans la mesure où l'orientation relative des liaisons C=O et O-CH₃ est analogue dans toutes les molécules en présence, on peut estimer que la dipolmétrie permet de déterminer la proportion des conformères liés exclusivement à la rotation du groupe ΣCH_2 .

En spectrométrie infrarouge, les déterminations ont été effectuées à l'aide du doublet associé aux vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes méth-

TABLEAU 6

Acétates de méthyle α substitués; pourcentages de forme gauche déterminés par spectrométrie infrarouge et dipolmétrie (solvant, CCl_4)

Composés	Spectrométrie infrarouge	Dipolmétrie
$\text{CNCH}_2\text{COOCH}_3$	0	12 ^a
$\text{FCH}_2\text{COOCD}_3$	-	38 ^b
$\text{ClCH}_2\text{COOCD}_3$	28	34
$\text{BrCH}_2\text{COOCD}_3$	60	54
$\text{ICH}_2\text{COOCD}_3$	100	-

^aPourcentage calculé en supposant un équilibre syn-gauche comme le prévoit la théorie.

^bPourcentage de conformère anti.

ylène en supposant les coefficients d'extinction molaire apparents des bandes des différentes formes en présence identiques. La validité de cette dernière hypothèse a pu être confirmée expérimentalement pour différentes séries de molécules [15]. Elle est liée pour une grande part au fait que les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ ne sont que très faiblement couplées avec les autres mouvements de la molécule et que les largeurs de bande à la demi-intensité sont généralement assez voisines. Les massifs d'absorption ont été résolus numériquement à l'aide du programme de Jones [16].

Compte tenu des approximations formulées dans les calculs, on peut estimer que les résultats obtenus par les deux techniques sont concordants; ils mettent en évidence une augmentation du pourcentage de forme gauche lorsqu'on passe du dérivé chloré au dérivé iodé, phénomène qu'il convient d'associer essentiellement à l'encombrement stérique des substituents.

DETERMINATIONS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES DES ENERGIES D'ISOMERISATION

L'étude théorique des acétates de méthyle α substitués ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{CN}$) a été effectuée par la méthode P.C.I.L.O. Les paramètres géométriques adoptés pour les calculs sont rassemblés dans le Tableau 7. Les longueurs des liaisons et les angles valenciels du groupement CO_2Me sont ceux de l'acétate de méthyle [17]. Les paramètres structuraux afférents au groupe ΣCH_2 ont été supposés identiques à ceux précédemment adoptés pour les halogénures d'halogénoacétyle [1] ou le cyanure d'allyle [18].

En vue de préciser l'incidence de l'orientation des groupes OMe , Me et ΣCH_2 sur l'énergie des molécules (Fig. 2), nous avons fait varier l'angle φ_1 de 0–360° C par pas de 30°, l'angle φ_2 étant successivement égal à 0 et 60°. Pour chaque couple de valeurs (φ_1, φ_2) nous avons fait évoluer l'angle de torsion définissant l'orientation relative des liaisons C-X et C=O par pas de 20° dans les domaines correspondant à des conformations énergétiquement défavorisées et par pas de 1° au voisinage des minimums.

Les résultats obtenus révèlent pour les trois esters à l'état gazeux ou dissous, l'existence de deux conformations énergétiquement privilégiées présentant les groupes OMe et C=O en position syn ($\varphi_1=180^\circ, \varphi_2=60^\circ$) et suivant les cas, les liaisons C=O et C-X en position syn, anti ou gauche (Tableau 8).

Dans le cas du dérivé fluoré, les données théoriques tout comme l'analyse des spectres amènent à conclure à l'existence d'un équilibre syn-anti.

Par ailleurs, l'étude de l'influence de la température sur le doublet $\nu(\text{C=O})$ du dérivé deutéré dissous dans le tétrachloroéthylène conduit à une énergie d'isomérisation ($E_s - E_a = 158 \text{ cal}$) qui n'est pas incompatible avec la valeur théorique (600 cal). On doit aussi noter que la proportion de forme anti déduite des mesures de moments dipolaires (38%) est très proche de celle que l'on peut

TABLEAU 7

Acétates de méthyle α substitués; paramètres géométriques utilisés dans les calculs P.C.I.L.O.

Paramètres ^a	FCH ₂ CO ₂ CH ₃ [1,17]	ClCH ₂ CO ₂ CH ₃ [1,17]	CNCH ₂ CO ₂ CH ₃ [17,18]
C ₁ -X ₆	1.380	1.760	-
C ₁ -C ₆	-	-	1.488
C ₁ -C ₂	1.540	1.520	1.509
C ₂ =O ₅	1.206	1.206	1.206
C ₂ -O ₃	1.357	1.357	1.357
C ₄ -O ₃	1.438	1.438	1.438
C ₆ -N ₇	-	-	1.160
C ₁ -H ₇	1.090	1.090	-
C ₁ -H ₈	1.090	1.090	1.090
C ₁ -H ₉	-	-	1.090
C ₄ -H ₉	1.078	1.078	-
C ₄ -H ₁₀	1.078	1.078	1.078
C ₄ -H ₁₁	1.078	1.078	1.078
C ₄ -H ₁₂	-	-	1.078
C ₁ -C ₂ =O ₅	125.0	127.0	127.0
C ₁ -C ₂ -O ₃	111.4	111.4	111.4
C ₂ -C ₁ -X ₆	110.0	112.0	109.5
C ₁ -C ₆ =N ₇	-	-	180.0
C ₂ -O ₃ -C ₄	116.4	116.4	116.4
O ₅ =C ₂ -O ₃	123.0	123.0	123.0
H ₇ -C ₁ -C ₂	111.3	111.3	-
H ₈ -C ₁ -C ₂	111.3	111.3	109.5
H ₉ -C ₄ -O ₃	109.1	109.1	-
H ₁₀ -C ₄ -O ₃	109.1	109.1	109.1
H ₁₁ -C ₄ -O ₃	109.1	109.1	109.1
H ₁₂ -C ₄ -O ₃	-	-	109.1

^aIndexation des atomes correspondant à celle de la Fig. 2, les longueurs de liaison sont exprimées en Å.

calculer (34%) en assimilant la valeur expérimentale de la différence d'énergie entre isomères à ΔG_{298}^0 . Dans le cadre d'une hypothèse similaire, le pourcentage de forme anti déduit de l'énergie d'isomérisation calculée théoriquement est de 26%.

En ce qui concerne le dérivé cyané, la théorie privilégie les formes syn et gauche ($\theta=110^\circ$) et les données afférentes à l'état gazeux (Tableau 8) sont assez proches de celles publiées antérieurement par d'autres auteurs (cf. Introduction). A l'état dissous, le conformère syn a la plus faible énergie; nous avons vu précédemment que l'analyse des vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ amène à conclure à la présence exclusive de ce dernier conformère, tandis que la mesure des moments dipolaires laisse supposer la présence d'une deuxième forme en faible proportion.

TABLEAU 8

Acétates de méthyle α substitués; énergies d'isomérisation calculées pour les états gazeux (méthode P.C.I.L.O.) et dissous (formalisme d'Onsager)

Composés	φ_1	φ_2	θ minimum d'énergie ^a	Energies ^b (kcal mol ⁻¹)	ΔE^b (kcal mol ⁻¹)	μ^c (Debye)	ΔE^d (kcal mol ⁻¹)
FCH ₂ CO ₂ CH ₃	180	60	0 (s)	-56349,156	0.40	3.14	0.0
			180 (a)	-56349,557	0.0	0.48	0.60
CNCH ₂ CO ₂ CH ₃	180	60	0 (s)	-50597,616	0.51	3,89	0.0
			110 (g)	-50598,126	0.0	2.48	0.35
ClCH ₂ CO ₂ CH ₃	180	60	0 (s)	-49156,652	0.51	2.73	0.0
			120 (g)	-49157,162	0.0	1.42	0.01

^as = syn; a = anti; g = gauche.

^bEtat gazeux.

^cMoments dipolaires calculés par la méthode M.N.D.O. Les variations d'énergie dues à la solvation des conformères ont été déterminées à l'aide de ces valeurs.

^dDifférence d'énergie entre conformères calculée pour l'état dissous dans le formalisme d'Onsager [19] (solvant, CCl₄ ou C₆H₆ dans le cas de CNCH₂CO₂CH₃).

L'approche théorique du dérivé chloré dans l'hypothèse d'une structure moléculaire analogue à celle du chlorure de chloroacétyle conduit à des résultats qui diffèrent sensiblement de ceux de Fausto et Teixeira-Dias [11]. En particulier, l'énergie d'isomérisation syn-gauche calculée pour l'état gazeux dans le cadre de notre travail, soit $\Delta E = 0,51$ kcal mol⁻¹, est de signe opposé à celle trouvée par les auteurs précités. En fait, les vérifications que nous avons effectuées amènent à constater que ce désaccord est essentiellement lié au choix des paramètres structuraux qui n'ont jamais été déterminés expérimentalement.

En conclusion, les résultats que nous venons de présenter montrent que les acétates de méthyle α substitués constituent un nouveau champ d'application de la sonde conformationnelle $\delta(\text{CH}_2)$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Maury et J. Petrissans, *J. Mol. Struct.*, 222 (1990) 329.
- 2 H. Laato et R. Isotalo, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 2119.
- 3 S.W. Charles, G.I.L. Jones et N.L. Owen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 69 (1973) 1454.
- 4 S. Deepali et J.E. Katon, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 3057.
- 5 R. Das, S. Chattopadhyay et G.S. Kastha, *Indian J. Phys.*, 53B (1979) 297.
- 6 L.J. Bellamy et R.L. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4294.
- 7 M.L. Josien et C. Castinel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 801.
- 8 I.M. Ginzburg et B.P. Tarasov, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 2740.
- 9 J.E. Katon et S. Deepali, *Spectrochim. Acta, Part A*, 33 (1977) 45.
- 10 Y. Mido et M. Hashimoto, *J. Mol. Struct.*, 129 (1985) 253.

- 11 R. Fausto et J.J.C. Teixeira-Dias, *J. Mol. Struct.*, 144 (1986) 225.
- 12 B. Krishna et R.K. Upadhyay, *J. Chem. Soc.*, 18 (1970) 3144.
- 13 J.P. Lere-Porte, J. Petrisans et S. Gromb, *J. Mol. Struct.*, 34 (1976) 55.
- 14 A. Bonniol, J. Galsomias et J. Petrisans, *C.R. Acad. Sci.*, 288 (1979) 407.
- 15 J.P. Lere-Porte, A. Bonniol, J. Petrisans, C. Charlon et G. Luu-Due, *J. Mol. Struct.*, 98 (1983) 77.
- 16 R.N. Jones, *Computer programs for Infrared Spectrophotometry*, National Research Council of Canada, N° 12, 1969.
- 17 W. Pyckhout, C. van Alsenoy et H.J. Geise, *J. Mol. Struct.*, 144 (1986) 265.
- 18 B. Silvi et C. Sourisseau, *J. Chem. Phys.*, 78(1) (1976) 101.
- 19 L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486.