

ANALYSE CONFORMATIONNELLE THEORIQUE  
DU FLUORURE DE L'ACIDE CYCLOPROPANECARBOXYLIQUE.

M. PELISSIER, C. LEIBOVICI & J-F. LABARRE.

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul SABATIER

TOULOUSE (France)

(Received in France 15 August 1971; received in UK for publication 6 September 1971)

Depuis la mise en évidence en 1964 par BARTELL *et al.*<sup>(1)</sup> de conformations privilégiées dans le cyclopropanecarbaldéhyde et la cyclopropylméthylcétone, un certain nombre d'études physico-chimiques et théoriques ont été consacrées à l'analyse conformationnelle de ces molécules et d'isologues diversement substitués<sup>(2,3,4,5,6,7,8)</sup>.

L'utilisation de la méthode du champ self-consistant dans l'approximation I.N.D.O. de POPLÉ *et al.*<sup>(9)</sup> nous a tout récemment permis d'analyser de manière critique l'ensemble de ces travaux antérieurs et de proposer<sup>(10)</sup> une description conformationnelle rendant compte au mieux de l'expérience. Devant le caractère encourageant des premiers résultats ainsi obtenus, nous avons appliqué le même procédé de calcul à l'analyse conformationnelle du fluorure de l'acide cyclopropanecarboxylique dont VOLTRAUER et SCHWENDEMAN<sup>(11)</sup> ont tout récemment donné une description précise au moyen de la spectroscopie micro-ondes.

Les calculs ont été effectués dans le cadre des paramétrisations originales<sup>(9)</sup> sur un ordinateur IBM 360-75. La géométrie retenue figure dans le tableau 1 et les résultats obtenus sont confrontés à l'expérience dans le tableau 2.

LONGUEURS DES LIAISONS		ANGLES DES LIAISONS	
C - O	1,181 Å	(C-C-O)	128°
C - F	1,348 Å	(C-C-F)	110°
C - H	1,115 Å	(C-C-H)	117,1°
C <sub>sp<sup>3</sup></sub> - C <sub>sp<sup>3</sup></sub>	1,507 Å		
C <sub>sp<sup>2</sup></sub> - C <sub>sp<sup>3</sup></sub>	1,490 Å		

Tableau 1

	METHODE I.N.D.O.	EXPERIENCE
$-\Delta G^\circ$ (kcal/mole)	0,39	$0,572 \pm 0,085$
$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mole)	4,1	$5,7 \pm 0,71$
$\theta$ ( $^\circ$ )	97	101,3
$\mu_{(s-cis)}^{(D)}$	3,05	$3,28 \pm 0,03$
$\mu_{(s-trans)}^{(D)}$	3,07	$3,46 \pm 0,03$

Tableau 2

L'examen de ce tableau 2 appelle les remarques suivantes :

1° Calculs et expérience sont en accord sur le fait que la forme s-cis de la molécule étudiée est plus stable que la forme s-trans (Figure 1), l'accord entre les valeurs expérimentale et théorique de  $\Delta G^\circ = E(s-cis) - E(s-trans)$  étant particulièrement bon ;



Figure 1

2° un accord presque aussi satisfaisant est obtenu entre les valeurs de la barrière à la rotation  $\Delta G^\ddagger$  (mesurée avec la forme s-cis comme référence) et celles de l'angle de rotation  $\theta$  pour lequel cette barrière est observée. L'origine même de cette barrière à la rotation peut être analysée par l'examen de la matrice d'interaction : on voit ainsi qu'aussi bien la

barrière à la rotation intramoléculaire  $\Delta G^\ddagger$  que la différence  $\Delta G^\circ$  est essentiellement le fait d'une différence des énergies d'interaction entre atomes liés (Tableau 3). L'origine de  $\Delta G^\ddagger$  est donc ici la même que dans le cas des composés carbonylés  $\alpha$ -cyclopropaniques antérieurement étudiés<sup>(10)</sup> mais il existe par contre une différence fondamentale dans celle de  $\Delta G^\circ$  puisque, pour les molécules dont nous venons de parler, cette quantité devait son existence à une variation des énergies d'interaction entre atomes non liés.

$E_\ell$  : Somme des termes d'énergie monocentriques et bicentriques entre atomes liés.

$E_{nl}$  : Somme des termes d'énergie bicentriques entre atomes non liés.

$$E_\ell^{\theta=0^\circ} - E_\ell^{\theta=100^\circ} = + 4,29 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{nl}^{\theta=0^\circ} - E_{nl}^{\theta=100^\circ} = - 0,20 \text{ kcal/mole}$$

$$E_\ell^{\theta=0^\circ} - E_\ell^{\theta=180^\circ} = + 0,44 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{nl}^{\theta=0^\circ} - E_{nl}^{\theta=180^\circ} = - 0,05 \text{ kcal/mole}$$

Tableau 3

3° L'approximation I.N.D.O. permet de proposer des valeurs des moments dipolaires des formes s-cis et s-trans tout à fait comparables à celles obtenues par effet STARK. L'ordre relatif des formes s-cis et s-trans est en outre respecté et cet ensemble de résultats est particulièrement satisfaisant si l'on remarque que le calcul porte sur des géométries standard non optimisées.

Il s'avère donc que la méthode S.C.F.-L.C.A.O.-M.O. dans l'approximation I.N.D.O. semble bien adaptée à l'analyse conformationnelle, aussi bien d'ailleurs en chimie organique que dans le domaine des composés de coordination qui relèvent plutôt de la chimie minérale<sup>(12)</sup>.

#### REFERENCES

- (1) L.S. BARTELL, B.L. CARROLL et J.P. GUILLORY, Tetrahedron Letters, 705 (1964).
- (2) L.S. BARTELL et J.P. GUILLORY, J. Chem. Phys., 43, 647 (1965).

- (3) L.S. BARTELL, J.P. GUILLORY et A.T. PARKS, J. Phys. Chem., 69, 3043 (1965).
- (4) G.J. KARABATSOS et N. HSI, J. Am. Chem. Soc., 87, 2864 (1965).
- (5) H.N. VOLTRAUER et R.H. SCHWENDEMAN, J. Chem. Phys., 54, 268 (1971).
- (6) R. HOFFMANN, Tetrahedron Letters, 3819 (1965).
- (7) J.L. PIERRE et P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. Fr., 1690 (1966).
- (8) J.E. KEATON, W.R. FEAIRHELLER et J.T. MILLER Jr., J. Chem. Phys., 49, 823 (1968).
- (9) J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH, Ibid., 47, 2026 (1967).
- (10) M. PELISSIER, A. SERAFINI, J. DEVANNEAUX, J-F. LABARRE et J-F. TOCANNE, Tetrahedron, (1971) sous presse.
- (11) H.N. VOLTRAUER et R.H. SCHWENDEMAN, J. Chem. Phys., 54, 269 (1971).
- (12) J-F. LABARRE et C. LEIBOVICI, Internat. J. Quantum Chem., (1971) sous presse.