

STABILISATION DE DEUX CHARGES POSITIVES ADJACENTES : ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE
DES IONS ALPHA-CETOCARBENIUM

M. Charpentier-Morize[†], J.M. Lefour et Nguyen Trong Anh^{††}

[†]Groupe de recherche n°12, CNRS, 2 à 8 rue H. Dunant, 94320 Thiais

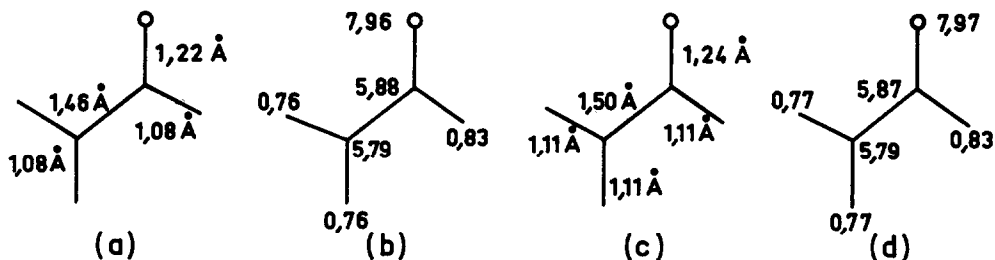
^{††}Laboratoire de Chimie Théorique¹, Bâtiment 490, Université de
Paris-Sud, 91405 Orsay, FRANCE

(Received in France 21 March 1974; received in UK for publication 1 April 1974)

D'après la "règle de l'alternance des charges", les structures limites comportant deux charges adjacentes de même signe ont des poids très faibles en résonance². Une extension abusive de cette règle a conduit les chimistes à nier pendant longtemps l'existence des ions α -cétocarbénium. Des travaux expérimentaux récents infirment ce point de vue³. En pratique, le problème est donc tranché. On peut toutefois se poser deux questions :
a) Comment fait la molécule pour stabiliser deux charges positives adjacentes ? b) Combien d'énergie faut-il dépenser en plus pour engendrer un ion α -cétocarbénium à la place d'un ion "ordinaire" ?

Dans cette communication, nous tenterons de répondre à ces deux questions en utilisant une méthode analogue à celle employée par d'autres auteurs dans l'étude du cation éthyle⁴. L'étude perturbative est complétée par des calculs ab initio (STO-3G)⁵ avec interaction de configurations.

Etude de la forme éclipse E de l'ion cétocarbénium dérivé de l'acétaldéhyde. Si on calcule, avec des géométries standard (angles : 120° ou 109°28' ; longueurs : H-C(sp³) = 1,09 Å ; H-C(sp²) = 1,08 Å ; C-C(sp³- sp³) = 1,54 Å ; C-C(sp³- sp²) = 1,52 Å ; C-C(sp² - sp²) : 1,46 Å ; C=O=1,22 Å), les énergies de l'éthane, du cation éthyle, de l'acétaldéhyde et de la forme éclipse E de l'ion cétocarbénium, on trouve qu'il faut dépenser en plus 15 kcal/mole pour engendrer un ion α -cétocarbénium. Cette valeur correspond vraisemblablement à une limite supérieure.



Forme éclipsee E (tous les atomes coplanaires)

(b) = densités électroniques correspondantes à la géométrie (a)

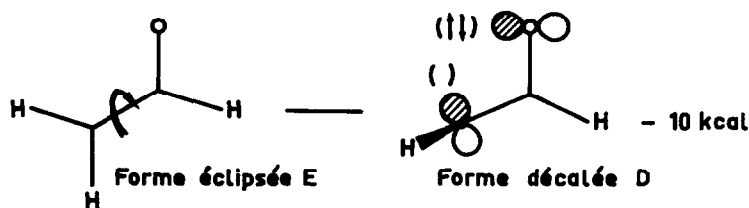
(d) = densités électroniques correspondantes à la géométrie (c)

En effet, les angles et les longueurs standard utilisés dans ce calcul sont ceux des molécules neutres, et les ions vont se stabiliser en s'éloignant de cette géométrie idéalisée. Les distorsions seront d'autant plus importantes que les ions sont moins stables. Autrement dit, dans le calcul précédent, nous avons commis des erreurs par excès sur les énergies des ions, mais l'erreur sur le cation éthyle est plus faible.

La stabilisation de l'ion α -cétocarbénium peut se faire soit par effet coulombien, soit par effet orbitalaire. Puisque tous les atomes portent des charges positives (fig.b), on peut s'attendre à un allongement de toutes les liaisons sous l'effet de la répulsion électrostatique. En ce qui concerne les interactions orbitalaires, la plus importante est celle entre l'orbitale p vide du carbone et l'orbitale π occupée du carbonyle. Il en résulte un transfert de charge qui doit allonger la liaison CO et raccourcir la liaison CC. En résumé, toutes les liaisons doivent s'allonger, sauf peut-être la liaison CC, soumise à deux effets opposés.

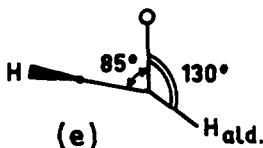
Ce raisonnement qualitatif est confirmé par le calcul. En optimisant séparément chaque variable, on trouve que les meilleures valeurs sont : CH=1,11 Å ; CO = 1,24 Å ; CC = 1,5 Å . En passant de la géométrie (a) à la géométrie (c), on stabilise le cation de 2,7 kcal/mole. A titre de comparaison, en optimisant les longueurs de liaison dans le cation éthyle, on ne gagne que 1,5 kcal/mole. Ceci confirme que 15 kcal/mole est bien une limite supérieure du "coût" nécessaire à la création d'une charge positive en α d'un carbonyle.

Notons que l'allongement de la liaison CC ne signifie nullement que les effets coulombiens l'emportent sur les effets orbitalaires. En effet si, gardant les autres paramètres constants, on fait varier l'angle dièdre (HCH, OCH) de 0° (forme éclipsee E) à 90° (forme décalée D) on déstabilise l'ion α -cétocarbénium d'une dizaine de kcal/mole. Or, cette transformation, si elle détruit complètement la conjugaison allylique, ne fait probablement varier que de peu les



répulsions coulombiennes. On peut donc estimer que la conjugaison donne une stabilisation d'environ 10 kcal/mole tandis que la diminution des répulsions électrostatiques, obtenue par allongement des liaisons, ne donne qu'une stabilisation d'environ 3 kcal/mole.

Etude de la forme décalée D. Si le raisonnement précédent est correct, pour stabiliser un ion α -cétocarbénium, il suffit en première approximation d'accroître au maximum les interactions orbitales favorables. On peut donc prévoir que la forme décalée D sera stabilisée par la fermeture de l'angle COO, car le recouvrement entre l'orbitale p vide du carbone et le doublet p de l'oxygène est alors amélioré. Effectivement, nous avons trouvé que la géométrie (e) suivante

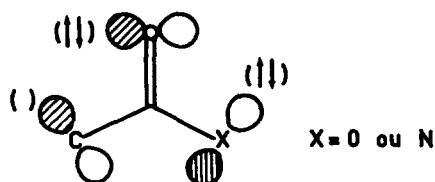


est plus stable que la géométrie (a) de 10 kcal/mole. Deux points méritent d'être signalés :

1) une analyse détaillée des O.M. montre que la liaison σ CO est nettement plus stable que les liaisons CC et CH_{ald} (H_{ald} désignant l'hydrogène aldéhydique) qui ont à peu près la même énergie. Il en résulte que la liaison CH_{ald} est repoussée plus fortement par CC que par CO, ce qui explique que l'angle OCH_{ald} soit plus petit que l'angle CCH_{ald} (130° contre 145°).

2) Par rapport au cation éthyle, l'ion α -cétocarbénium dans la géométrie (e) n'est déstabilisé que de 6,5 kcal/mole. Or cette géométrie (e) correspond à l'optimisation de seulement deux paramètres, à savoir les angles CCO et OCH_{ald} : ce n'est donc vraisemblablement pas le minimum minimorum et une amélioration est encore possible. Par conséquent, si la molécule peut prendre la géométrie décalée D, il n'est guère plus difficile d'engendrer un ion α -cétocarbénium qu'un carbénium "ordinaire": au pire, cela nécessite \sim 5 kcal/mole de plus. Par contre, si des contraintes stériques imposent la forme éclipsée E, le coût peut atteindre une quinzaine de kcal/mole.

Les ions α -cétocarbénium dérivés de RCOOMe, RCONH₂ et RCONMe₂ sont en cours d'étude dans notre laboratoire. Notons dès maintenant que pour ces composés, une stabilisation "aromatique" (annulène de Moebius à 4 électrons) serait possible dans la géométrie décalée :



Nous remercions O. Eisenstein pour d'intéressantes discussions et le CNRS pour une dotation en heures de calcul.

BIBLIOGRAPHIE

1. Le Laboratoire de Chimie Théorique fait partie du Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, associé au CNRS.
2. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1948, p. 199.
3. M. Charpentier-Morize, Bull.Soc.Chim.France, sous presse, et références citées.
4. R. Hoffmann, L. Radom, J.A. Pople, P.von R. Schleyer, W.J. Hehre et L. Salem, J.Amer.Chem.Soc., **94**, 6221 (1972) ; W.L. Jorgensen et L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, N.Y. 1973, p.31.
5. W.J. Hehre, R.F. Stewart et J.A. Pople, J.Chem.Phys., **51**, 2657(1969).