

DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ION PROPYLENE-BENZENIUM
 PAR LA METHODE SEMI-EMPIRIQUE INDO : SITE PREFERENTIEL D'ATTAQUE NUCLEOPHILE

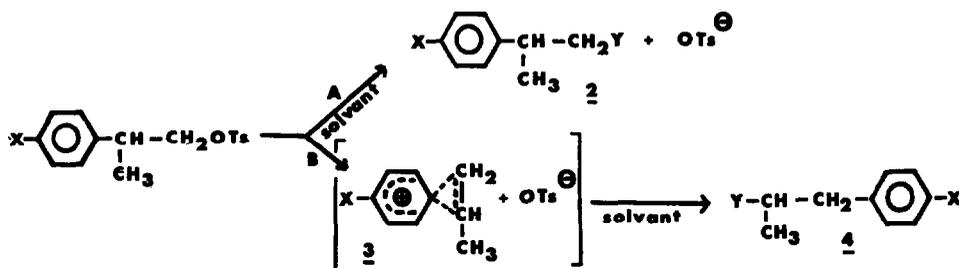
par A. LOUPY (*) a) et B. ANCIAN b)

a) Groupe de Recherche n° 12, CNRS, 2 à 8 rue H. Dunant, 94320 THIAIS, France

b) Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII
 associé au CNRS, 75005 PARIS, France

(Received in France 3 December 1974; received in UK for publication 10 February 1975)

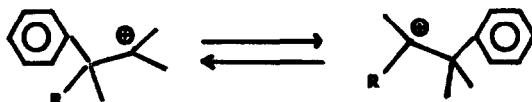
La solvolysse des tosylates d'aryl-2 propyle-1 1 a été étudiée de façon très précise tant en milieu protique (1) qu'en milieu aprotique polaire - DMF - (2). Cette réaction a lieu selon deux mécanismes compétitifs A et B :



Le processus A est une solvolysse de type S_N2 par attaque nucléophile du solvant sur le carbone porteur du groupe partant OTs sans changement du squelette carboné. Le processus B est une solvolysse de type S_Ni (3) par ionisation du substrat 1 avec assistance anchimérique du groupement aryle conduisant à l'ion propylène benzénium 3 dans l'étape lente.

L'objet de ce travail est d'examiner la structure et la réactivité de l'ion intermédiaire 3.

Bien que BROWN et KIM (4) aient proposé pour intermédiaires du processus B deux ions carbénium non pontés en équilibre rapide (figure 1), plusieurs arguments viennent s'opposer à ce point de vue :



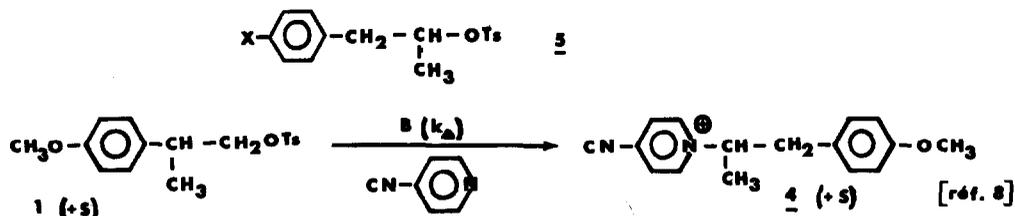
- Figure 1 -

(*) Cette note recouvre une partie de la thèse de Doctorat d'Etat de M. A. LOUPY n° d'ordre C.N.R.S. AO 10102 : correspondance à adresser à cet auteur.

- la valeur quasi-nulle du paramètre ρ de Hammett observée pour la réaction mettant en jeu le carbone en β du cycle aromatique (1,2,5) montre qu'il n'y a pratiquement pas de charge développée sur ce carbone.

- Un calcul MO-STO-3G (6) indique que l'ion éthylène-benzénium (ponté) est plus stable d'au moins 35 kcal/mol que le cation ouvert phényl-2 éthyle (R = H).

- La rétention de configuration observée, lors de solvolyses de type S_N1 , sur les composés optiquement actifs 5 (7) et 1 (8) (voir schéma ci-dessous) suppose l'existence intermédiaire d'un ion cyclique 3.



- L'examen des produits formés à partir des tosylates isomères 1 et 5 (susceptibles de donner le même intermédiaire phénonium 3) montre qu'une attaque nucléophile conduit uniquement au produit secondaire 4 (1,7,9).

Il est donc vraisemblable que l'ion cyclique propylène-benzénium 3 est bien un intermédiaire réactionnel pour le processus B.

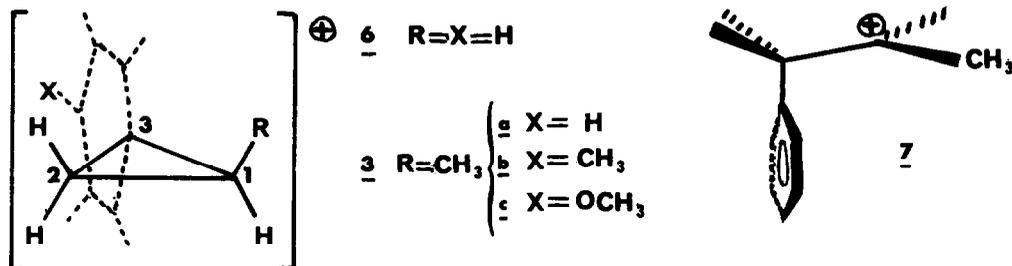
En outre, la dernière observation n'est compatible qu'avec une attaque nucléophile sur le site carboné de l'ion 3 porteur du groupement méthyle, c'est à dire le plus encombré. Cette apparente anomalie nous a incité à rechercher une origine électronique à cette attaque préférentielle. Pour cela, nous avons estimé la délocalisation de la charge positive et les indices de liaison dans l'ion 3 à l'aide de la méthode MO semi-empirique INDO (10); celle-ci est utilisée effectivement pour les ions carbénium et donne des résultats comparables à ceux fournis par des calculs du type ab initio (11,12).

La géométrie retenue pour l'ion propylène benzénium 3 (13) est celle qui a été déterminée théoriquement par HEHRE (6) pour l'ion éthylène-benzénium 6.

Nous avons tout d'abord vérifié que l'ion 3a est plus stable d'environ 115 kcal/mol (*) que la conformation orthogonale-perpendiculaire 7 (6) du

(*) Il est certain que la méthode INDO surestime la différence de stabilité entre les formes ouvertes telles que 7 vis-à-vis des ions cycliques 3a (11, 14); cependant, en admettant un facteur de 3 avec l'ordre de grandeur expérimental (ce que l'on admet en général (11,14)), il apparaît que la forme 3a est plus stable d'environ 38 kcal/mol que l'ion ouvert 7. Cette valeur est en accord avec celle de HEHRE (6) pour l'ion 6, elle est par contre en désaccord avec les conclusions de BRIENGL et SCHUSTER (16).

cation phényl-1 propyle-2, cation ouvert susceptible de conduire au produit 4 par attaque nucléophile.



Nous avons préalablement déterminé, par rotation autour de la liaison C₁-CH₃, la conformation la plus stable de l'ion 3a : celle dans laquelle une liaison C-H de CH₃ éclipse la liaison C₁-H est un peu plus stable que la conformation décalée (C-H de CH₃ antiparallèle à C₁-C₂). Aussi, pour tous les ions 3 la structure électronique a été estimée pour cette conformation éclipsée; il est à noter cependant que la délocalisation de charge et les indices de liaison ne sont pas affectés par la rotation autour de la liaison C₁-CH₃.

Nous portons alors dans le tableau suivant les résultats obtenus.

ion	charges nettes			indice de liaison a)		
	q ₁	q ₂	q _{X-C₆H₄} b)	1-3	2-3	1-2
<u>6</u>	0,118	0,118	0,581	0,686	0,686	1,183
<u>3a</u>	0,140	0,107	0,549	0,652	0,686	1,161
<u>3b</u>	0,135	0,104	0,564	0,667	0,696	1,153
<u>3c</u> c)	0,131	0,101	0,593	0,681	0,709	1,143

a) somme des carrés des ordres de liaison entre atomes liés, quantité préconisée par WIBERG (14) pour estimer le caractère de la liaison

b) charge nette du noyau aromatique substitué

c) les positions relatives s-cis ou s-trans du CH₃(OCH₃) et du CH₃(R) par rapport au plan du cyclopropane ne modifient pas ces valeurs

On remarquera d'abord l'excellent accord entre nos résultats et ceux obtenus récemment par SCHOELLER et SCHENCK (15) pour la délocalisation de charge de l'ion 6 par une étude MINDO/2 (q₁ = 0,115; q_{X-C₆H₄} = 0,605).

De la comparaison des valeurs obtenues pour les ions 3a et 6, il ressort que l'introduction du groupement CH₃ en position 1 modifie sensiblement la répartition de la charge positive : elle devient plus importante sur le cycle cyclopropanique; dans celui-ci, la charge sur le carbone 1 est plus

grande que celle développée sur le carbone 2. Parallèlement, dans le cas de 3a, l'indice de liaison 1-3 est plus faible que celui de la liaison 2-3 (qui ne semble pas affecté par la présence du méthyle en position 1).

La conjugaison de ces deux effets électroniques du méthyle (charge positive plus grande en C₁ et liaison 1-3 plus fragile) permet de rendre compte de l'attaque nucléophile préférentielle sur le site carboné le plus encombré de l'ion 3. L'introduction d'un substituant X sur le noyau aromatique n'altère pas ces conclusions : q₁ est toujours supérieur à q₂, en même temps que l'indice de liaison 1-3 reste supérieur à celui de la liaison 2-3.

- (1) D.J. HARRIS, J.M. HARRIS et P. von R. SCHLEYER, *J.Amer.Chem.Soc.*, 93, 4829 (1971).
- (2) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron*, 29, 1015 (1973).
- (3) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, soumis à *Tetrahedron Letters*.
- (4) H.C. BROWN et C.J. KIM, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 2082 (1968).
- (5) J.M. HARRIS, F.L. SCHADT, P. von R. SCHLEYER et C.J. LANCELOT, *J.Amer.Chem.Soc.*, 91, 7508 (1969).
- (6) W.J. HEHRE, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 5919 (1972).
- (7) J.E. NORDLANDER et W.J. KELLY, *J.Amer.Chem.Soc.*, 91, 996 (1969).
- (8) A.J. DE GEE, J.W. VERHOEVEN, I.P. DIRKX et Th.J. de BOER, *Tetrahedron*, 25, 3407 (1969).
- (9) A. LOUPY et J. SEYDEN-PENNE, *C.R. Acad.Sci.(C)*, 273, 1665 (1971).
- (10) J.A. POPLÉ et D.L. BEVERIDGE, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mac Graw-Hill, New York, 1970.
- (11) W.C. DANEN, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 4835 (1972).
- (12) L.D. KISPERT, C.U. PITTMAN Jr., D.L. ALLISON, T.B. PATTERSON Jr., C.W. GILBERT Jr., C.F. HAINS et J. PRATHER, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 5979 (1972).
- (13) Pour tous les autres paramètres géométriques, les valeurs standard recommandées dans la référence (10), page 111, ont été choisies sauf pour la liaison C₁-C₇ prise égale à 1,53 Å.
- (14) K.B. WIBERG, *Tetrahedron*, 24, 1083 (1968).
- (15) V.W. SCHOELLER et G.E. SCHENCK, *Tetrahedron*, 29, 425 (1973).
- (16) H. GRIENGL et P. SCHUSTER, *Tetrahedron*, 30, 117 (1974).