

ANALYSE CONFORMATIONNELLE THEORIQUE EN SERIE CYCLOPROPANIQUE* LE METHYLCYCLOPROPANE, LA CYCLOPROPYLAMINE ET LA CYCLOPROPYLPHOSPHINE

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

Laboratoire de Chimie de Coordination Associé au C.N.R.S.,
Université Paul Sabatier, 38, rue des 36 Ponts, 31-Toulouse, France

(Received in France 14 April 1972; Received in the UK for publication 22 May 1972)

Abstract—The conformational analysis of methylcyclopropane, cyclopropylamine and cyclopropylphosphine is investigated within the framework of the CNDO/2 and INDO approximations. The preferred conformations—experimentally detected by microwave spectroscopy—are correctly predicted. Good agreement is obtained between the calculated and the measured values of rotational barriers, torsional potentials and dipole moments.

INTRODUCTION

LES PROBLÈMES d'analyse conformationnelle en série cyclopropanique ont fait l'objet, ces dernières années, d'un grand nombre d'études physico-chimiques au moyen des techniques privilégiées que sont la spectroscopie micro-ondes, la diffraction électronique, les spectrographies IR et de RMN à température variable et le dichroïsme circulaire naturel.

Les qualités intrinsèques de ces diverses techniques ont permis d'obtenir, pour une molécule donnée, des ensembles de résultats qui généralement ne présentent pas la parfaite cohérence qui permettrait de considérer comme résolue l'analyse conformationnelle de la molécule envisagée. C'est en pareil cas qu'une étude quantochimique—par une méthode appropriée—mérite d'être entreprise dans le but essentiel d'abonder par voie théorique dans le sens de tel ou tel jeu de données expérimentales.

C'est ainsi que nous avons pu récemment contribuer† à l'approche de l'analyse conformationnelle de certains dérivés méthylés¹ et fluorés² du cyclopropanecarbaldéhyde.

Le caractère encourageant de ces premiers résultats—joint aux conclusions positives que nous avons pu tirer par ailleurs aussi bien à propos de l'analyse conformationnelle d'autres composés organiques³ que dans les domaines de la chimie minérale moléculaire⁴ et de la chimie de coordination⁵⁻⁹—nous a incité à poursuivre dans cette voie, ceci d'autant plus que la littérature récente fait mention de trois études expérimentales relatives au méthylcyclopropane,¹⁰ à la cyclopropylamine¹¹ et à la cyclopropylphosphine,¹² ces travaux ayant le mérite d'avoir tous trois été réalisés au moyen d'une même technique, la spectroscopie micro-ondes.

Nous avons donc ici encore—pour les raisons que nous avons à plusieurs reprises explicitées^{1,3}—utilisé la méthode SCF—LCAO—MO dans les approximations

* Mémoires précédents.^{1,2}

† Ce travail ayant été fortement influencé par le remarquable article de Gordon¹⁷ relatif à une analyse CNDO/2 des barrières à la rotation de l'éthane, de la méthylamine et de l'alcool méthylique.

INDO¹³ ou CNDO/2¹⁴ désormais classiques. Tous les calculs ont été effectués dans le cadre des paramétrisations originales^{13,14} à l'aide d'un ordinateur CII—10070.

Nous avons comme à l'accoutumée utilisé le découpage bicentrique de l'énergie totale proposé par Pople *et al.*¹⁵

$$E_t = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$$

pour analyser les courbes d'énergie potentielle obtenues. Mais nous avons légèrement modifié la présentation des résultats par rapport à nos mémoires antérieurs: Si en effet nous avons toujours dans un premier temps regroupé les termes d'énergie mono et bicentriques en écrivant

$$E_t = E_b + E_{nb}$$

avec $E_b = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$ (A et B chimiquement liés)

et $E_{nb} = \sum_{A < B} E_{AB}$ (A et B non chimiquement liés),

dans un deuxième temps, nous avons fait apparaître les énergies d'interaction de chacun des atomes du groupement en rotation ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{PH}_2$) avec l'ensemble de ceux du cycle cyclopropanique. Les divers potentiels de torsion ainsi obtenus ont été décomposés en séries de Fourier fonctions de l'angle de rotation θ^* . Nous avons adopté dans les trois cas étudiés la valeur $\theta = 0^\circ$ pour l'une des conformations qui admet un plan de symétrie, la série de Fourier s'écrivant alors

$$\Delta E = \sum_n \frac{1}{2} V_n (1 - \cos n\theta).$$

RESULTATS

Le méthylcyclopropane

Analyse conformationnelle (Méthode INDO). Dans le Tableau 1 a été rappelée la géométrie, proposée par Ford et Beaudet,¹⁰ qui a été utilisée pour le calcul. La Fig. 1 montre comment varie l'énergie totale de la molécule lors de la rotation du groupement CH_3 autour de la liaison (C_1-C_2) (l'origine $\theta = 0^\circ$ correspondant à la forme *éclipsée*). Le calcul montre, en accord avec l'expérience,¹⁰ que le méthylcyclopropane existe *uniquement sous la forme anti*; la valeur théorique de la barrière à la rotation ($\Delta G^\ddagger = 1.82$ kcal/mole) est cependant inférieure à la valeur expérimentale ($\Delta G^\ddagger = 2.86$ kcal/mole).^{†10}

Comme on pouvait le prévoir *a priori*, le potentiel de torsion de la molécule est du type V_3 pur. L'analyse du tableau 2 montre en outre que les termes d'interaction entre atomes non liés sont responsables en grandeur et en signe de V_3 , le terme $\Delta E_{\text{H} \dots}$ d'interaction entre les hydrogènes méthyliques et les divers atomes du cycle étant prépondérant. Il faut toutefois noter que l'énergie de la liaison (C_1-C_2) contribue elle aussi fortement à la variation de l'énergie totale.

* Cette décomposition a d'ailleurs été, parallèlement à ce travail, développée dans un cadre plus général par Pople *et al.*,¹⁸ l'article correspondant venant juste de paraître dans la littérature.

† Le calcul CNDO/2 sous-estime donc ici ΔG^\ddagger comme il le fait dans le cas de l'éthane.¹⁷

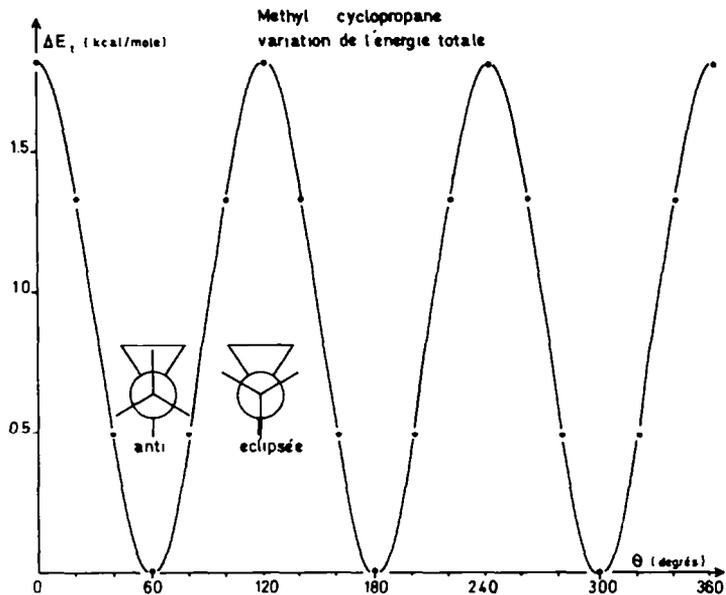
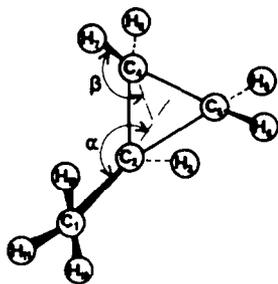


TABLEAU 1.



| | Distances Å | Angles | Degrés |
|--------------------------------|-------------|-------------------|---------|
| C ₁ -C ₂ | 1.522 | α | 124.0° |
| C-C (cycle) | 1.514 | | |
| C ₁ -H | 1.091 | HC ₁ H | 109.45° |
| C-H (cycle) | 1.08 | β | 121.9° |

TABLEAU 2.

| | ΔE_t | ΔE_{int} | $\Delta E_{C...}$ | $\Delta E_{H...}$ | ΔE_b | $\Delta E_{C_1-C_2}$ |
|----------------|--------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------------|
| V ₃ | - 1.82 | - 2.11 | - 0.4 | - 1.62 | + 0.29 | - 1.53 |
| V ₆ | - 0.01 | - 0.02 | - 0.01 | - 0.04 | + 0.01 | - 0.18 |

Structure électronique. Le Tableau 3 rassemble les charges électroniques localisées CNDO et INDO obtenues pour la conformation réelle (*anti*) de la molécule.

Le moment dipolaire calculé s'avère en parfait accord avec l'expérience (0.139 ± 0.004) D.¹⁰

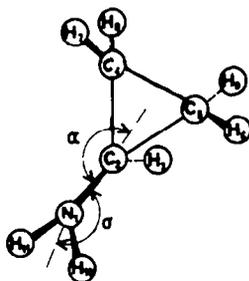
TABLEAU 3.

| Charges (Forme <i>anti</i>) | INDO | CNDO/2 |
|---------------------------------|---------|---------|
| C ₁ | 3.941 | 4.007 |
| C ₂ | 3.956 | 3.973 |
| H ₃ | 1.022 | 1.004 |
| C ₄ | 3.974 | 4.018 |
| C ₅ | 3.974 | 4.018 |
| H ₆ | 1.016 | 0.994 |
| H ₇ | 1.016 | 0.994 |
| H ₈ | 1.016 | 0.996 |
| H ₉ | 1.016 | 0.996 |
| H ₁₀ | 1.018 | 0.995 |
| H ₁₁ | 1.026 | 1.003 |
| H ₁₂ | 1.026 | 1.003 |
| Moment dipolaire | | |
| forme <i>anti</i> | 0.113 D | 0.087 D |
| forme <i>éclipsée</i> | 0.124 D | 0.104 D |

La cyclopropylamine

Analyse conformationnelle (Méthodes CNDO/2 et INDO). Nous avons utilisé la géométrie proposée par Hendricksen et Harmony¹¹ (Tableau 4). La Fig. 2 représente

TABLEAU 4.



| | Distances Å | Angles | Degrés |
|-----|-------------|----------|--------|
| C—C | 1.52 | α | 120.9° |
| N—C | 1.428 | σ | 126.9° |
| N—H | 1.011 | HNH | 107.5° |
| C—H | 1.08 | HCH | 116.2° |

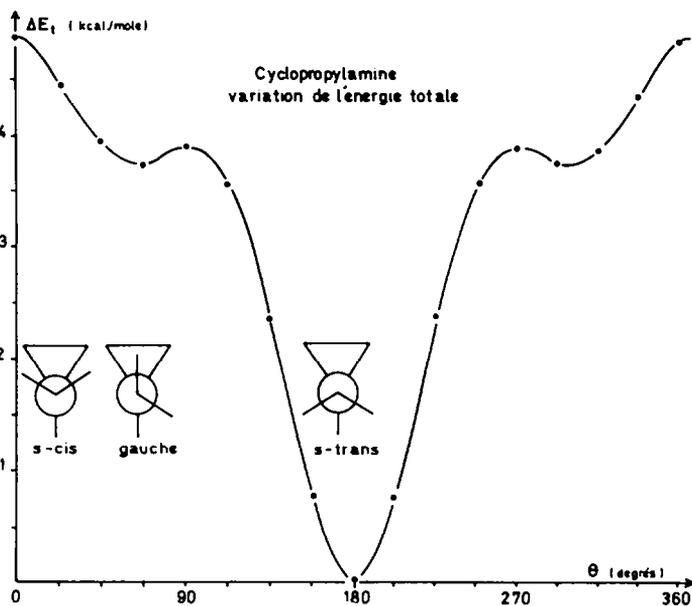


FIG 2.

la variation de l'énergie totale en fonction de l'angle θ ($\theta = 0^\circ$ correspondant à la forme *s-cis*) et montre que l'on ne peut raisonnablement envisager, en accord avec l'expérience,¹¹ d'autre conformère stable que le *s-trans*: en effet, si deux minima apparaissent sur la courbe pour $\theta \approx 60^\circ$ et $\theta \approx 300^\circ$, leur situation dans l'échelle des énergies ($\Delta G^0 = 3.73$ kcal/mole) interdit dans la pratique la prise en considération des conformères gauches auxquels ils correspondent. De plus, la valeur de la barrière à la rotation ΔG_1^\ddagger (gauche \rightarrow *s-trans*) = 0.15 kcal/mole est trop faible pour que la molécule puisse se stabiliser dans l'une ou l'autre de ces deux formes. Le passage (*s-trans* \rightarrow *s-trans*) par une rotation de 360° se traduit en outre par la nécessité de franchir une barrière ΔG_2^\ddagger égale à 4.82 kcal/mole: cette valeur est notablement plus élevée que celle de la barrière à la rotation obtenue dans le méthylcyclopropane.

TABLEAU 5.

| | ΔE_t | ΔE_{nb} | $\Delta E_{N \dots}$ | $\Delta E_{H \dots}$ | ΔE_b | $\Delta E_{N_1-C_2}$ |
|-------|--------------|-----------------|----------------------|----------------------|--------------|----------------------|
| V_1 | - 3.55 | - 5.05 | - 2.31 | - 1.88 | + 1.50 | - 1.51 |
| V_2 | + 1.47 | - 5.51 | - 1.05 | - 1.91 | + 7.03 | + 6.83 |
| V_3 | - 1.27 | - 1.37 | - 0.24 | - 1.01 | + 0.11 | - 1.30 |
| V_4 | - 0.03 | + 0.01 | - 0.09 | + 0.13 | - 0.04 | - 0.05 |

L'analyse du Tableau 5 montre par ailleurs que

(a) les coefficients V_3 sont du même ordre de grandeur que dans le méthylcyclopropane, les signes étant conservés;

(b) la valeur très élevée de ΔG_2^\ddagger est due à l'apparition de coefficients V_1 importants (en particulier dans la composante ΔE_{nb}), la contribution la plus grande étant due aux interactions de l'azote avec les atomes du cycle.

Structure électronique. Les charges électroniques localisées de la forme *s-trans*, calculées par les méthodes CNDO/2 et INDO, sont rapportées dans le Tableau 6; on

TABLEAU 6.

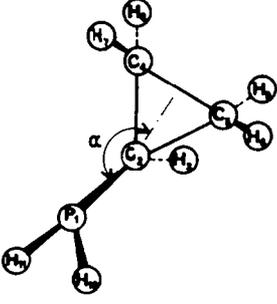
| Charges (forme <i>s-trans</i>) | INDO | CNDO/2 |
|--|---------|---------|
| N ₁ | 5.225 | 5.201 |
| C ₂ | 3.844 | 3.894 |
| H ₃ | 1.054 | 1.024 |
| C ₄ | 3.992 | 4.030 |
| C ₅ | 3.992 | 4.030 |
| H ₆ | 1.008 | 0.987 |
| H ₇ | 1.008 | 0.987 |
| H ₈ | 1.013 | 0.993 |
| H ₉ | 1.013 | 0.993 |
| H ₁₀ | 0.925 | 0.930 |
| H ₁₁ | 0.925 | 0.930 |
| Moment dipolaire forme <i>s-trans</i> | 1.692 D | 1.865 D |

note ici que la valeur calculée du moment dipolaire diffère sensiblement de la valeur expérimentale (1.18 D).¹¹

La cyclopropylphosphine

Analyse conformationnelle (Méthode CNDO/2). La géométrie utilisée pour le calcul¹² est indiquée dans le Tableau 7 et la Fig. 3 rend compte des variations de l'énergie

TABLEAU 7.



| Distances Å | Angles | Degrés |
|-------------|----------|--------|
| C—C | α | 121.1° |
| C—P | CPH | 98.3° |
| P—H | HPH | 93.7° |
| C—H | HCH | 116.2° |

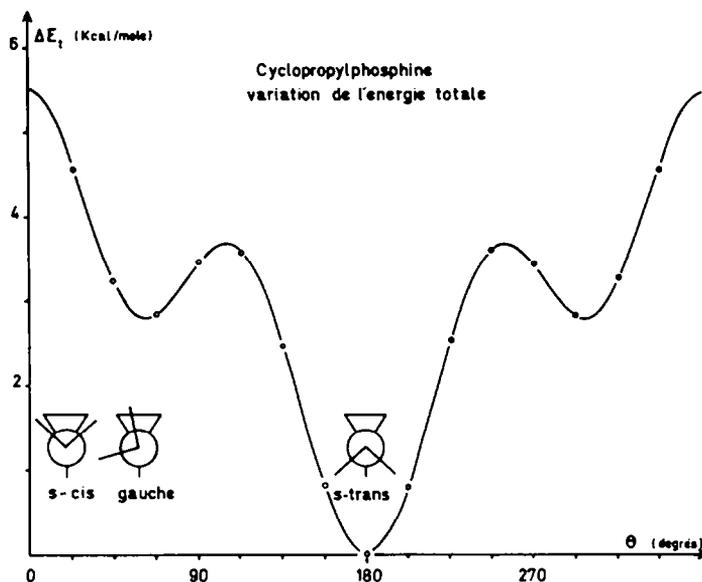


FIG 3.

totale lors de la rotation du groupement PH_2 autour de la liaison (P_1-C_2) ($\theta = 0^\circ$ correspondant à la forme *s-cis*). Un conformère *s-trans* ($\theta = 180^\circ$) et un conformère gauche ($\theta = 63^\circ$) sont mis en évidence mais leur différence d'énergie ($\Delta G^0 = 2.8$ kcal/mole) exclut dans la pratique la prise en compte de ce dernier. Ce résultat est en parfait accord avec le fait expérimental¹² selon lequel seul existe en réalité la forme *s-trans*, la forme *gauche*, théoriquement possible par analogie avec le méthylcyclopropane—le doublet du phosphore remplaçant un hydrogène—n'apparaissant pas dans le spectre de micro-ondes "en raison d'une énergie sensiblement plus élevée que celle de la forme *s-trans*".¹²

La valeur maximale de la barrière à la rotation, correspondant à une rotation de 360° en partant du conformère *s-trans*, vaut 5.93 kcal/mole. La barrière s'opposant au passage de la forme *gauche* à la forme *s-trans* ne vaut par contre que 0.85 kcal/mole ($\theta = 105^\circ$).

Dans le Tableau 8 figurent les coefficients de Fourier, V_i , des potentiels de torsion moléculaires et des composantes intéressantes de ces potentiels.

TABLEAU 8.

| | ΔE_t | ΔE_{nb} | $\Delta E_{P\dots}$ | $\Delta E_{H\dots}$ | ΔE_b | $\Delta E_{P_1-C_2}$ |
|-------|--------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------|----------------------|
| V_1 | - 3.23 | - 3.22 | - 2.43 | - 0.65 | - 0.01 | - 0.02 |
| V_2 | + 0.70 | - 1.35 | - 0.50 | + 0.03 | + 2.05 | + 1.95 |
| V_3 | - 2.18 | - 3.38 | - 2.09 | - 0.72 | + 1.19 | - 1.01 |
| V_4 | - 0.22 | - 0.36 | - 0.53 | + 0.11 | + 0.27 | + 0.14 |

En ce qui concerne ΔE_n , le signe négatif et la valeur importante du coefficient V_1 traduisent la stabilité de la forme *s-trans* par rapport aux autres formes possibles. Le coefficient V_3 , qui est à la fois de même signe et du même ordre de grandeur que V_1 , indique la possibilité d'existence d'un conformère *gauche* plus haut en énergie, cette forme apparaissant sur la courbe de potentiel parce que le coefficient V_2 est positif.

Le découpage bicentrique de l'énergie totale montre que les termes d'interaction entre atomes non liés (ΔE_{nb}) sont responsables du coefficient V_1 , la plus grande part étant prise par les interactions de l'atome de phosphore avec les atomes du cycle auxquels il n'est pas directement lié. On peut remarquer en outre que le coefficient V_2 résulte des interactions entre atomes liés et en particulier de l'énergie de la liaison (P_1-C_2), les termes positifs correspondants étant en partie compensés par les termes d'interactions entre atomes non liés.

L'importance relative des termes au sein de V_3 est comparable à ce qu'elle est au sein de V_1 , à l'exception du fait que le terme ΔE_b (et sa composante $\Delta E_{P_1-C_2}$) devient non nul.

A ce niveau du raisonnement on voit donc que la cyclopropylphosphine se distingue nettement de la cyclopropylamine par le fait que, dans son cas et en ce qui concerne V_1 , seules interviennent les composantes de ΔE_{nb} : ceci peut être rapproché du fait qui a été tout récemment mis en évidence au Laboratoire^{3, 7, 8, 9} selon lequel dès qu'apparaît dans une molécule un élément de la seconde ligne longue de la Classification Périodique, les variations de l'énergie totale lors d'une rotation sont essentiellement dues à celles des interactions dans l'espace qui existent entre cet atome et l'ensemble des autres atomes de la molécule qui ne lui sont pas directement liés.

TABLEAU 9.

| Charges (forme <i>s-trans</i>) | CNDO/2 |
|--|---------|
| P ₁ | 4824 |
| C ₂ | 4068 |
| H ₃ | 0966 |
| C ₄ | 3983 |
| C ₅ | 3983 |
| H ₆ | 0994 |
| H ₇ | 0994 |
| H ₈ | 0989 |
| H ₉ | 0989 |
| H ₁₀ | 1105 |
| H ₁₁ | 1105 |
| Moment dipolaire forme <i>s-trans</i> | 2.073 D |

Structure électronique. Le Tableau 9 rassemble comme précédemment les charges électroniques obtenues. La valeur théorique (2.07 D) du moment dipolaire s'écarte ici encore assez nettement de la valeur expérimentale (1.16 D).¹²

REFERENCES

- ¹ M. Pelissier, A. Serafini, J. Devanneaux, J.-F. Labarre et J.-F. Tocanne, *Tetrahedron* **27**, 3271 (1971)
- ² M. Pelissier, C. Leibovici et J.-F. Labarre, *Tetrahedron Letters* 3759 (1971)
- ³ G. Robinet, C. Leibovici et J.-F. Labarre, *Chem. Phys. Letters* (sous presse)
- ⁴ J.-F. Labarre et C. Leibovici, *J. Chim. Phys.* **69**, 541 (1972)
- ⁵ J.-F. Labarre et C. Leibovici, *Ibid.* **68**, 1618 (1971)
- ⁶ J.-F. Labarre et C. Leibovici, *Ibid.* **69**, 404 (1972)
- ⁷ J.-F. Labarre et C. Leibovici, *Internat. J. Quantum Chem.* (sous presse)
- ⁸ G. Robinet, F. Crasnier et J.-F. Labarre, *Theoret. Chim. Acta* **25**, 259 (1972)
- ⁹ G. Robinet, C. Leibovici et J.-F. Labarre, *Theoret. Chim. Acta* (sous presse)
- ¹⁰ R. G. Ford et R. A. Beaudet, *J. Chem. Phys.* **48**, 671 (1968)
- ¹¹ D. K. Hendricksen et M. D. Harmony, *Ibid.* **51**, 700 (1969)
- ¹² L. A. Dinsmore, C. O. Britt et J. E. Boggs, *Ibid.* **54**, 915 (1971)
- ¹³ J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *Ibid.* **47**, 2026 (1967)
- ¹⁴ J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *Ibid.* **43**, 5129 (1965); J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.* **43**, 5136 (1965); *Ibid.* **44**, 3289 (1966)
- ¹⁵ J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc-Graw Hill, New York (1970)
- ¹⁶ K. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968)
- ¹⁷ M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3122 (1969)
- ¹⁸ L. Radom, W. J. Hehre et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 1284 (1972)