

ACTIVITE OPTIQUE DE LA METHYL-3 CYCLOPENTENANONE; UN CALCUL *AB INITIO*

J. P. FLAMENT et H. P. GERVAIS*

Laboratoire de Synthèse Organique de l'Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

(Received in France 25 July 1979)

Abstract—*Ab initio* calculations for two conformers of 3-methyl cyclopentanone, with and without 3d orbitals, show that inclusion of d orbitals on the carbonyl group lower energies and is thus necessary, as follows from the variation principle; it also markedly affects rotatory strengths of the $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions, but conformational equilibria of the cyclic skeleton and the methyl group are almost independent of the basis chosen. Internal rotation of the methyl group exerts a negligible influence on the rotatory strength of the $n \rightarrow \pi^*$ transition, so that this group can be considered as a sphere in this respect.

L'introduction d'un groupe méthyle en position 3 dans la cyclopentanone provoque plusieurs transformations intéressantes directement la stéréochimie et l'activité optique:

(i) Le carbone C-3 devenant asymétrique, il existe deux configurations antipodes (3*R* et 3*S*). Pour chacune d'elles, la flexibilité du cycle a été étudiée par Ouannes et Jacques selon une méthode empirique classique.¹ Dix conformations de pseudo-rotation sont privilégiées, parmi lesquelles la forme équatoriale croisée apparaît la plus stable. Ce dernier résultat est toutefois contredit par un calcul semi-empirique de type INDO plus récent.²

(ii) Le groupe méthyle n'est pas trop proche du carbonyle, et son influence sur l'activité optique peut être assimilée à une simple perturbation: ceci correspond très exactement au modèle physique fournissant la Règle des Octants.³ Toutefois le choix des orbitales de base reste controversé, certains calculs se limitant à des OA de type s et p,^{2,5} d'autres introduisant en outre des OA de type d sur le carbonyle.⁴

(iii) L'examen des modèles moléculaires montre que, pour les formes croisées axiale et équatoriale (Fig. 1), les protons de CH₃ peuvent être placés dans deux octants distincts; la rotation interne du group méthyle devrait donc affecter profondément l'activité optique. Cet aspect

a toujours été négligé jusqu'ici dans les applications de la Règle des Octants, où CH₃ est considéré comme une boule; bien qu'ayant fait l'objet d'une étude théorique,⁶ il a surtout été examiné pour des chromophores éthyléniques substitués par des groupements très électronégatifs (modèle ABP).⁷

Pour tenter de clarifier ces diverses questions, nous avons soumis la méthyl-3-*R*-cyclopentanone à une série de calculs *ab initio* destinés à fournir l'énergie conformationnelle et la force rotatoire associée aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$; la méthode utilisée permet l'introduction d'orbitales d au niveau du carbonyle et donc, pour la première fois, l'examen systématique de l'effet de cet agrandissement de base préconisé par Eyring et Moscowitz.⁴

Nous n'avons pas cherché à entreprendre pour l'instant une comparaison des forces rotatoires avec l'expérience: sans ajouter plus à l'étude théorique des trois aspects qui viennent d'être évoqués, en particulier du second, elle aurait nécessité d'introduire au moins les dix conformations privilégiées déterminées en ref. 1; cette tâche est évidemment exclue par le coût prohibitif de chaque calcul dans les grandes bases d'orbitales atomiques utilisées ici. En outre, il aurait été indispensable de tenir compte de la perturbation vibronique, dont

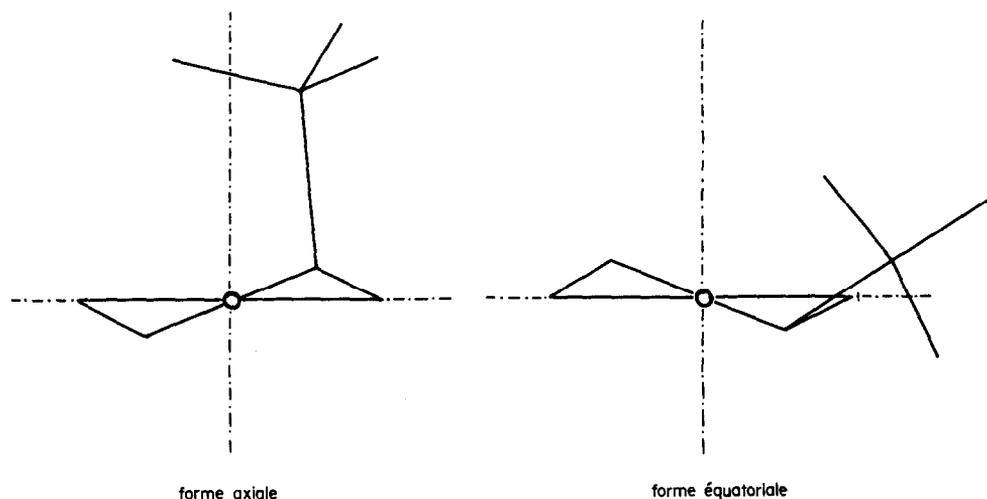


Fig. 1.

les effets peuvent être considérables¹⁶ et qui joue par ailleurs un rôle essentiel dans le spectre d'absorption ultraviolette de la cyclopentanone.¹⁷ Nous nous sommes donc limités à deux géométries de référence, les formes croisées axiale et équatoriale (Fig. 1).

METHODE DE CALCUL

Force rotatoire et base d'orbitales atomiques

Plutôt que l'expression classique:

$$R_{AB} = \langle A | \hat{R} | B \rangle \cdot \langle B | \hat{M} | A \rangle \quad (1)$$

nous avons utilisé pour évaluer la force rotatoire réduite d'une transition $A \rightarrow B$ l'expression:

$$[R_{AB}] = -\frac{254}{\Delta E_{AB}} \langle A | \hat{V} | B \rangle \cdot \langle B | \hat{R} \wedge \hat{V} | A \rangle \quad (2)$$

qui en découle directement et présente l'avantage d'être indépendante de l'origine.⁸ Dans (2) les éléments de matrice et l'énergie de transition ($\Delta E_{AB} = E_B - E_A$) sont exprimés en unités atomiques.

Les orbitales moléculaires associées aux divers états mis en jeu ont été obtenues par calcul SCF *ab initio* effectué à l'aide du programme HONDO⁹ dans trois bases d'orbitales atomiques successives: *Base I*: base minimale STO-3G, avec les exposants standards de Hehre *et al.*¹⁰ *Base II*: base I, augmentée d'une couche d'orbitales 3d placée au milieu de la liaison C=O; † *Base III*: base I, augmenté d'une couche 3d sur le carbone et l'oxygène du carbonyle, selon la suggestion de Moscowitz.

Dans les bases II et III, les exposants des orbitales 2sp et 3d localisées sur le carbonyle ont été optimisés sur le formaldéhyde (ces exposants sont rassemblés dans le Tableau 1); les atomes du reste de la molécule ont conservé leur base standard.

Les éléments de matrice ainsi obtenus¹¹ pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ ont été directement introduits dans la relation (2); nous avons utilisé pour ΔE_{AB} la

†Nous remercions le Prof. L. Salem qui nous a fourni les coefficients et les exposants des gaussiennes formant la décomposition STO-3G des orbitales d.

valeur expérimentale associée au maximum de la transition ultraviolette correspondante (respectivement $\lambda = 300$ et 190 nm).

Géométrie moléculaire

Les calculs ont été effectués pour les deux conformères, axial et équatorial, de la méthyl-3-*R*-cyclopentanone (Fig. 1). Les distances interatomiques, angles de liaison et angles dièdres proviennent des résultats de diffraction électronique relatifs à la cyclopentanone;¹² les données manquantes pour le méthyle ont été complétées en prenant les distances $d_{CH} = 1.09$ Å, $d_{C-C} = 1.54$ Å et $HCH = 109^\circ 28'$.

Pour chacune des deux formes, nous avons fait tourner le groupe CH_3 par pas de 20° ; l'angle de rotation θ associé est défini sur la Fig. 2.

RESULTATS RELATIFS A CHAQUE FORME

Analyse harmonique. Les forces rotatoires $[R_{n\pi^*}]$, $[R_{\pi\pi^*}]$ et l'énergie totale sont des fonctions périodiques (période $2\pi/3$) et continues de l'angle θ , ce qui autorise pour chacune d'elles un développement en série de Fourier:

$$F(\theta) = F_0 + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \sin [3n(\theta + \Phi_n)] \quad (3)$$

Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus par analyse harmonique jusqu'à $n = 2$ (F_2 est négligé et n'apparaît pas lorsque sa valeur est de l'ordre de quelques

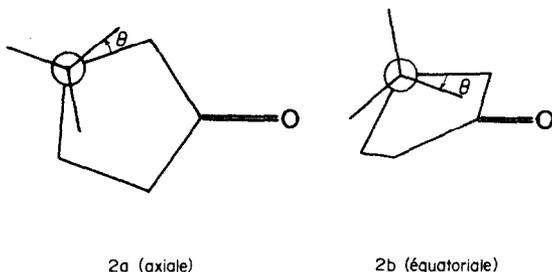


Fig. 2.

Tableau 1. Exposants des orbitales STO du formaldéhyde

		Base I	Base II	Base III
C	1 s	5,67	5,67	5,67
	2 sp	1,72	1,608	1,621
	3 d			1,269
O	1 s	7,66	7,66	7,66
	2 sp	2,25	2,5	2,5
	3 d			1,517
H	1 s	1,24	1,303	1,35
Milieu de C=O	3d		1,292	

Tableau 2. Résultats associés aux deux formes de la méthyl-3-R-cyclopentanone

		Base I	Base II	Base III	
méthyl-3 R forme axiale (1a) ==	[R _{nπ*}]	R ₀	- 32,42	- 32,59	- 51,15
		R ₁	- 0,96	- 1,10	1,41
		φ ₁	19,79°	17,76°	- 28,83°
	[R _{ππ*}]	R ₀	21,01	10,53	5,18
		R ₁	0,95	2,34	4,14
E (u.a.)	E ₀	- 304,1108	- 304,2430	- 304,3270	
	E ₁	0,001778	0,001785	0,001715	
V ₀ (kcal/mole)		2,23	2,23	2,15	
méthyl-3 R forme équato- riale (1b) ==	[R _{nπ*}]	R ₀	33,64	33,72	54,17
		R ₁	0,22	0,32	0,42
		φ ₁	- 22,43°	- 21,24°	- 27,25°
	[R _{ππ*}]	R ₀	- 18,60	- 6,90	10,7
		R ₁	- 0,39	- 0,38	- 3,73
E (u.a.)	E ₀	- 304,1125	- 304,2460	- 304,3290	
	E ₁	- 0,001715	- 0,001715	- 0,001715	
V ₀ (kcal/mole)		2,15	2,15	2,15	
ΔE = E ₀ (axial) - E ₀ (équatorial) (kcal/mole)		1,05	1,88	1,34	

pourcents de F_1), pour les trois bases utilisées. On constate que, sauf pour la force rotatoire $[R_{n\pi^*}]$ dans la base III, on peut se limiter à l'harmonique $n = 1$; ceci justifie dans ce cas l'approximation habituelle concernant le potentiel opposé à la libre rotation du groupe méthyle, d'une part, et d'autre part le modèle simplifié adopté par certains auteurs pour traiter la perturbation d'un chromophore par un rotateur voisin.^{6,7}

Energie moyenne. Quelle que soit la base choisie, la forme équatoriale est plus stable que la forme axiale (l'agrandissement de base se traduit par ailleurs, comme on pouvait s'y attendre, par un abaissement général de l'énergie). Ceci confirme les résultats d'analyse conformationnelle classique de Jacques et Ouannes;¹ le désaccord reconstruit par Richardson *et al.*² provient vraisemblablement des imperfections inhérentes à la méthode INDO utilisée par ces auteurs.

Barrière de rotation du méthyle. Le terme E_1 de la série permet de calculer la barrière de rotation du méthyle,

$V_0 = 2E_1$. D'après le Tableau 2, cette valeur est peu sensible à la présence d'orbitales d sur le carbonyle et à l'orientation (axiale ou équatoriale) du méthyle; il en est de même de la phase Φ_1 , le minimum de la fonction $E(\theta)$ étant atteint pour des angles dièdres voisins de 60° .

Forces rotatoires. La valeur absolue de la force rotatoire moyenne R_0 augmente nettement par introduction d'orbitales d pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ (le signe est conforme aux prédictions de la Règle des Octants), mais diminue pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (on observe même un changement de signe pour la forme équatoriale). Toutefois les oscillations R_1 autour de cette valeur moyenne sont faibles:

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ apparaît plus sensible à la présence d'orbitales d dans la base. On retrouve ici une constatation déjà faite par d'autres auteurs¹³ à propos de l'éthylène: il faut introduire des orbitales d si l'on veut obtenir une bonne valeur de la force oscillatrice associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondant. Dans le cas présent,

on peut expliquer intuitivement les grandes variations de $[R_{\pi\pi^*}]$: dans la forme équatoriale, l'examen des OM indique pour la base III l'apparition d'une deuxième orbitale π , contenant une part non négligeable de l'orbitale π_{CO} , et presque dégénérée avec la première pour certaines valeurs de θ ; nous avons choisi pour terminer le calcul de $[R_{\pi\pi^*}]$ l'orbitale π la plus riche en π_{CO} , mais il est certain que le résultat obtenu devrait être corrigé par interaction de configuration.

EFFET GLOBAL DE LA ROTATION INTERNE DU METHYLE

L'analyse de la perturbation d'un chromophore par la rotation gênée d'un substituant à symétrie ternaire, tel que CH_3 ,⁶ conduit à mettre la force rotatoire sous la forme:

$$R = R_0 + R_1\alpha(T) \quad (4)$$

où R_0 et R_1 sont les coefficients des deux premiers termes de la série de Fourier (3); en particulier R_0 est la valeur que l'on observerait si la rotation du méthyle était libre. La fonction $\alpha(T)$ qui ne dépend que de l'inertie du substituant et de la barrière V_0 , a été tabulée pour les groupements CH_3 et CD_3 .⁶

En prenant $V_0 = 2.15$ kcal/mole, on trouve $\alpha(300^\circ K) = -0.65$. Pour la transition $n \rightarrow \pi^*$, la valeur de R_1 est partout très faible et l'on peut donc négliger le terme $R_1\alpha(T)$ devant R_0 , à la température ordinaire. Ceci signifie que, pour les deux conformères étudiés, l'influence d'un méthyle sur l'activité optique à 300 nm est assimilable à celle d'une boule sphérique; on justifie ainsi, sur cet exemple, l'approximation habituelle.

Pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, par contre, et particulièrement dans la base III, R_1 n'est pas négligeable devant R_0 ; par ailleurs l'harmonique $n = 2$ apparaît nettement pour la forme axiale. Il est donc probable que l'activité optique correspondante sera profondément influencée par la rotation interne du méthyle; elle apparaît malheureusement dans une région spectrale encombrée par d'autres transitions,¹⁵ et aucune étude expérimentale détaillée n'existe actuellement.

CONCLUSION

L'introduction d'orbitales d sur le carbonyle abaisse nettement l'énergie de la méthyle-3-*R*-cyclopentanone; conformément au principe de variation, elle améliore donc considérablement la description de son état fondamental. Par contre, les barrières d'énergie sont peu

affectées par cet agrandissement de base, et les résultats obtenus pour l'équilibre axial-équatorial sont conformes à ceux des calculs empiriques.

En ce qui concerne la transition $n \rightarrow \pi^*$, on peut négliger l'effet de la rotation interne du méthyle pour ne considérer que l'échange conformationnel dû au cycle, lors d'une étude à température variable. Comme les expérimentateurs l'ont supposé jusqu'à présent,¹⁴ l'influence moyenne du méthyle est donc assimilable à celle d'une boule sphérique.

REFERENCES

- ¹C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3611 (1965).
- ²F. S. Richardson, D. D. Shillady et J. R. Bloor, *J. Phys. Chem.* **75**, 2466 (1971).
- ^{3a}W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961); ^bJ. A. Schellman, *J. Chem. Phys.* **44**, 55 (1966).
- ^{4a}W. J. Kauzmann, J. E. Walter et H. Eyring, *Chem. Rev.* **26**, 339 (1940); ^bA. Moscowitz, *Adv. Chem. Phys.* **4**, 67 (1962).
- ⁵Y. H. Pao et D. P. Santry, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4157 (1966); R. R. Gould et R. Hoffmann, *Ibid.* **92**, 1813 (1970); A. Imamura, T. Hirano, C. Nagata, T. Tsuruta et K. Kuriyama, *Ibid.* **95**, 8621 (1973); A. Rauk et J. M. Barriol, *Chem. Phys.* **25**, 409 (1977); T. D. Bouman, B. Voigt et A. E. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 550 (1979).
- ⁶H. P. Gervais, *J. Chim. Phys.* 1474 (1972).
- ⁷N. H. Andersen, C. R. Costin, D. D. Syrdal et D. P. Svedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2049 (1973); N. H. Andersen, C. R. Costin et J. R. Shaw, *Ibid.* **96**, 3692 (1974).
- ⁸A. Moscowitz, dans *Modern Quantum Chemistry*, (Edité par Q. Sinanoglu), Vol. III. Academic Press, New York.
- ⁹M. Dupuis, J. Rys et H. F. King, Programme HONDO, *QCPE* **11**, 338 (1977).
- ¹⁰W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- ¹¹J. P. Flament, Programme DICCIR.
- ¹²H. J. Geise et F. C. Mijlhoff, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 577 (1971).
- ¹³R. J. Buenker et S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **9**, 75 (1975).
- ¹⁴K. M. Wellman, E. Bunnenberg et C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1870 (1963).
- ¹⁵A. F. Drake et S. F. Mason, *J. Phys. (Paris)* **39**, Colloque C4, 212 (1978).
- ^{16a}H. P. Gervais et X. Desalbres, *C. R. Acad. Sci. Série C* **281**, 425 (1975); **282**, 1101 (1976); ^bX. Desalbres, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1978).
- ¹⁷H. E. Howard-Lock et G. W. King, *J. Mol. Spectroscopy* **36**, 53 (1970).