

## ETUDE THEORIQUE DES RUPTURES THERMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE DE LA CYCLOPROPANONE

ALAIN SEVIN, EVELYNE FAZILLEAU et PATRICK CHAQUIN

Laboratoire de Chimie Organique Théorique,<sup>1</sup> Université Pierre et Marie Curie, t. 44, 4, Place Jussieu, 75230 Paris-Cedex 05, France

(Received in France 3 March 1981)

**Abstract**—The primary processes involved in cyclopropanone reactivity have been investigated using a SCF-CI *ab initio* method. The C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> bond rupture has been found to be thermally favoured and the resulting oxyallyl could have a significant lifetime. By contrast, upon photonic excitation, C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> cleavage easily occurs, but does lead to stable intermediate. This constitutes the first step of CO extrusion. The results are discussed using simple MO and valence-state considerations, and compared with those of related compounds.

En phase gazeuse ou en milieu non polaire, les dérivés de la cyclopropanone<sup>2</sup> réagissent de manière différente suivant le mode d'activation. La cyclopropanone **1** elle-même se polymérise thermiquement tandis que, par excitation photonique, elle subit principalement une fragmentation en éthylène et oxyde de carbone.<sup>3</sup> Ses dérivés se racémisent aisément par voie thermique<sup>4</sup> (processus majoritaire accompagné d'un faible pourcentage de fragmentation). La formation d'un intermédiaire de type oxyallyle **3** a été proposée par Turro *et al.*<sup>5</sup> Une étude théorique a montré que l'extrusion photochimique d'oxyde de carbone se produit préférentiellement suivant un mécanisme non concerté dont la première étape est la rupture de la liaison C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>.<sup>6</sup> Des estimations contradictoires quant à la stabilité relative de **1**, **2** et **3** ont été proposées sur la base de calculs semi-empiriques ou *ab initio* sans interaction d'un nombre suffisant de configurations.<sup>7-14</sup> L'isolation de la cyclopropanone elle-même<sup>3</sup> a démontré clairement que les formes ouvertes sont nettement moins stables.

Des schémas réactionnels modèles rendant compte de ces transformations sont représentés sur la Fig. 1. Nous nous proposons dans cette étude de les décrire et de les rationaliser.

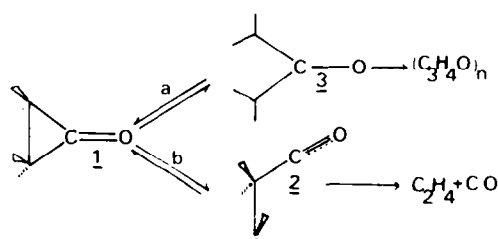


Fig. 1.

### METHODOLOGIE

Chaque réaction a été modélisée de la manière suivante: la géométrie des structures initiale et finale a été optimisée par une procédure impliquant une interaction de configurations. Il a été ensuite opéré une variation linéaire des paramètres géométriques de leur valeur initiale à leur valeur finale. Dix à quinze points ont été ainsi calculés pour chaque réaction. Ce processus est intermédiaire entre une variation arbitraire de la structure et la relaxation du système en chaque point de la

coordonnée. Elle a le mérite de conserver un certain nombre d'éléments de symétrie qui facilitent l'analyse.

Les calculs *ab initio* ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 70 dans son option de base minimale STO-3G.<sup>15a</sup> Les orbitales moléculaires sont tout d'abord déterminées par deux processus autocohérents indépendants utilisant deux hamiltoniens correspondant respectivement aux formalismes de Roothaan<sup>15b</sup> (en "couche fermée") et de Nesbet contraint (en "couche ouverte").<sup>15c</sup> Après interaction des configurations bâties sur chacun des ensembles d'orbitales moléculaires obtenues, il a été convenu de conserver en chaque point et pour chaque état le résultat correspondant à l'énergie minimale.

Une certaine de configurations a été sélectionnée par essais successifs, parmi 700 mono-, bi- et triexcitations. On garde dans l'ensemble final celles qui interviennent avec le plus grand coefficient dans le plus bas état excité de la molécule de départ.

Nous visons ainsi à obtenir une estimation semi-quantitative plutôt qu'une détermination énergétique rigoureuse qui nécessiterait une optimisation complète pour chaque état, l'emploi de bases étendues et l'interaction éventuelle d'un plus grand nombre de configurations. Les modèles obtenus permettent une discussion fondée sur les concepts familiers d'orbitales et d'états de valence. Ils mettent en évidence l'importance des notions de corrélation entre orbitales et entre états. Les barrières de potentiel calculées constituent de ce fait une limite supérieure aux énergies d'activation réelles.

### Orbitales moléculaires de la cyclopropanone<sup>16</sup>

Les orbitales moléculaires (OM) de la cyclopropanone **1** sont représentées quelque peu schématiquement sur la Fig. 2 (partie gauche). On reconnaît le couple  $\pi$  et  $\pi^*$  du groupement carbonyle et les orbitales de Walsh du cycle,<sup>17</sup> perturbées par la présence de l'oxygène qui intervient principalement par son orbitale p de symétrie  $b_2$ . Celle-ci interagit avec les OM de Walsh de même symétrie,  $W_A$  et  $W_A^*$  (Fig. 3). Ainsi la plus haute orbitale occupée (HO),  $n_0$ , peut être considérée comme résultant d'une combinaison en opposition de phase avec  $W_A$ , avec une plus faible participation de  $W_A^*$  en phase.<sup>18</sup> L'OM  $n_0$  présente donc un caractère antiliant marqué le long de C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et un caractère liant le long de C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> et C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>. On peut en inférer une faiblesse relative de la liaison C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> à l'état fondamental. On voit également que,

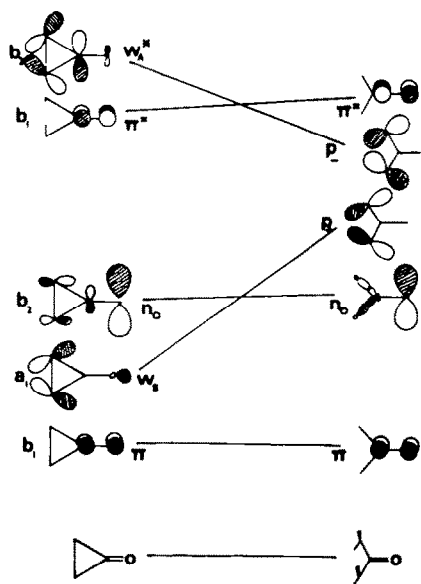


Fig. 2. Ouverture "face-à-face" de la cyclopropanone: corrélation des OM.

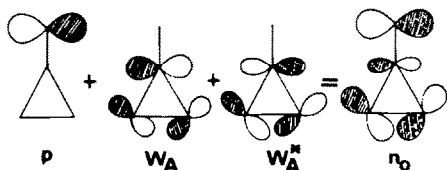


Fig. 3. Construction de l'orbitale  $n_0$  de la cyclopropanone.

lors de l'excitation  $n_0\pi^*$ , l'appauvrissement en électrons de  $n_0$  provoque un renforcement de  $C_2C_3$  (caractère antiliant atténué) et un affaiblissement de  $C_1C_2$  et  $C_1C_3$  (caractère liant atténué).

Ces remarques sont confirmées par l'examen des Tables 1 et 2. Les populations électroniques de Mulliken montrent effectivement que lors de l'excitation verticale  $n\pi^*$ , la densité électronique décroît le long de  $C_1C_2$  et croît le long de  $C_2C_3$ .

Table 2. Etats et énergie de la cyclopropanone et de la forme ouverte 3; les énergies sont en kcal mol<sup>-1</sup>

Cyclopropanone <sup>a</sup>	3 non relaxée <sup>b</sup>	3 relaxée <sup>a</sup>
$^1B_1 (W_S\pi^*)$ 226.21	$^1B_2$ 109.07	$^1A_1 (\pi_2^2-\pi_3^2)$ 61.54
$^3A_1 (\pi\pi^*)$ 141.12	$^1B_1$ 83.70	$^1B_2 (\pi_2\pi_3)$ 49.71
$^1A_2 (n\pi^*)$ 96.39	$^3B_1$ 83.24	$^1B_1 (n_0\pi_3)$ 41.71
$^3A_2 (n\pi^*)$ 86.70	$^1A_1$ 53.96	$^3B_1 (n_0\pi_3)$ 39.48
$^1A_1$ (fond.) 0.0	$^3B_2$ 57.98	$^3B_2 (\pi_2\pi_3)$ 22.48

(a) La configuration principale, après IC est indiquée entre parenthèses.

(b) La configuration principale de chaque état est la même que pour la molécule relaxée.

Dans la Table 2, sont portés, par ordre d'énergie croissante, les plus bas états d'excitation verticale. Comme dans le cas général des cétones, on rencontre à basse énergie les états  $^1,3n\pi^*$  ( $^1,3A_2$ ) et  $^3\pi\pi^*$  ( $^3A_1$ ). Le deuxième état singulet excité ( $^1B_1$ ), correspond à l'excitation de  $W_S$  vers  $\pi^*$  et se trouve à haute énergie. L'énergie de l'état singulet  $^1\pi\pi^*$  est encore plus élevée.

Nous allons maintenant discuter les différents modes de rupture décrits dans la Fig. 1.

#### RUPTURE DE LA LIAISON $C_1C_2$

Cette rupture a été étudiée en détail par Yamabe *et al.*;<sup>6</sup> elle est très semblable à la réaction de Norrish de type I classique. Ce type de réaction a été discuté en termes d'OM dans de précédentes publications et n'appelle pas ici de commentaire particulier.<sup>19</sup>

Table 1. Population électronique de la cyclopropanone

ETAT	POPULATION ELECTRONIQUE APRES IC		
	$C_1\dots O$	$C_1\dots\dots C_2$	$C_2\dots\dots C_3$
Fondamental	0.4257	0.3017	0.2326
$^1n\pi^*$	0.3415	0.2827	0.2767
$^3n\pi^*$	0.3475	0.2825	0.2777
$^3\pi\pi^*$	0.2461	0.3286	0.2371
$^1W_S\pi^*$	0.3183	0.3232	0.1224

Les courbes d'énergie potentielle calculées sont représentées dans la Fig. 4 (partie gauche). La rupture thermique nécessite une énergie d'activation d'environ 80 kcal mol<sup>-1</sup> ce qui indique qu'une très faible part de la tension de cycle se retrouve dans l'énergie des liaisons C<sub>1</sub>C<sub>2</sub> et C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>. La barrière énergétique de 15 kcal mol<sup>-1</sup> trouvée le long de la courbe d'énergie potentielle de l'état <sup>1</sup>nπ\* constitue une limite supérieure de l'énergie d'activation réelle du processus. Une rupture photochimique aisée est donc attendue à partir de cet état. En revanche, une barrière d'énergie prononcée existe le long de l'état <sup>3</sup>ππ\*, comme dans la réaction de Norrish de type I classique.

La forme ouverte 2 n'est pas un intermédiaire stable, et une reformation exothermique spontanée peut entrer en compétition avec la fragmentation en éthylène et oxyde de carbone. Cette dernière requiert une énergie d'activation d'environ 15 kcal mole<sup>-1</sup> sur la surface de potentiel de l'état fondamental. On obtient aisément cette fragmentation à partir de l'état nπ\*, puisque, une fois franchie la barrière de potentiel conduisant à la forme 2, le système évolue exothermiquement (environ 20 kcal mole<sup>-1</sup>) jusqu'au voisinage énergétique du sommet de la seconde barrière. Ces conclusions sont en parfait accord avec les résultats de Yamabe.<sup>6</sup>

L'extrusion d'oxyde de carbone, en une seule étape, a été également envisagée. Cette réaction présente de grandes analogies avec l'extrusion d'oxygène dans l'oxyrane ou de carbone dans l'aziridine.<sup>20</sup> Toutefois, un raisonnement qualitatif permet dans notre cas précis de prévoir son inefficacité par voie photochimique. En effet, ainsi qu'on peut le voir dans la Fig. 5, l'état excité le plus bas de la cyclopropanone (n<sub>0</sub>π\*) est corrélé avec l'état correspondant de l'oxyde de carbone qui se trouve à une énergie beaucoup plus élevée.<sup>21</sup> En revanche, l'état excité de plus basse énergie du système final (ππ\* centré sur l'éthylène) ne peut provenir que d'un état possédant une forte contribution du type W<sub>S</sub>W<sub>A</sub>\* dans la cyclopropanone. Le croisement qui en résulte est, en outre, permis et aucun abaissement de l'énergie d'activation ne peut en résulter. Enfin, le passage d'un surface à l'autre est rendu très peu probable en raison du transfert considérable de densité électronique qu'il implique.

#### RUPTURE DE LA LIAISON C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>

Afin de simuler les diverses possibilités de réaction, plusieurs processus limite ont été étudiés: l'ouverture "face-à-face", au cours de laquelle la symétrie C<sub>2v</sub> est conservée, et les processus conrotatoire et disrotatoire conservant respectivement un axe C<sub>2</sub> et un plan σ<sub>v</sub>. Le processus "pivot", dans lequel un seul méthylène subit une rotation de 90° a été également envisagé, par analogie avec le méthylène cyclopropane.

#### OUVERTURE FACE-A-FACE

Le diagramme de corrélation des OM est représenté sur la Fig. 2. Les OM π et π\* sont préservées, tandis que W<sub>S</sub> et W<sub>A</sub>\* sont en corrélation respectivement avec p<sub>+</sub> et p<sub>-</sub>, couple quasis dégénéré de combinaisons en phase et en opposition de phase de lobes p centrés sur C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>. L'orbitale n<sub>0</sub> conserve ses caractéristiques essentielles et est corrélée avec son homologue de la forme ouverte. La corrélation des états est simple: l'état fondamental de I correspond à un biradical covalent de la forme ouverte, dont la configuration est proche de 2<sup>-1/2</sup>(p<sub>+</sub><sup>2</sup> - p<sub>-</sub><sup>2</sup>). La distribution triplet covalente correspondante, d'énergie très voisine à pour configuration dominante <sup>3</sup>(p<sub>+</sub>p<sub>-</sub>) qui

est corrélée avec l'état <sup>3</sup>(W<sub>S</sub>W<sub>A</sub>) de très haute énergie de la molécule I. Enfin, les états <sup>1,3</sup>(nπ\*) et <sup>3</sup>ππ\* de I sont en corrélation avec des états d'énergie élevée de la forme ouverte.

Les courbes d'énergie potentielle calculées (Fig. 4) illustrent cette description. La rupture thermique de C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> demande une énergie d'activation de 60 kcal mole<sup>-1</sup>. Comme on le prévoyait précédemment d'après la structure des OM, le gradient de potentiel est plus grand pour les états <sup>1,3</sup>(nπ\*) que pour l'état fondamental. En outre, il n'existe aucun chemin réactionnel permettant, à partir d'un état excité de basse énergie, d'atteindre la courbe de l'état dissociatif.

#### OUVERTURES CONROTATOIRE ET DISROTATOIRE

Les deux processus conrotatoire et disrotatoire que nous avons étudiés constituent des modèles limites dont un avantage est de conserver au cours de la réaction un élément de symétrie qui rend aisée la description des OM et des états. Toutefois, le choix d'une rotation synchrone est arbitraire et sera discuté plus loin. De plus, se pose le problème de la relaxation des liaisons à mesure que la réaction progresse. En effet, les longueurs optimales de l'intermédiaire plan, obtenues pour son état le plus stable (biradical triplet) diffèrent notablement des longueurs des liaisons initiales. Devant ce grand nombre de degrés de liberté, nous avons choisi de scinder le processus global en deux étapes: ouverture avec rotation synchrone des méthylènes, puis relaxation de la forme plane. Cette option est étayée par le fait que, comme nous l'avons vérifié, l'incidence de la relaxation sur l'énergie des deux premiers états ne devient importante qu'après franchissement des barrières énergétiques. En outre, l'optimisation de la géométrie de la forme plane n'influe pas sur l'ordre relatif de ses OM. Le diagramme de corrélation ne se trouve donc pas modifié. L'arbitraire de ce choix se trouvera justifié *a posteriori* dans une certaine mesure.

Les principales OM de l'intermédiaire plan sont représentées sur la partie droite de la Fig. 6. On y retrouve l'OM correspondant à la paire libre de l'oxygène, de symétrie b<sub>2</sub>. L'ensemble des OM antisymétriques par rapport au plan de la molécule est très voisin de celui du triméthyléneméthane. La dégénérescence D<sub>3h</sub> est toutefois levée, dans notre cas, par la présence de l'atome d'oxygène qui abaisse la symétrie à C<sub>2v</sub>. Son électronégativité fait apparaître π<sub>2</sub>(b<sub>1</sub>) à plus basse énergie que π<sub>3</sub>(a<sub>2</sub>).

La corrélation des OM pour les processus disrotatoire (conservation du plan σ<sub>v</sub> perpendiculaire au plan des atomes lourds) et conrotatoire (conservation de l'axe C<sub>2</sub>) est présentée sur la Fig. 6. Elle montre que l'ouverture disrotatoire est permise thermiquement au sens de Woodward-Hoffmann.<sup>22</sup> L'ouverture conrotatoire est interdite, et l'on prévoit pour cette dernière une plus grande énergie d'activation.

Examinons maintenant les états de l'intermédiaire plan. Des approches variées du triméthyléneméthane<sup>23</sup> ont montré interaction de nombreuses configurations impliquant des doubles et triples excitations est nécessaire pour traiter de manière équivalente le couple dégénéré d'orbitales frontalières.<sup>24</sup> Dans notre cas, l'abaissement de la symétrie rend cette contrainte moins pesante, mais la présence de la paire libre n<sub>0</sub> entraîne l'existence d'états supplémentaires de type n<sub>0</sub>π\*.

La géométrie optimale pour la configuration <sup>3</sup>B<sub>2</sub> de la forme ouverte plane 3, en fixant à 120° l'angle C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>,

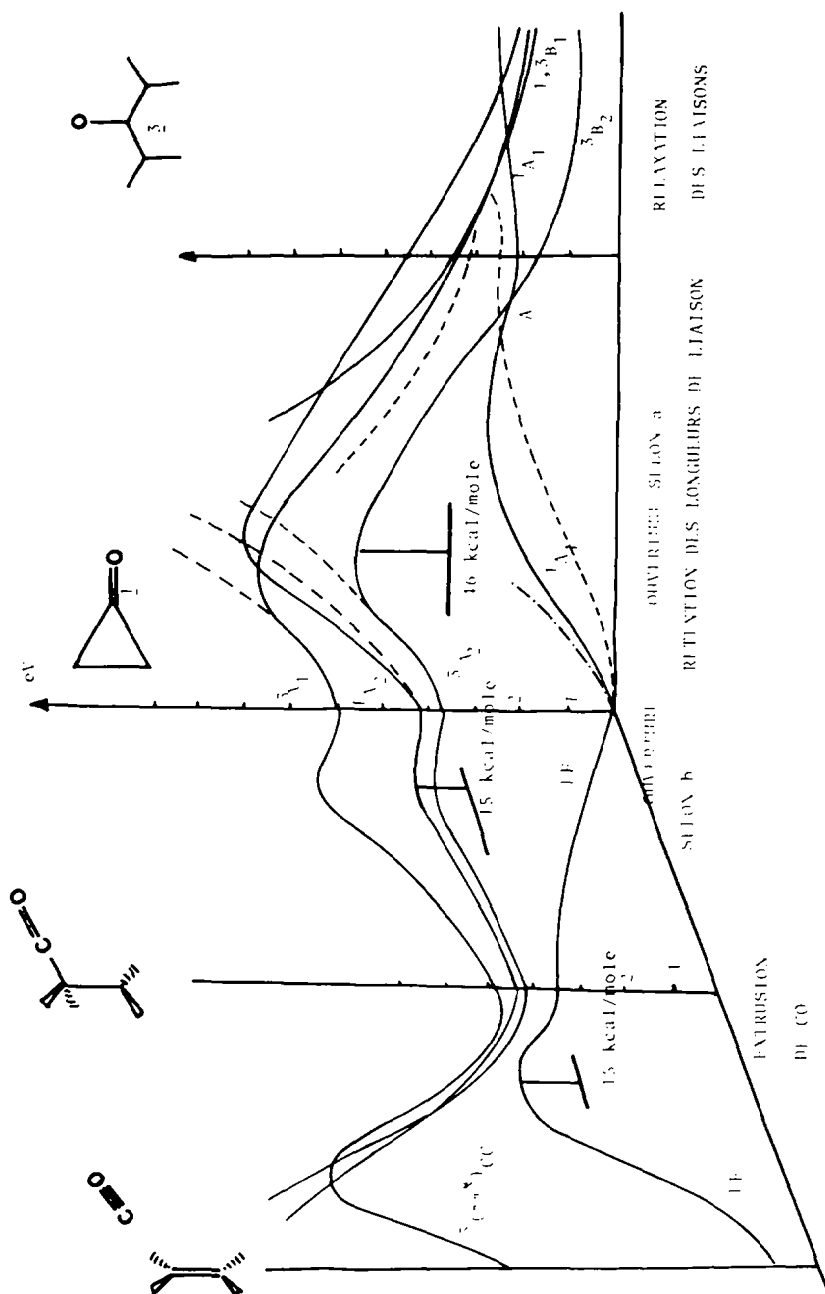


Fig. 4. Courbes d'énergie potentielle calculées pour les divers schémas réactionnels. La forme 3 relaxée a pour géométrie:  $C_1O = 1.344 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2 = 1.408 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_3 = 1.20 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2 = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $C_2C_3 = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2C_3 = 109.47^\circ$ . Le système "face-à-face":  $C_1O = 1.20 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2 = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $C_2C_3 = 1.52 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2C_3 = 109.47^\circ$ . L'intermédiaire 2 a pour géométrie:  $C_1O = 1.128 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2 = 3 \text{ \AA}$ ,  $C_2C_3 = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2C_3 = 109.47^\circ$ . Processus "pivot". L'intermédiaire 2 a pour géométrie:  $C_1O = 1.128 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2 = 3 \text{ \AA}$ ,  $C_2C_3 = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2C_3 = 109.47^\circ$ . Processus "face-à-face". Le système final du chemin b (éthylène + oxyde de carbone) présente la géométrie suivante:  $C_1O = 1.128 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2 = 3 \text{ \AA}$ ,  $C_2C_3 = 1.34 \text{ \AA}$ ,  $C_1C_2C_3 = 109.47^\circ$ .

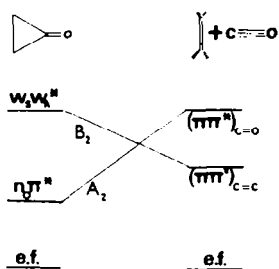


Fig. 5. Corrélation des états dans la réaction concertée d'extrusion d'oxyde de carbone.

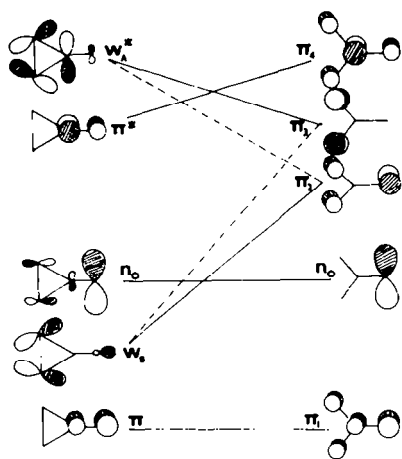


Fig. 6. Corrélation des OM au cours de l'ouverture disrotatoire (traits pleins) et conrotatoire (pointillés) de la cyclopropanone.

correspond aux valeurs suivantes des distances inter-nucléaires:  $d(\text{CO}) = 1.34 \text{ \AA}$  et  $d(\text{CC}) = 1.408 \text{ \AA}$ . Avec cette géométrie, nous trouvons successivement, par ordre d'énergie croissante (cf. Table 2):

- un triplet  ${}^3\text{B}_2$ , de type covalent, constituant l'état fondamental du système ouvert;
- une paire d'états singulet et triplet  $\text{B}_1$ , partiellement dégénérés, de type  $n\pi^*$ ;
- deux singulets  ${}^1\text{B}_2$  et  ${}^1\text{A}_1$ .

Comme on peut le constater sur la Fig. 4 (partie droite) l'ordre relatif des états de la forme 3 non relaxée est sensiblement modifié par optimisation de la géométrie.

Nous sommes alors en mesure de construire le diagramme de corrélation des états des deux processus, fondé sur la corrélation des OM de la Fig. 6.

Le processus disrotatoire est décrit sur la partie droite de la Fig. 7. Les divers états, de symétrie  $\text{C}_{2v}$ , sont corrélés le long d'une coordonnée réactionnelle qui préserve la symétrie  $\text{C}_s$ . L'état fondamental de la cyclopropanone est corrélé avec l'état  ${}^1\text{A}_1$  de 3, et les trois états excités de plus basse énergie de 1 avec des états d'énergie élevée de la forme ouverte 3. Des croisements évités entre états en résultent, impliquant des barrières d'énergie élevées sur les courbes d'énergie potentielle.

Dans le processus conrotatoire, conservant l'axe  $\text{C}_2$ , les états  ${}^{1,3}(n_0\pi^*)$  et  ${}^3(\pi\pi^*)$  sont de symétrie A, tandis que les états les plus bas de la forme plane sont de symétrie B (Fig. 7, partie gauche): le croisement est donc permis et il apparaît une barrière d'énergie importante.

Finalement, le processus disrotatoire paraît favorisé par voie thermique, alors que le processus conrotatoire

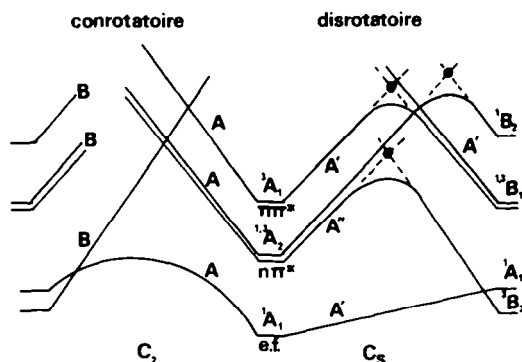


Fig. 7. Corrélation des états au cours de l'ouverture conrotatoire et disrotatoire de la cyclopropanone.

est défavorisé à la fois par voie thermique et photochimique.

Les courbes d'énergie potentielle calculées (Fig. 4, partie centrale) pour le processus disrotatoire sont en accord avec cette analyse. Sur le même schéma ont été également portées les courbes relatives à l'ouverture "face-à-face" qui apparaît comme énergétiquement favorisée en début de réaction.

Par ailleurs, nous constatons que l'état  ${}^3\text{B}_2$  ne croise l'état  ${}^1\text{A}_1$  que vers la fin de la coordonnée réactionnelle. Donc, malgré la relaxation des liaisons qui tend à hâter ce croisement en stabilisant  ${}^3\text{B}_2$  et en déstabilisant  ${}^1\text{A}_1$ , il est vraisemblable que l'état  ${}^1\text{A}_1$  reste l'état fondamental au moins jusqu'au franchissement de la barrière d'énergie.

Pour ce qui est du processus "pivot", dans lequel l'ouverture est synchrone de la rotation de  $90^\circ$  d'un seul groupement méthylène, nous nous sommes contentés de déterminer le gradient initial de l'énergie potentielle de l'état fondamental. Il apparaît que ce processus est moins favorable énergétiquement que l'ouverture "face-à-face" qui demeure la plus probable en début de réaction.

En résumé, et en schématisant à l'extrême, on peut proposer le déroulement suivant pour la réaction de rupture de la liaison  $\text{C}_2\text{C}_3$  de 1 dans son état fondamental:

- la réaction débute par une ouverture face-à-face de la molécule dans l'état  ${}^1\text{A}_1$ ;
- ensuite, et sans qu'on puisse en l'état actuel de nos calculs apporter davantage de précision sur la chronologie de ces trois processus, les méthylènes commencent à subir un mouvement disrotatoire; au voisinage du point A, intervient la relaxation des liaisons et le passage intersystème de  ${}^1\text{A}_1$  à  ${}^3\text{B}_2$ .

Le point A est situé à  $55 \text{ kcal}$  au-dessus de l'énergie de la cyclopropanone.<sup>25</sup> Cette valeur est une limite supérieure de l'énergie d'activation de la réaction; l'ouverture thermique est donc relativement aisée. Si le système final reste dans l'état  ${}^1\text{A}_1$ , il peut se refermer avec une barrière d'énergie de  $14 \text{ kcal mole}^{-1}$  seulement. Cette barrière est de  $33 \text{ kcal mole}^{-1}$  à partir de l'état  ${}^3\text{B}_2$ .

La rupture thermique de  $\text{C}_2\text{C}_3$  est donc plus aisée que la rupture de  $\text{C}_1\text{C}_2$ , et la valeur calculée est en accord satisfaisant avec la valeur expérimentale de l'énergie d'activation de la rupture de  $\text{C}_2\text{C}_3$  dans le cas du méthyl-2 méthylèncyclopropane ( $40.2 \text{ kcal mole}^{-1}$ ).<sup>26</sup>

Les plus bas états excités présentent des barrières énergétiques beaucoup trop importantes pour qu'une réactivité photochimique puisse être envisagée. La rup-

ture de  $C_1C_2$  conduisant à la formation d'éthylène et d'oxyde de carbone est donc le seul processus photochimique envisageable. Cependant, une autre possibilité peut être suggérée: si un état excité, tel que  $^1(n_0\pi^*)$  se désactive, par un processus non radiatif, vers l'état fondamental, l'énergie vibrationnelle récupérée est suffisante pour induire la rupture  $C_2C_3$ . Ceci pourrait éventuellement se produire en phase gazeuse, car, en solution, il est prévisible que la majeure partie de l'énergie serait absorbée par le milieu.

#### COMPARAISON AVEC L'OUVERTURE DES IONS CYCLOPROPYLE

Il nous paraît intéressant de rapprocher le cas de l'ouverture selon  $C_2C_3$  de la cyclopropanone de celle des ions cyclopropyle et du méthylèncyclopropane, du double point de vue de la nature du processus permis (controtatoire/disrotatoire) et du synchronisme de la rotation des méthylènes.

Si l'intuition chimique rapproche la cyclopropanone du cation cyclopropylium, la comparaison des diagrammes de corrélation des OM (Fig. 6 et 8) montre que cette analogie n'est pas aussi immédiate qu'on pourrait le penser. En revanche, si l'on se réfère au triméthylène-méthane, le rôle de l'électronégativité de l'oxygène apparaît clairement. Dans le triméthylèneméthane, en effet, les OM  $\pi_2$  et  $\pi_3$  sont dégénérées. La présence d'oxygène dans la forme ouverte de la cyclopropanone abaisse  $\pi_2$  et ne modifie pas, en première approximation, l'énergie de  $\pi_3$ , d'où un croisement entre une OM vide et une OM occupée dans le processus conrotatoire.

Les travaux de Peyerimhoff<sup>27</sup> ont montré que l'ouverture disrotatoire du cation cyclopropylium était favorisée par une rotation synchrone des groupements méthylènes; c'est le contraire dans le cas de l'ouverture conrotatoire de l'anion. Dans les deux cas, le facteur essentiel est la forte déstabilisation de  $W_S$  lors de l'ouverture (Fig. 8). Celle-ci est encore accrue par la rotation des groupements méthylènes qui diminue le recouvrement en phase. Mais, dans le cas du cation, la rotation provoque un recouvrement entre  $W_S$  et  $\pi$ , d'où une interaction à deux électrons, stabilisante. Lors de l'ouverture conrotatoire de l'anion,  $\pi$  et  $W_S$  demeurent de symétrie différente, donc sans interaction.

Les OM de la cyclopropanone dérivent de celles de l'entité cyclopropyle par remplacement de l'OM  $\pi$  non liante (Fig. 8) par le couple  $\pi$  et  $\pi^*$  (Fig. 2). L'ouverture disrotatoire provoque une interaction à quatre électrons déstabilisante entre  $\pi$  et  $W_S$ , le rôle stabilisant de  $\pi^*$  étant négligeable en raison de son éloignement en énergie au début du processus.

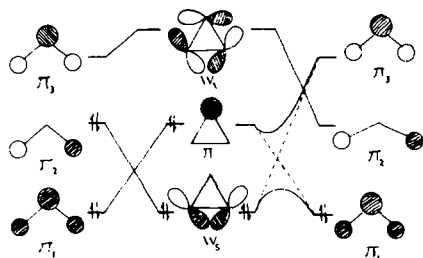


Fig. 8. Corrélation des OM lors de l'ouverture des ions cyclopropyle: ouverture conrotatoire de l'anion (partie gauche) et ouverture disrotatoire du cation (partie droite).

#### CONCLUSION

Bien que les barrières énergétiques calculées au cours de ce travail ne permettent qu'une approche semi-quantitative de la réactivité de la cyclopropanone, la comparaison des divers processus modèles révèle des comportements trachés suivant l'état dans lequel la molécule réagit:

—A l'état fondamental, la rupture de la liaison  $C_2C_3$  conduit à un biradical dont l'état fondamental est triplet, en l'absence de substituants susceptibles de stabiliser, par des contributions ioniques, l'état singulet. La refermeture de cet intermédiaire n'est pas spontanée et on doit donc lui prévoir une durée de vie non négligeable.

—A l'état excité  $n\pi^*$ , la rupture de la liaison  $C_1C_2$  est seule observée. L'espèce ouverte, qui ne constitue pas un intermédiaire stable, est suffisamment riche en énergie pour se scinder en éthylène et oxyde de carbone, mais peut également se refermer en cyclopropanone par une réaction exothermique spontanée. L'existence d'une barrière énergétique sur la surface correspondant à la rupture de la deuxième liaison pourrait expliquer la dépendance de la longueur d'onde du rendement quantique de cette réaction.<sup>28</sup>

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>Ce laboratoire fait partie de l'ERA No. 549 (CNRS).
- <sup>2</sup>Pour une mise au point, voir N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **2**, 252 (1964).
- <sup>3</sup>S. E. Schaafsma, H. Steinberg et Th. J. De Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 1170 (1968); N. J. Turro et W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3672 (1966).
- <sup>4</sup>D. B. Sclove, J. F. Pazos, R. L. Camp et F. D. Green, *Ibid.* **92**, 7488 (1970).
- <sup>5</sup>S. S. Edelson et N. J. Turro, *Ibid.* **92**, 2770 (1970).
- <sup>6</sup>S. Yamabe, T. Minato et Y. Osamura, *Ibid.* **101**, 4525 (1979).
- <sup>7</sup>R. Hoffmann, *Ibid.* **90**, 1475 (1968).
- <sup>8</sup>A. Liberles, A. Greenberg et A. Lesk, *Ibid.* **94**, 8685 (1972).
- <sup>9</sup>J. F. Olsen, S. Kang et L. Burnelle, *J. Mol. Struct.* **9**, 305 (1971).
- <sup>10</sup>R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1302 (1975).
- <sup>11</sup>N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget et E. Haselbach, *Ibid.* **92**, 3854 (1970).
- <sup>12</sup>A. Liberles, S. Kang et A. Greenberg, *J. Org. Chem.* **38**, 1922 (1973).
- <sup>13</sup>M. E. Zandler, C. E. Choc et C. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3317 (1974).
- <sup>14</sup>P. C. Martino, P. R. Shevlin et S. D. Worley, *Ibid.* **99**, 8003 (1977).
- <sup>15</sup>(a) W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, QCPE, Indiana University, Bloomington, Indiana; (b) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951); (c) R. K. Nesbet, *Ibid.* **35**, 555 (1963). Ce traitement est bien adapté aux formes intermédiaires ouvertes, puisqu'il évite l'instabilité Hartree-Fock due à la quasi-dégénérescence HO-BV. Pour une discussion de l'instabilité Hartree-Fock, voir par exemple: P. O. Lowdin, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 496 (1963); *Adv. Chem. Phys.* **14**, 283 (1969); J. Paldus et J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **47**, 3976 (1967); **52**, 2919 (1970); **53**, 821 (1970) et **53**, 1619 (1970).
- <sup>16</sup>La géométrie de la cyclopropanone utilisée est celle déterminée expérimentalement ( $C_1C_2 = 1.475 \text{ \AA}$ ,  $C_2C_3 = 1.575 \text{ \AA}$ ,  $C_1O = 1.19 \text{ \AA}$ ) par J. M. Pochan, J. E. Baldwin et W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1896 (1969).
- <sup>17</sup>A. D. Walsh, *Nature* **159**, 712 (1947). Pour le tracé des OM, voir W. L. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New York (1973).
- <sup>18</sup>F. Weinhold et T. W. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3745 (1976); N. D. Epiotis, R. L. Yates, J. R. Larson, C. K. Kirmaier et F. Bernard, *Ibid.* **99**, 8379 (1977); B. Bigot, A. Devaquet et A. Sevin, *J.C.S. Faraday Transactions*, à paraître.
- <sup>19</sup>A. Devaquet, A. Sevin et B. Bigot, *Tetrahedron* **34**, 3275 (1978).

- <sup>20</sup>B. Bigot, A. Sevin et A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1095, 1101 (1979); *J. Org. Chem.* **45**, 97 (1979).
- <sup>21</sup>G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, p. 452. Princeton (1966).
- <sup>22</sup>R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie (1970).
- <sup>23</sup>J. H. Davis, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 303 (1976) et **99**, 4242 (1977); W. T. Borden, *Ibid.* **97**, 2906 (1975) et **98**, 2695 (1976); E. R. Davidson et W. T. Borden, *Ibid.* **99**, 2053 (1977); D. M. Hood, R. M. Pitzer et H. F. Schaefer III, *Ibid.* **100**, 2227 (1978); D. R. Yarkony et H. F. Schaefer III, *Ibid.* **96**, 3754 (1974); D. A. Dixon, R. Foster, T. A. Halgren et W. N. Lipscomb, *Ibid.* **100**, 1359 (1978); W. J. Hehre, L. Salem et M. R. Willcott, *Ibid.* **96**, 4328 (1974).
- <sup>24</sup>J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **46**, 1 (1974).
- <sup>25</sup>L'énergie d'activation calculée pour l'ouverture du cyclopropane est de 52.6 kcal mol<sup>-1</sup> (J. A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens et J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 279 (1972).
- <sup>26</sup>J. P. Chesick, *Ibid.* **85**, 2720 (1963).
- <sup>27</sup>P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker et S. Shih, *Ibid.* **96**, 959 (1974).
- <sup>28</sup>H. J. Rodriguez, J.-C. Chang et T. F. Thomas, *Ibid.* **98**, 2027 (1976); T. F. Thomas et H. J. Rodriguez, *Ibid.* **93**, 5918 (1971).