

Analyse conformationnelle théorique

IV. Etude *ab initio* SCF-LCAO-MO de la méthylène imine et de l'anion vinyle*

J. M. LEHN et B. MUNSCH

Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France**

PH. MILLIE

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., 24, rue Lhomond, 75-Paris 5e, France

Reçu le 31 juillet 1969

Theoretical Conformational Analysis

IV. An ab initio SCF-LCAO-MO Study of Methylenimine and of Vinyl Anion

An *ab initio* SCF-LCAO-MO study of methylenimine and vinyl anion has been performed. The calculated barriers to nitrogen inversion and to rotation about the C=N bond are equal to 26–28 kcal/mole and 57 kcal/mole respectively.

The calculated barrier to carbanion inversion in the vinyl anion amounts to 39 kcal/mole. Thus isomerization of imines occurs by a nitrogen inversion process and vinyl anions are configurationally stable.

The physical origin of these inversion barriers is studied and characterized by the changes in the energy terms, in lone pair MO composition, and in electron populations.

Comparison of the carbanion, nitrogen and oxonium inversion processes in the isoelectronic series $\text{CH}_2=\text{CH}^\ominus$, $\text{CH}_2=\text{NH}$ and $\text{CH}_2=\text{OH}^\oplus$ permits to delineate general trends in the energy terms, barrier height and population transfers.

Une étude théorique *ab initio* SCF-LCAO-MO de la méthylène imine et de l'anion vinyle a été effectuée. Les barrières d'énergie calculées pour l'inversion de l'azote et pour la rotation autour de la liaison C=N sont respectivement de 26–28 kcal/mole et de 57 kcal/mole.

La barrière d'inversion du carbanion calculée pour l'anion vinyle est de 39 kcal/mole et l'isomérisation des imines se fait donc par inversion de l'azote. Les anions vinyliques ont une configuration stable.

L'origine physique de ces barrières d'inversion est étudiée et caractérisée par les variations des termes énergétiques, de la composition de l'OM du doublet libre et des populations électroniques.

La comparaison des processus d'inversion du carbanion, de l'azote et de l'oxonium dans la série $\text{CH}_2=\text{CH}^\ominus$, $\text{CH}_2=\text{NH}$ et $\text{CH}_2=\text{OH}^\oplus$ a permis de mettre en évidence l'évolution des termes énergétiques, de la hauteur de la barrière et des transferts de population.

Für Methylenimin und das Vinylanion wird eine *ab initio* SCF-LCAO-MO-Studie durchgeführt. Die berechneten Barrieren für die Stickstoffinversion und die Rotation um die C=N-Bindung betragen 26–28 kcal/Mol bzw. 57 kcal/Mol.

Die berechnete Barriere für die Inversion des Carbanions im Vinylanion beträgt 39 kcal/Mol. Daher wird die Isomerisation von Iminen durch einen Stickstoffinversionsprozeß hervorgerufen, und die Konfigurationen von Vinyl-Anionen sind stabil.

Der physikalische Ursprung dieser Inversionsbarrieren wird studiert und durch Änderungen in den Energietermen, in der Zusammensetzung von "lone pair"-MO's und in den Besetzungszahlen der Elektronen charakterisiert.

Ein Vergleich der Inversionsprozesse des Carbanions, des Stickstoffs und des Oxonium-Ions in der isoelektronischen Reihe $\text{CH}_2=\text{CH}^-$, $\text{CH}_2=\text{NH}$ und $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ ermöglicht es, allgemeine Züge in den Energietermen, in den Höhen der Barrieren und den Besetzungsübergängen abzuleiten.

* Précédent article de cette série: cf. Réf. [1].

** Laboratoire associé au C.N.R.S.

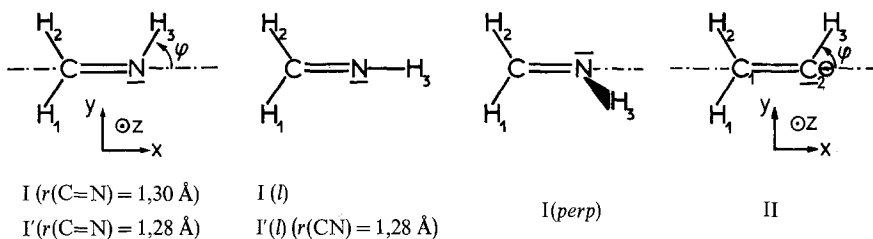
1. Introduction

Les phénomènes d'inversion en un site azoté peuvent être de deux types: 1) inversion de l'azote tricoordiné, NR_3 , pyramidal dans sa forme la plus stable (de type « sp^3 »), et passant par un état de transition plan (de type « sp^2 »); 2) inversion de l'azote bicoordiné, $\text{R=NR}'$, dont la forme la plus stable est du type « sp^2 » et dont l'état de transition est linéaire (de type « sp »).

L'étude théorique *ab initio* du premier type d'inversion de l'azote a été effectuée sur l'aziridine et sur l'oxaziridine [1]. Elle a conduit à une image énergétique et électronique du processus d'inversion.

Le deuxième type d'inversion a été étudié pour la méthylène imine, la diimide et la carbodiimide [2].

Nous présentons ici une analyse détaillée des résultats obtenus pour la méthylène imine, I [2]. Ce travail a été complété par l'étude de l'inversion du carbanion dans l'anion vinyle II, isoélectronique de la méthylène imine I.



Les systèmes I et II servent de modèles pour leur classe respective de composés chimiques.

Deux principaux types de résultats ont été obtenus:

- 1) image physique de l'inversion de l'azote dicoordiné et comparaison avec l'inversion de l'azote pyramidal;
- 2) image physique de l'inversion d'un carbanion et comparaison avec l'inversion de l'azote.

De plus nos résultats donnent une réponse théorique à la question qui a été soulevée fréquemment ces dernières années: l'isomérisation thermique des imines se fait-elle par inversion de l'azote (état de transition $I(l)$) ou par rotation autour de la liaison $\text{C}=\text{N}$ (état de transition $I(\text{perp})$)?

2. Résultats

2.1. Méthode de calcul

Les calculs effectués sont du type *ab initio* SCF-LCAO-MO utilisant une base de fonctions gaussiennes (programme IBMOL, cf. [1]).

Pour la méthylène imine nous avons utilisé deux bases:

– une base B_1 de 9 orbitales s et de 5 orbitales p pour C et N, et de 4 orbitales s pour H, contractées ensuite en $4s$, $2p$ (C, N) et $2s$ (H) (base (9,5; 4/4,2; 2), comparable à une base de Slater «double zeta») [3, 4];

– une base B_2 de 10 orbitales s et de 6 orbitales p pour C et N, et de 5 orbitales s pour H, contractées ensuite en $5s$, $3p$ (C, N) et $3s$ (H) (base (10,6; 5/5,3; 3), comparable à une base de Slater «triple zeta»).

Pour l'anion vinyle, seule la base B_2 (10,6; 5/5,3; 3) a été utilisée.

Les exposants et les coefficients de contraction utilisés sont ceux calculés par Huzinaga [5]. L'ensemble des fonctions gaussiennes contractées est ensuite converti en fonctions de symétrie qui se transforment suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie de la forme considérée.

2.2. Géométrie de la méthylène imine et de l'anion vinyle

Méthylène imine: Les longueurs et les angles de liaisons ont été tirés de l'étude de $H_2C=N-CH_3$ par spectroscopie de micro-ondes [6]: $r(C=N) = 1,30 \text{ \AA}$; $r(C-H) = 1,086 \text{ \AA}$ (valeur moyenne); $\widehat{HCN} = 121^\circ$ (valeur moyenne); une longueur $r(N-H) = 1,00 \text{ \AA}$ et plusieurs valeurs de l'angle \widehat{CNH} ont été utilisées. Un calcul a été effectué pour la forme «perpendiculaire» I(*perp*), dans laquelle les deux plans HCH et CNH font un angle de 90° .

Deux calculs ont aussi été effectués pour une longueur $r(C=N)$ de $1,28 \text{ \AA}$ (forme I').

Anion vinyle: Les longueurs de liaisons ont été prises égales à celles de l'éthylène [7] ($r(C=C) = 1,34 \text{ \AA}$; $r(C-H) = 1,086 \text{ \AA}$), avec un angle \widehat{HCH} de 120° .

2.3. Résultats des calculs

Méthylène imine: Les calculs les plus complets ont été effectués avec la base B_1 : a) pour la forme plane I($r(C=N) = 1,30 \text{ \AA}$), et pour plusieurs valeurs de l'angle φ : 0° , 20° , 40° , 60° , 67° , 75° et 90° ;

b) pour la forme I(*perp*) avec $r(C=N) = 1,30 \text{ \AA}$ et $\varphi = 67^\circ$;

c) pour la forme I' avec $r(C=N) = 1,28 \text{ \AA}$ et $\varphi = 0^\circ$, 67° .

Deux calculs utilisant la base B_2 ont aussi été effectués pour la forme plane I avec $r(C=N) = 1,30 \text{ \AA}$ et $\varphi = 0^\circ$, 67° .

Seuls les calculs des cas a) et b) seront discutés en détail. Les autres seront utilisés uniquement du point de vue énergétique. Le Tableau 1 rassemble les résultats suivants pour les divers cas considérés: énergie cinétique T , potentiel de répulsion nucléaire V_m , interactions électron-noyau V_{ne} , interactions biélectroniques V_{ee} , énergie potentielle $V_{tot} = V_m + V_{ne} + V_{ee}$, énergie monoélectronique totale $V_{ne} + T$, énergie monoélectronique + potentiel nucléaire $V_m + V_{ne} + T$, énergie totale du système E_{tot} , énergies monoélectroniques ε des orbitales moléculaires.

La variation de l'énergie totale de la forme I en fonction de l'angle φ entre 0° et 90° a été représentée par un polynôme de régression de degré 12:

$$E_{tot}(\varphi) = -93,9298 - 0,0725 \cdot \varphi^2 + 0,0361 \cdot \varphi^4 - 0,0056 \cdot \varphi^6 + 0,0001 \cdot \varphi^8 \\ + 0,0003 \cdot \varphi^{10} - 0,0001 \cdot \varphi^{12}$$

(dans cette expression φ est exprimé en radians).

Le minimum d'énergie déterminé à l'aide de cette expression correspond à $\varphi = 67^\circ 08'$. Nous utiliserons par la suite les résultats obtenus pour $\varphi = 67^\circ$.

Tableau 1. Méthylène imine:

Forme	I (base B_1)					
	0°	20°	40°	60°	67°	75°
T	93,7164	93,7357	93,7815	93,8355	93,8553	93,8793
V_{nn}	32,2271	32,2532	32,3353	32,4868	32,5608	32,6619
V_{ne}	-284,1526	-284,1846	-284,3029	-284,5488	-284,6720	-284,8397
V_{ee}	64,2793	64,2576	64,2289	64,2537	64,2816	64,3264
$V_{tot} = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$	-187,6462	-187,6738	-187,7387	-187,8083	-187,8296	-187,8514
$V_{ne} + T$	-190,4362	-190,4489	-190,5214	-190,7133	-190,8167	-190,9604
$V_{nn} + V_{ne} + T$	-158,2091	-158,1957	-158,1861	-158,2265	-158,2559	-158,2985
E_{tot}	-93,9298	-93,9381	-93,9572	-93,9728	-93,9743	-93,9721
$\varepsilon(1a')$	($1a_1$) - 15,5361	- 15,5430	- 15,5591	- 15,5766	- 15,5824	- 15,5888
($2a'$)	($2a_1$) - 11,3042	- 11,3040	- 11,3032	- 11,3027	- 11,3031	- 11,3042
($3a'$)	($3a_1$) - 1,1589	- 1,1670	- 1,1864	- 1,2101	- 1,2191	- 1,2303
($4a'$)	($4a_1$) - 0,8609	- 0,8615	- 0,8615	- 0,8584	- 0,8565	- 0,8539
($5a'$)	($5a_1$) - 0,6753	- 0,6760	- 0,6777	- 0,6815	- 0,6839	- 0,6879
($6a'$)	($1b_1$) - 0,6276	- 0,6285	- 0,6275	- 0,6177	- 0,6113	- 0,6020
($1a''$)	($1b_2$) - 0,4219	- 0,4253	- 0,4331	- 0,4419	- 0,4450	- 0,4486
($7a'$)	($2b_1$) - 0,3538	- 0,3616	- 0,3834	- 0,4140	- 0,4253	- 0,4381
$\sum \varepsilon_i$	-30,9387	-30,9669	-31,0319	-31,1029	-31,1266	-31,1538

La courbe de potentiel $E_{tot} = f(\varphi)$ est représentée dans la Fig. 1, qui donne aussi les variations des termes E_{tot} , V_{ee} et $V_{nn} + V_{ne} + T$ en fonction de φ . Les phases relatives des deux derniers termes sont invariantes lorsqu'on applique un terme correctif de sorte à satisfaire le théorème du viriel («scaling»). Pour les mêmes raisons que précédemment [1], nous ne jugeons pas utile d'inclure les détails des termes énergétiques après correction (cf. Réf. [8] pour une discussion générale de l'invariance des divers termes énergétiques). Les Tableaux 2 et 3 donnent les analyses de population selon Mulliken [9]. La Fig. 2 représente la variation des coefficients des orbitales atomiques contractées dans l'orbitale moléculaire (OM) $7a'$, qui correspond au doublet libre de l'azote (voir ci-dessous)¹. Les variations des populations atomiques et des populations de recouvrement en fonction de φ sont données dans les Fig. 3 et 4.

Le Tableau 7 rassemble les propriétés moléculaires calculées pour la méthylène imine.

Anion vinyle: Les calculs ont été effectués pour les formes $\varphi = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ et 80° de l'anion vinyle. Les Tableaux 4 et 5-6 donnent respectivement les termes énergétiques et les analyses de populations.

La variation de l'énergie totale en fonction de φ a été représentée par un polynôme de régression de degré 8:

$$E_{tot}(\varphi) = -77,2579 - 0,0977 \cdot \varphi^2 + 0,0531 \cdot \varphi^4 - 0,0130 \cdot \varphi^6 + 0,0018 \cdot \varphi^8.$$

La position du minimum d'énergie calculé à l'aide de cette expression correspond à $\varphi = 71^\circ 21'$, l'énergie totale correspondante étant de $-77,3198$ u.a. La

¹ Les coefficients des développements des orbitales moléculaires peuvent être obtenus auprès des auteurs.

Grandeurs énergétiques (en u.a.)

90°	I(perp) (base B ₁)		I'(base B ₁)		I(base B ₂)	
	67°	0°	0°	67°	0°	67°
93,9316	93,9261	93,7836	93,9226	93,5669	93,7230	
32,9123	32,5505	32,5394	32,8770	32,2271	32,5608	
-285,2461	-284,8891	-284,8215	-285,3471	-283,9569	-284,5443	
64,4489	64,5297	64,5656	64,5719	64,2176	64,2734	
-187,8849	-187,8089	-187,7165	-187,8982	-187,5122	-187,7101	
-191,3145	-190,9630	-191,0379	-191,4245	-190,3900	-190,8213	
-158,4022	-158,4125	-158,4985	-158,5475	-158,1629	-158,2605	
-93,9532	-93,8828	-93,9329	-93,9756	-93,9454	-93,9872	
-15,6004	(1a) -15,5078	(1a ₁) -15,5344	-15,5801	(1a ₁) -15,5520	-15,5902	
-11,3090	(2a) -11,3338	(2a ₁) -11,3017	-11,3006	(2a ₁) -11,3130	-11,3081	
-1,2554	(3a) -1,1870	(3a ₁) -1,1685	-1,2290	(3a ₁) -1,1572	-1,2135	
-0,8482	(4a) -0,8526	(4a ₁) -0,8595	-0,8544	(4a ₁) -0,8630	-0,8560	
-0,7000	(5a) -0,6522	(5a ₁) -0,6790	-0,6883	(5a ₁) -0,6836	-0,6873	
-0,5799	(6a) -0,6371	(1b ₁) -0,6300	-0,6134	(1b ₁) -0,6309	-0,6146	
-0,4592	(7a) -0,4422	(1b ₂) -0,4283	-0,4512	(1b ₂) -0,4230	-0,4427	
-0,4562	(8a) -0,3392	(2b ₁) -0,3518	-0,4234	(2b ₁) -0,3548	-0,4249	
-31,2083	-30,9519	-30,9532	-31,1404	-30,9775	-31,1373	

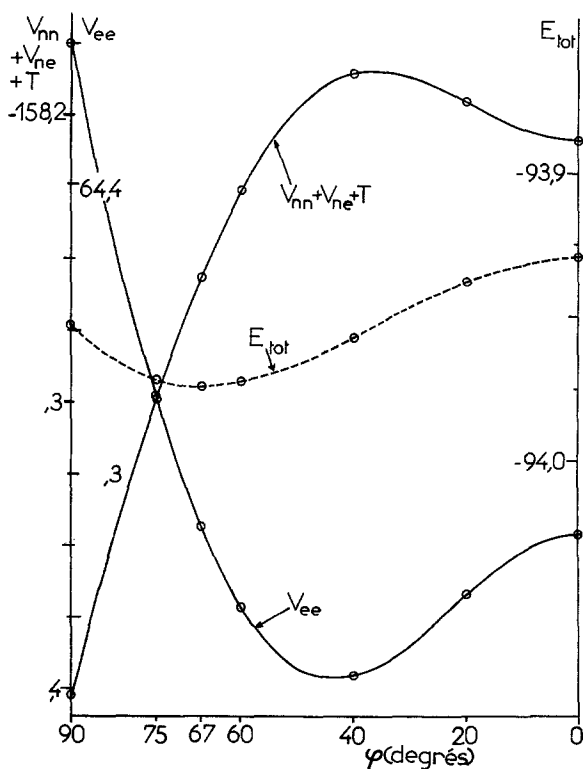


Fig. 1. Méthylène imine: Variations des termes énergétiques $V_{nn} + V_{ne} + T$, V_{ee} et E_{tot} lors de l'inversion de l'azote

Tableau 2. Méthylène imine: Analyse des populations atomiques (base B₁)

Forme	Orbitales atomiques	Orbitales moléculaires								Total	Populations totales			
		1a ₁	2a ₁	3a ₁	4a ₁	5a ₁	1b ₁	1b ₂	2b ₁					
I(l)	N	1s+2s	2,000	0,000	1,201	0,260	0,003	0,000	0,000	0,000	{1s: 1,981 2s: 1,483	N:	7,694	
	C	1s+2s	0,000	2,000	0,428	0,554	0,162	0,000	0,000	0,000	{1s: 1,982 2s: 1,163			
	φ = 0°	H ₁ , H ₂	1s	0,000	0,000	0,041	0,155	0,147	0,295	0,000	0,177	0,815	C:	6,066
		H ₃	1s	0,000	0,000	0,110	0,279	0,222	0,000	0,000	0,000	0,610		
	N	2p _x	0,000	0,000	0,070	0,487	0,691	0,000	0,000	0,000	1,248	H ₁ , H ₂ :	0,815	
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,332	0,000	1,585	1,916			
	C	2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,065	0,000	1,065	H ₃ :	0,610	
		2p _x	0,000	0,000	0,109	0,110	0,628	0,000	0,000	0,000	0,846			
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,079	0,000	0,061	1,140			
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,935	0,000	0,935			
Total			2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	16,000		16,000		
1a' 2a' 3a' 4a' 5a' 6a' 1a'' 7a'														
I	N	1s+2s	2,000	0,000	1,202	0,222	0,025	0,050	0,000	0,249	{1s: 1,979 2s: 1,768	N:	7,571	
	C	1s+2s	0,000	2,000	0,359	0,726	0,040	0,033	0,000	0,007	{1s: 1,981 2s: 1,183			C:
	φ = 67°	H ₁	1s	0,000	0,000	0,039	0,229	0,013	0,380	0,000	0,108	0,770	H ₁ :	
		H ₂	1s	0,000	0,000	0,041	0,188	0,339	0,040	0,000	0,200	0,808		
	H ₃	1s	0,000	0,000	0,094	0,188	0,188	0,135	0,000	0,098	0,703	H ₂ :	0,808	
		N	2p _x	0,000	0,000	0,112	0,184	0,159	0,519	0,000	0,306			1,280
	C	2p _y	0,000	0,000	0,031	0,091	0,428	0,000	0,000	0,914	1,463	H ₃ :	0,703	
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,081	0,000	1,081			
		2p _x	0,000	0,000	0,120	0,166	0,272	0,309	0,000	0,026	0,894			
		2p _y	0,000	0,000	0,002	0,006	0,535	0,534	0,000	0,094	1,172			
2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,919	0,000	0,919					
Total			2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	16,000		16,000		
1a 2a 3a 4a 5a 6a 7a 8a														
I(perp)	N	1s+2s	2,000	0,000	1,128	0,262	0,000	0,007	0,246	0,000	{1s: 1,981 2s: 1,661	N:	7,742	
	C	1s+2s	0,000	2,000	0,445	0,690	0,000	0,043	0,008	0,000	{1s: 1,980 2s: 1,205			C:
	φ = 67°	H ₁ , H ₂	1s	0,000	0,000	0,044	0,223	0,304	0,064	0,007	0,164	0,806	H ₁ , H ₂ :	
		H ₃	1s	0,000	0,000	0,093	0,161	0,000	0,381	0,012	0,000	0,648		
	N	2p _x	0,000	0,000	0,112	0,114	0,000	0,554	0,326	0,000	1,107	H ₁ , H ₂ :	0,806	
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,250	0,000	0,000	1,642	1,892			
	C	2p _z	0,000	0,000	0,018	0,063	0,000	0,337	0,683	0,000	1,102	H ₃ :	0,648	
		2p _x	0,000	0,000	0,115	0,260	0,000	0,515	0,066	0,000	0,956			
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	1,142	0,000	0,000	0,030	1,172			
		2p _z	0,000	0,000	0,001	0,003	0,000	0,035	0,645	0,000	0,684			
Total			2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	16,000		16,000		

Tableau 3. Méthylène imine: Analyse des populations de recouvrement (base B_1)

Forme	Liaison	Orbitales moléculaires							Total	
		$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$4a_1$	$5a_1$	$1b_1$	$1b_2$		$2b_1$
$I(l)$ $\varphi = 0^\circ$	C-N (σ)	0,000	0,000	0,494	0,083	-0,007	0,214	0,000	-0,179	0,604
	C-N (π)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,475	0,000	0,475
	C-H _{1,2}	0,000	0,000	0,032	0,162	0,190	0,283	0,000	0,093	0,760
	N-H ₃	0,000	0,000	0,125	0,322	0,237	0,000	0,000	0,000	0,683
	Total ^a	0,000	0,001	0,746	0,766	0,508	0,802	0,475	-0,286	3,012
		$1a'$	$2a'$	$3a'$	$4a'$	$5a'$	$6a'$	$1a''$	$7a'$	
I $\varphi = 67^\circ$	C-N (σ)	0,000	0,000	0,476	-0,042	0,219	0,040	0,000	-0,220	0,475
	C-N (π)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,473	0,000	0,473
	C-H ₁	0,000	0,000	0,025	0,250	0,009	0,420	0,000	0,072	0,776
	C-H ₂	0,000	0,000	0,028	0,216	0,362	0,025	0,000	0,126	0,757
	N-H ₃	0,000	0,000	0,123	0,217	0,144	0,158	0,000	-0,019	0,623
Total ^a	0,001	0,001	0,721	0,642	0,743	0,504	0,473	-0,214	2,871	
		$1a$	$2a$	$3a$	$4a$	$5a$	$6a$	$7a$	$8a$	
$I(perp)$ $\varphi = 67^\circ$	C-N	0,000	0,000	0,512	-0,055	0,184	0,159	0,181	-0,102	0,880
	C-H _{1,2}	0,000	0,000	0,033	0,253	0,299	0,083	-0,001	0,055	0,723
	N-H ₃	0,000	0,000	0,118	0,185	0,000	0,351	0,001	0,000	0,655
	Total ^a	0,000	0,001	0,766	0,634	0,799	0,574	0,199	-0,305	2,668

^a Y compris les populations de recouvrement entre atomes non liés.

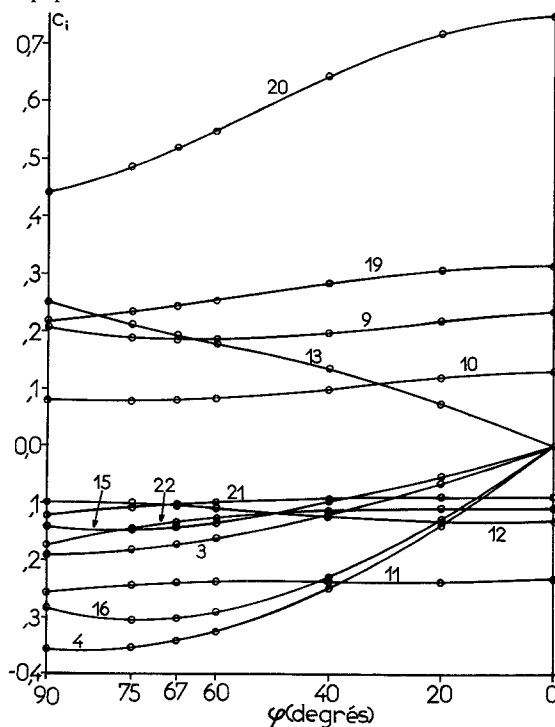


Fig. 2. Méthylène imine: Variation des coefficients des orbitales contractées dans l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie ($7a'$). Les coefficients proches de zéro n'ont pas été représentés

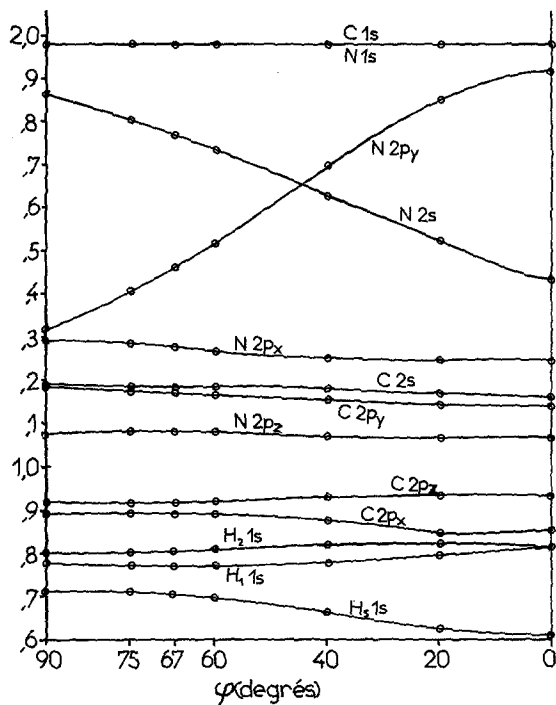


Fig. 3. Méthylène imine: Variation des populations atomiques lors de l'inversion de l'azote

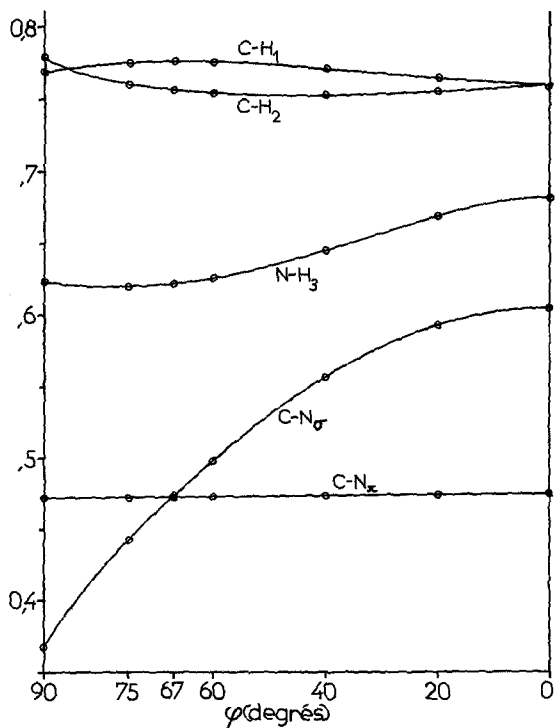


Fig. 4. Méthylène imine: Variation des populations de recouvrement lors de l'inversion de l'azote

Tableau 4. Anion vinyle: Grandeurs énergétiques (en u.a.) (base B_2)

Angle φ	0°	40°	60°	70°	80°
T	77,2744	77,3561	77,4135	77,4415	77,4710
V_{nn}	27,9338	28,0379	28,1841	28,2903	28,4254
V_{ne}	-240,2227	-240,4231	-240,7338	-240,9533	-241,2211
V_{ee}	57,7567	57,7347	57,8205	57,9018	58,0079
$V_{tot} = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$	-154,5322	-154,6505	-154,7292	-154,7612	-154,7878
$V_{ne} + T$	-162,9483	-163,0670	-163,3203	-163,5118	-163,7501
$V_{nn} + V_{ne} + T$	-135,0146	-135,0290	-135,1362	-135,2215	-135,3248
E_{tot}^a	-77,2579	-77,2943	-77,3157	-77,3197	-77,3169
$\varepsilon(1a')$	-10,9671	-10,9641	-10,9611	-10,9603	-10,9606
(2a')	-10,8998	-10,9160	-10,9247	-10,9281	-10,9312
(3a')	-0,7000	-0,7210	-0,7349	-0,7424	-0,7515
(4a')	-0,4696	-0,4779	-0,4805	-0,4807	-0,4802
(5a')	-0,3185	-0,3347	-0,3431	-0,3471	-0,3517
(6a')	-0,3158	-0,2999	-0,2764	-0,2594	-0,2387
(1a'')	-0,0809	-0,0909	-0,0956	-0,0976	-0,0998
(7a')	+0,0341	+0,0056	-0,0233	-0,0386	-0,0535
$\sum \varepsilon_i$	-23,7176	-23,7989	-23,8396	-23,8542	-23,8672

^a $E_{tot}(\varphi = 71^\circ 21') = -77,3198$ u.a. (valeur calculée par interpolation entre $\varphi = 70^\circ$ et $\varphi = 80^\circ$).

Tableau 5. Anion vinyle: Analyse des populations atomiques (base B_2)

Forme	Orbitale atomique		Orbitales moléculaires								Total	Populations totales		
			1a'	2a'	3a'	4a'	5a'	6a'	1a''	7a'				
II	C ₁	1s+2s	2,000	0,000	0,973	0,134	0,000	0,014	0,000	0,000	$\begin{cases} 1s: 1,981 \\ 2s: 1,140 \end{cases}$	C ₁ : 6,436		
			0,000	2,000	0,560	0,515	0,000	0,006	0,000	0,000			$\begin{cases} 1s: 1,982 \\ 2s: 1,099 \end{cases}$	
	H ₁ , H ₂	1s	0,000	0,000	0,148	0,154	0,441	0,136	0,000	0,128	1,007		C ₂ : 6,664	
		H ₃	1s	0,000	0,000	0,051	0,466	0,000	0,368	0,000	0,000			0,885
		C ₁	2p _x	0,000	0,000	0,035	0,337	0,000	0,651	0,000	0,000			1,023
	2p _y		0,000	0,000	0,000	0,000	0,969	0,000	0,000	0,007	0,976			
	2p _z		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,316	0,000	1,316		H ₁ , H ₂ : 1,007	
	C ₂	2p _x	0,000	0,000	0,084	0,241	0,000	0,690	0,000	0,000	1,015		H ₃ : 0,885	
		2p _y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,149	0,000	0,000	1,736	1,885			
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,639	0,000	0,684			
Total			2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	16,000	16,000		
II	C ₁	1s+2s	1,999	0,001	0,871	0,258	-0,002	-0,001	0,000	-0,005	$\begin{cases} 1s: 1,979 \\ 2s: 1,141 \end{cases}$	C ₁ : 6,524		
			0,001	1,998	0,602	0,415	0,036	0,060	0,000	0,490			$\begin{cases} 1s: 1,979 \\ 2s: 1,623 \end{cases}$	
	H ₁	1s	0,000	0,000	0,125	0,287	0,176	0,319	0,000	0,058	0,965		C ₂ : 6,462	
		H ₂	1s	0,000	0,000	0,126	0,172	0,563	0,002	0,000	0,141			1,003
		H ₃	1s	0,000	0,000	0,090	0,331	0,073	0,457	0,000	0,096			1,047
	C ₁		2p _x	0,000	0,000	0,054	0,400	0,133	0,443	0,000	0,014		1,043	H ₂ : 1,003
			2p _y	0,000	0,000	0,003	0,022	0,837	0,149	0,000	0,013		1,024	
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,336	0,000	1,336			
	C ₂	2p _x	0,000	0,000	0,116	0,032	0,029	0,480	0,000	0,391	1,048		H ₃ : 1,047	
		2p _y	0,000	0,000	0,014	0,084	0,156	0,091	0,000	0,802	1,147			
		2p _z	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,664	0,000	0,664			
	Total			2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000		16,000	16,000

Tableau 6. Anion vinylo: Analyse des populations de recouvrement (base B_2)

Forme	Liaison	Orbitales moléculaires								Total
		1a'	2a'	3a'	4a'	5a'	6a'	1a''	7a'	
Π $\varphi = 0^\circ$	C_1-C_2 (σ)	0,000	0,000	0,463	0,161	0,111	0,255	0,000	0,007	0,997
	C_1-C_2 (π)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,508	0,000	0,508
	$C_1-H_{1,2}$	0,000	0,000	0,149	0,122	0,348	0,120	0,000	0,001	0,739
	C_2-H_3	0,000	0,000	0,052	0,429	0,000	0,291	0,000	0,000	0,771
	Total ^a	0,000	0,000	0,923	0,907	0,755	0,605	0,508	-0,665 ^b	3,032
Π $\varphi = 70^\circ$	C_1-C_2 (σ)	0,000	0,001	0,491	0,055	0,175	0,067	0,000	-0,193	0,595
	C_1-C_2 (π)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,501	0,000	0,501
	C_1-H_1	0,000	0,000	0,119	0,277	0,028	0,161	0,000	0,052	0,779
	C_1-H_2	0,000	0,000	0,121	0,180	0,419	0,018	0,000	-0,111	0,627
	C_2-H_3	0,000	0,000	0,089	0,314	0,019	0,412	0,000	-0,351	0,483
Total ^a	0,000	0,001	0,947	0,794	0,762	0,303 ^c	0,501	-0,801	2,506	

^a Y compris les populations de recouvrement entre atomes non liés.

^b Cette somme est négative en raison de l'existence des populations négatives: $C_2-H_1 = -0,22$; $C_2-H_2 = -0,22$; $H_1-H_2 = -0,22$.

^c Y compris $C_1-H_3 = -0,3$.

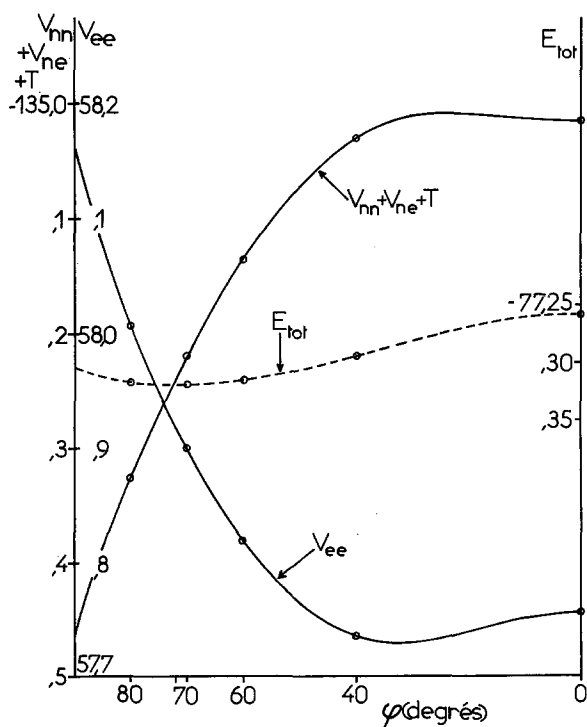


Fig. 5. Anion vinylo: Variations des termes énergétiques $V_{nn} + V_{ne} + T$, V_{ee} et E_{tot} lors de l'inversion du carbanion

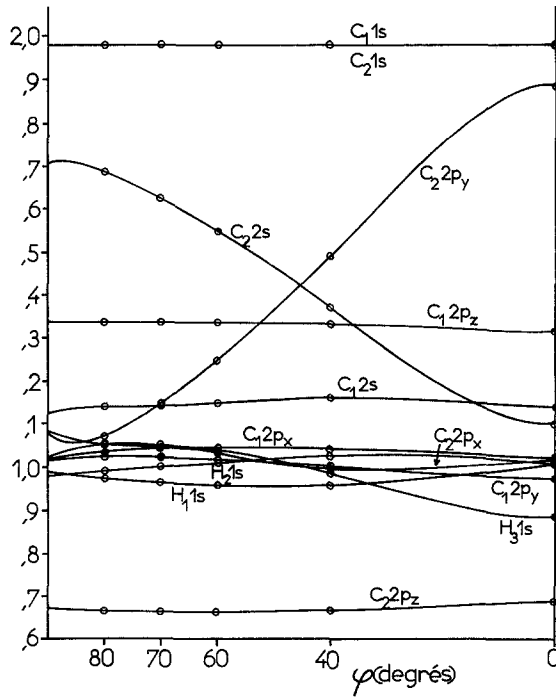


Fig. 6. Anion vinyle: Variation des populations atomiques lors de l'inversion du carbanion

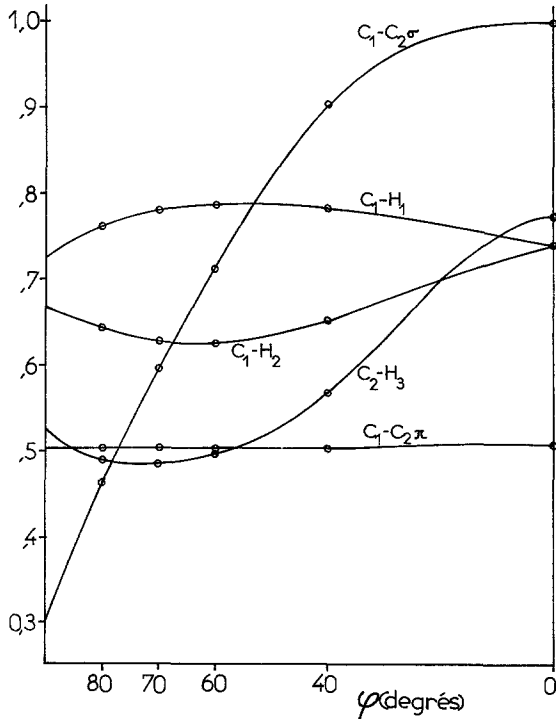


Fig. 7. Anion vinyle: Variation des populations de recouvrement lors de l'inversion du carbanion

Tableau 7. Propriétés moléculaires: Valeurs calculées pour la méthylène imine et pour l'anion vinyle

Propriétés	Méthylène imine, I		Anion vinyle, II
	Base B_1	Base B_2	Base B_2
Energie moléculaire totale (forme la plus stable)	-93,9743 u.a.	-93,9872 u.a.	-77,3198 u.a.
Energie des atomes séparés	-93,5806 u.a.	-93,5862 u.a.	-76,8746 u.a.
Energie de liaison	0,3937 u.a. = 247,1 kcal/mole	0,4010 u.a. = 251,7 kcal/mole	0,4452 u.a. = 279,5 kcal/mole
Angle φ optimum (forme I)	67° ^a	67° ^b	71°21'
Energie moléculaire totale (état de transition «linéaire», $\varphi = 0^\circ$)	-93,9298 u.a.	-93,9454 u.a.	-77,2579 u.a.
Barrière d'inversion	0,0445 u.a. = 27,9 kcal/mole	0,0418 u.a. = 26,2 kcal/mole	0,0619 u.a. = 38,9 kcal/mole
Energie moléculaire totale (état de transition «perpendiculaire», $\varphi = \varphi_{\text{optimum}}$)	-93,8828 u.a.	^c	^c
Barrière de rotation	0,0915 u.a. = 57,4 kcal/mole	^c	^c
Moment dipolaire	2,49 D ^a	2,54 D ^a	^d
Potentiel de première ionisation	11,57 eV	11,56 eV	1,05 eV

^a Valeurs expérimentales pour $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ (d'après [6]): $\varphi = 63^\circ 6'$; $\mu = 1,53 \pm 0,020$ D.

^b Valeur non optimisée.

^c Valeurs non déterminées.

^d Grandeur sans signification dans le cas d'un ion.

courbe de potentiel $E_{\text{tot}} = f(\varphi)$ est représentée dans la Fig. 5. Par la suite nous utiliserons généralement les résultats obtenus pour $\varphi = 70^\circ$. Les grandeurs correspondant à $\varphi = 71^\circ 21'$ peuvent être obtenues par interpolation à l'aide des courbes des Fig. 5-7, qui représentent les variations (en fonction de φ) des termes énergétiques, des populations atomiques et des populations de recouvrement. La variation des coefficients des orbitales contractées dans l'OM de plus haute énergie $7a'$ est semblable à celle observée pour la méthylène imine (Fig. 2).

Les propriétés moléculaires calculées pour l'anion vinyle sont rassemblées dans le Tableau 7.

3. Discussion

La signification de ce type de calcul a été discutée antérieurement [1]. Les mêmes remarques générales sont valables dans le cas présent. Dans le cas de la méthylène imine, les variations relativement faibles des divers termes, obtenues en passant d'une base atomique à l'autre et pour deux longueurs C=N différentes, apportent un élément de justification aux remarques faites précédemment [1] et permettent une discussion un peu plus détaillée du phénomène.

3.1. Propriétés moléculaires et structure électronique de la méthylène imine I (forme la plus stable)

La géométrie de la méthylène imine, obtenue par optimisation de l'angle φ , correspond à $\varphi = 67^\circ 08'$, l'énergie totale correspondante étant de -93,9743 u.a.

L'angle φ obtenu expérimentalement pour la N-méthyl-méthylène imine est de $63^{\circ}06'$ [6].

Le moment dipolaire et le premier potentiel d'ionisation valent respectivement 2,49 D ($\mu_x = -1,70$ D; $\mu_y = 1,82$ D; $\mu_z = 0,00$ D) et 11,57 eV (Tableau 7). Pour la forme $\varphi = 0^{\circ}$, le moment dipolaire se réduit à 0,23 D. Il en résulte que, comme dans l'aziridine, la contribution majeure au moment dipolaire de la forme $\varphi = 67^{\circ}$ provient du doublet libre de l'azote. Un moment dipolaire de 1,53 D a été mesuré pour la N-méthyl-méthylène imine [6].

Les populations atomiques totales (Tableau 2) et les populations de recouvrement totales (Tableau 3) ne présentent pas de caractéristique spéciale. La contraction de la liaison C=N de 1,30 Å à 1,28 Å n'amène pas de modification notable. Le passage de la base B_1 à la base plus étendue B_2 conduit à une diminution des charges d'environ 0,1 électron pour N et 0,05 électron pour H_1 et H_2 .

La nature des orbitales moléculaires peut être discutée à l'aide des analyses de population (Tableaux 2 et 3).

Les OM $1a'$ et $2a'$ sont des orbitales atomiques $1s$ pratiquement pures appartenant respectivement à l'azote et au carbone. Les OM $3a'$, $4a'$, $5a'$ et $6a'$ sont moyennement liantes et fortement délocalisées; elles décrivent les liaisons σ de la molécule. $3a'$ contribue à la liaison (C-N) σ et la liaison N-H₃ en utilisant principalement les orbitales $2s$ de C et de N. $4a'$ décrit les deux liaisons C-H et la liaison N-H₃. $5a'$ complète la description de la liaison (C-N) σ , utilisant surtout des orbitales $2p$ de C et de N; elle contribue aussi aux liaisons N-H₃ et C-H₂. $6a'$ contribue fortement à la liaison C-H₁ et faiblement à N-H₃. $1a''$, moyennement liante, est exclusivement formée d'orbitales $2p_z$ de C et de N et décrit la liaison (C-N) π . Enfin l'OM $7a'$ est antiliante; elle est localisée à 73% sur l'azote et contribue aussi faiblement aux liaisons C-H. En première approximation $7a'$ décrit le «doublet libre» de l'azote; elle contient 12% N($2s$) et 61% N($2p_x + 2p_y$), et possède donc un caractère s notablement plus faible que pour une hybridation sp^2 .

Dans l'ensemble, les résultats obtenus avec les bases B_1 et B_2 pour I, et avec la base B_1 pour I et I', sont très semblables à la fois qualitativement et quantitativement.

Un calcul SCF utilisant une base minimale d'orbitales de Slater a été effectué pour la géométrie $\varphi = 60^{\circ}$ de la méthylène imine². Les résultats obtenus (énergie et nature des OM, analyses de populations) sont qualitativement très semblables à ceux décrits ici, qui proviennent d'un calcul utilisant une base gaussienne bien plus étendue, comparable à une base «double zeta». Dans le cas de la base de Slater minimale, l'énergie totale est plus élevée de 0,25 u.a. et les charges atomiques sont plus faibles (sauf pour le carbone; C: -0,22 mais N: -0,23); la répartition des charges est plus uniforme.

3.2. Inversion de l'azote dans la méthylène imine. Structure électronique de l'état de transition ($\varphi = 0^{\circ}$)

La barrière d'inversion de l'azote dans la méthylène imine est obtenue à partir de l'énergie de la forme la plus stable (I, $\varphi = 67^{\circ}$) et de l'énergie de l'état de transition

² Ces calculs ont été effectués par le Dr. M. D. Newton (cf. Réf. [10]). Nous le remercions, ainsi que le Dr. E. Switkes, par l'intermédiaire duquel les détails des résultats de ce calcul nous ont été communiqués.

correspondant au processus d'inversion ($I(l)$, $\varphi = 0^\circ$) (Tableaux 1 et 7). Une barrière de 27,9 kcal/mole est ainsi obtenue pour le processus $I(\varphi = 67^\circ) \rightarrow I(l)$ (base B_1). Une diminution de la longueur de la liaison donne lieu à une variation d'énergie de 26,8 kcal/mole pour $I'(\varphi = 67^\circ) \rightarrow I'(l)$.

L'utilisation d'une base plus étendue (B_2) conduit à une variation de 26,2 kcal/mole pour $I(\varphi = 67^\circ) \rightarrow I(l)$.

Cependant une optimisation de φ dans ces deux cas conduirait à des différences d'énergie légèrement plus grandes. Ainsi la barrière d'inversion de l'azote est vraisemblablement dans les trois cas proche de 27–28 kcal/mole.

Aucune valeur expérimentale de la barrière d'inversion de l'azote dans la méthylène imine (qui n'a jamais été isolée) n'a été déterminée; cependant les énergies d'activation pour l'isomérisation thermique des imines ont été étudiées. L'ensemble de ces résultats sera discuté ci-dessous (§ 3.4). La variation des *termes énergétiques* au cours de l'inversion est donnée dans le Tableau 1. Au cours de l'inversion $I \rightarrow I(l)$, les répulsions V_{nn} et les attractions V_{ne} diminuent au fur et à mesure que $N-H_3$ s'éloigne de $C-H_2$; la distance entre les deux noyaux H_2 et H_3 augmente, de même que la distance entre H_2 et H_3 et entre les électrons des liaisons $N-H_3$ et $C-H_2$ respectivement. Les répulsions biélectroniques V_{ee} diminuent d'abord entre $\varphi = 90^\circ$ et $\varphi \sim 40^\circ$ (Fig. 1), puis augmentent.

La Fig. 1 représente l'évolution des «invariants» [8] $V_{nn} + V_{ne} + T$ et V_{ee} . Ces deux termes sont de phases opposées et leur compensation partielle détermine la barrière d'inversion.

Il est intéressant de suivre la modification de la *nature des orbitales moléculaires* au cours de l'inversion (Tableaux 2, 3; Fig. 2–4). Les OM $1a'$ et $2a'$ sont inchangées; $3a'$ et $4a'$ ne subissent que de faibles changements. $5a'$ ($5a_1$) ne contribue plus à la liaison (C–N) σ dans l'état de transition. L'OM $\pi 1a''$ ($1b_2$) reste inchangée. Les modifications les plus intéressantes se produisent pour $6a'$ et $7a'$. $6a'$ devient une OM ($1b_1$) présentant les caractéristiques d'une orbitale π située dans le plan xOy et délocalisée sur N, C, H_1 et H_2 , mais centrée principalement sur le groupe CH_2 ; l'état de transition de la méthylène imine ressemble ainsi à une structure de type acétylénique possédant deux orbitales $\pi 1b_1$ et $1b_2$.

La plupart des coefficients des orbitales atomiques contractées dans l'OM $7a'$ ($2b_1$) représentant le doublet libre de l'azote s'annulent dans l'état de transition $I(l)$ (Fig. 2). Par contre les coefficients des OA contractées 19 et surtout 20 qui représentent l'orbitale $2p_y$ de l'azote augmentent au cours de l'inversion. La fonction contractée 20 contient les fonctions gaussiennes $2p$ ayant les exposants les plus faibles. Ainsi, au cours de l'inversion, le doublet libre se localise progressivement sur l'azote en une orbitale $2p_y$ diffuse. $2b_1$ est aussi faiblement délocalisée sur H_1 et H_2 .

La variation des *populations atomiques* (Fig. 3; Tableau 2) au cours de l'inversion montre un net transfert de charge vers l'orbitale $2p_y$ (doublet libre) de l'azote (+0,45 électron), cette charge provenant principalement de l'orbitale $2s$ de l'azote (–0,28 électron). L'augmentation de la charge de H_3 (+0,1 électron) est en accord avec l'augmentation d'électronégativité de l'azote lorsqu'il passe de l'état « sp^2 » à l'état « sp ».

L'inversion est accompagnée d'un transfert de population σ dans le sens $C \rightarrow N$ (environ 0,1 e) et d'un faible transfert π en sens inverse $C \leftarrow N$ (0,015 e).

Par ailleurs, on note aussi une variation de population $1s$ bien plus importante pour H_1 (+0,045 électron), *trans* par rapport à H_3 , que pour H_2 (+0,007 électron). Cet effet stéréospécifique est à mettre en rapport avec celui observé pour les constantes de couplage spin-spin nucléaires $^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}$ observées en R.M.N. dans les oximes- ^{15}N [11, 12].

Les *populations de recouvrement* augmentent pour toutes les liaisons au cours de l'inversion (Tableau 3; Fig. 4). L'effet le plus intéressant est l'augmentation (+0,13) observée pour la liaison (C-N) σ , qui devient ainsi plus stable dans l'état de transition, alors que la liaison (C-N) π reste inchangée. On observe aussi un effet stéréospécifique sur C-H₁.

3.3. Rotation autour de la liaison C=N dans la méthylène imine. Structure électronique de l'état de transition I(*perp*); $\varphi = 67^\circ$

La *barrière de rotation* autour de la liaison C=N est de 57,4 kcal/mole, l'énergie de l'état de transition correspondant I(*perp*) étant de -93,8828 u.a. ($\varphi = 67^\circ$, angle non optimisé). Dans le cas de l'éthylène, l'interaction de configuration entre la forme fondamentale et une forme doublement excitée conduit à une diminution de 1/3 environ de la barrière de rotation autour de la liaison C=C [13]. Du fait de sa plus faible symétrie, la méthylène imine ne pose pas les mêmes problèmes que l'éthylène [13], et une interaction de configuration du même type aurait vraisemblablement un effet moindre sur la barrière de rotation qui, même dans cette hypothèse, resterait encore supérieure à environ 40 kcal/mole.

Le terme monoélectronique V_{ne} stabilise la forme I(*perp*) (-0,22 u.a.), alors que les répulsions biélectroniques la déstabilisent (+0,25 u.a.).

La *nature des OM* peut être discutée à l'aide des analyses de population (Tableau 2, 3). Les OM 1*a* et 2*a* sont pratiquement identiques et 3*a* et 4*a* sont très semblables aux orbitales correspondantes de la forme plane I($\varphi = 67^\circ$). 5*a* et 8*a* ont une composition très proche de 1*b*₁ et de 2*b*₁ de la forme I(*l*) et correspondent donc respectivement à 6*a'* et à 7*a'* de la forme I; il y a donc une interversion des orbitales 5*a'* et 6*a'* lorsqu'on passe de I à I(*perp*). 5*a* est une orbitale fortement liante centrée surtout sur le groupe CH₂ (57% C(2*p_y*) et 30% H₁(1*s*) + H₂(1*s*)), et contribuant aux liaisons C-H; elle contient aussi 13% N(2*p_y*) et contribue de ce fait à la liaison entre C et N par une liaison de type (C-N) π dans le plan xOy .

8*a* est une OM antiliante centrée surtout sur l'azote (82% N(2*p_y*)) et légèrement délocalisée sur H₁ et H₂. Elle a les caractéristiques d'une OM décrivant un doublet libre de caractère 2*p_y*, pratiquement pur, et est de ce fait très semblable à l'OM 2*b*₁ qui décrit le doublet libre dans la forme I(*l*).

6*a*, moyennement liante, participe aux liaisons N-H₃ et (C-N) σ . 7*a* est une orbitale faiblement liante assez fortement localisée sur l'azote (12% N(2*s*); 16% N(2*p_x*) et 34% N(2*p_z*)); elle contribue presque exclusivement à la liaison C-N, mais de deux façons: par une participation de type (C-N) σ utilisant les orbitales 2*p_x* de C et de N, et par une participation de type (C-N) π utilisant les orbitales 2*p_z* de C et de N.

Ainsi la liaison (C, N) dans la forme I(*perp*) se compose de plusieurs termes:

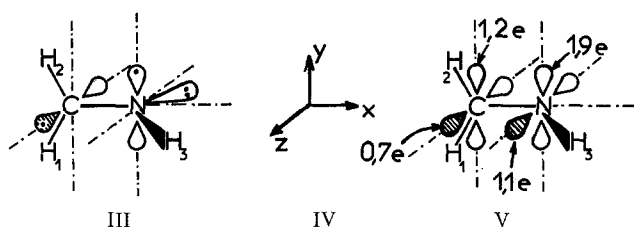
1) des contributions de type (C-N) σ ; importante pour 3*a*, faible pour 6*a* et très faible pour 7*a*;

- 2) une faible contribution de type (C–N) π_y due à $5a$;
- 3) une faible contribution de type (C–N) π_z due à $7a$.

Les *populations atomiques* (Tableau 2) conduisent à des charges assez semblables à celles obtenues pour $I(l)$. On observe aussi une augmentation de la population $N(2p_y)$ (1,9 e; soit +0,43 e), et une diminution de la population $N(2p_z)$ (0,68 e; soit –0,24 e) en passant de I à $I(perp)$.

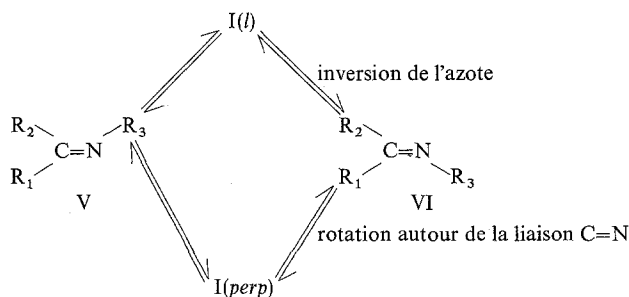
Les *populations de recouvrement* (Tableau 3) diminuent pour les liaisons C–N et C–H, amenant une diminution de stabilité de la forme $I(perp)$ par rapport à I.

L'ensemble de ces résultats conduit à une structure électronique de l'état de transition $I(perp)$ *différente* de celle attendue pour une simple rotation autour de la liaison C=N (schéma III: «doublet libre» dans le plan xOz), mais qui résulterait au contraire d'un réarrangement électronique entre les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ de l'azote conduisant au schéma IV, où le «doublet libre» de l'azote est dans le plan xOy .



3.4 Nature du processus d'isomérisation des composés $X=NR$

Il est bien connu que les composés $R_1R_2C=NR$ (imines, oximes, etc. ...) sont stériquement stables; une barrière élevée s'oppose à l'interconversion $V \rightleftharpoons VI$ [14–16]:



Une telle isomérisation peut se produire soit par inversion de l'azote, passant par un état de transition «linéaire» du type $I(l)$, soit par rotation autour de la double liaison C=N, passant par un état de transition du type $I(perp)$. La nature du processus observé expérimentalement a souvent été discutée [14–17].

La barrière d'isomérisation n'est pas connue pour la méthylène imine elle-même. Cependant, des barrières d'isomérisation thermique supérieures à 23 kcal/

mole et de l'ordre de 25–27 kcal/mole [14–16] ont été déterminées pour des imines du type V ($R_1, R_2 =$ alcoyle ou aryle; $R_3 =$ alcoyle).

Les résultats présents indiquent que l'isomérisation thermique des imines doit se faire par *inversion de l'azote* (la rotation autour de la liaison C=N étant empêchée par une barrière environ deux fois plus élevée; cf. § 3.3), et la valeur de l'ordre de 25 kcal/mole calculée pour cette barrière dans le cas de la méthylène imine (cf. § 3.2) est en bon accord avec les déterminations expérimentales [14–16]. Cette conclusion confirme les résultats des études expérimentales qui, utilisant des «effets de substituants» de nature stérique ou électronique [14–17], ou des effets intermoléculaires (effets de solvant, complexations [17, 18]), ont conduit à retenir le mécanisme d'isomérisation par inversion.

L'introduction d'hétéroatomes en R_1, R_2, R_3 (V) peut cependant modifier la hauteur des barrières d'isomérisation thermique [14–17; 19], et pourrait éventuellement donner lieu dans certains cas à un changement de mécanisme en faveur de la rotation autour de la liaison C=N.

3.5. Propriétés moléculaires et structure électronique du carbanion vinyle II (forme la plus stable)

L'énergie totale obtenue pour la configuration $\varphi = 70^\circ$ est de $-77,3197$ u.a. La forme la plus stable obtenue à l'aide de la représentation analytique de la barrière d'inversion (voir § 2.3) correspond à $\varphi = 71^\circ 21'$ et $E_{\text{tot}} = -77,3198$ u.a.

Le potentiel d'ionisation ($\varphi = 70^\circ$) est très faible (1,05 eV), comme on peut s'y attendre pour un anion.

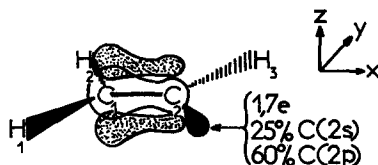
Les populations atomiques (Tableau 5) montrent que la charge négative du carbanion est fortement délocalisée sur tous les atomes. Les atomes H_1, H_2 et H_3 , qui portent une charge positive dans le cas de la méthylène imine (de l'ordre de 0,25 e), sont presque neutres dans le cas présent. Les deux carbones portent des charges négatives comparables, cependant C_1 est légèrement plus chargé que C_2 . Les populations $2p$ (surtout $2p_z$) sont plus élevées et la population $2s$ est plus faible pour C_1 que pour C_2 . Les distributions totales σ et π sont polarisées fortement et en sens inverse: ($C_1 \leftrightarrow C_2$) σ et ($C_1 \leftarrow C_2$) π . La polarisation π est spécialement forte, la population $2p_z$ étant plus élevée d'environ 0,7 e en C_1 qu'en C_2 (voir aussi ci-dessous, schéma VII).

La population de recouvrement de la liaison C– H_2 est nettement inférieure (0,15 e) à celle de C– H_1 ; ce qui, joint à la population $1s$ plus élevée de H_2 , indique une labilisation de la liaison C– H_2 par un effet stéréospécifique du doublet libre, et donc une préférence pour les éliminations *trans* lors de la formation de triples liaisons.

Nature des orbitales moléculaires (cf. analyses de population: Tableaux 5, 6). Les OM $1a'$ et $2a'$ sont des orbitales atomiques C($1s$) pratiquement pures. $3a'$ est fortement liante; elle est formée principalement d'orbitales C($2s$) et H($1s$) et est délocalisée sur toutes les liaisons σ , (C–C) σ et C–H. $4a'$ et $5a'$ sont assez fortement liantes. $4a'$ contribue principalement aux trois liaisons C–H; $5a'$, formée d'orbitales C($2p_x$), C($2p_y$) et H($1s$), participe aux liaisons (C–C) σ et surtout C $_1$ – H_2 . $6a'$ contribue principalement aux liaisons C $_1$ – H_1 et C $_2$ – H_3 . $1a''$ représente la liaison (C–C) π ; cette liaison est assez fortement dissymétrique, la

population $2p_z$ étant beaucoup plus élevée pour C_1 (1,34 e) que pour C_2 (0,66 e). Enfin $7a'$ est une OM fortement antiliante; elle est principalement localisée sur l'atome C_2 . Elle décrit le doublet libre du carbanion; de par sa composition (25% $C_2(2s)$; 20% $C_2(2p_x)$ + 40% $C_2(2p_y)$), le doublet est presque du type sp^2 pur; il est de ce fait assez directif et assez proche de la représentation habituelle d'un doublet libre. En retranchant le doublet libre de la distribution électronique σ totale, on remarque que la liaison (C_1-C_2) σ est polarisée dans le même sens que la liaison π .

L'ensemble de ces résultats conduit au schéma VII de la structure électronique partielle de l'anion vinylo.



VII

3.6. Inversion du carbanion dans l'anion vinylo. Structure électronique de l'état de transition ($\varphi = 0^\circ$)

La *barrière d'inversion* du carbanion dans l'anion vinylo est d'environ 39 kcal/mole (Tableau 7). Il n'existe actuellement aucune donnée expérimentale précise sur la hauteur de cette barrière d'inversion. Une barrière ≤ 20 kcal/mole a été estimée pour des composés portant un groupe aryle sur l'atome de carbone anionique [16, 20, 21]; l'effet de ce groupe conduit très probablement à un abaissement de la barrière, comme c'est aussi le cas pour les N-aryl-imines (effet de l'ordre de 10 kcal/mole [14, 16]). Des barrières > 30 kcal/mole ont été estimées pour des anions vinyloques portant un halogène sur le carbone anionique [16, 22–24]; dans ce cas l'halogène produit vraisemblablement une augmentation de la barrière (cf. aussi [14, 16]). Finalement une barrière de 38 kcal/mole a été calculée pour les anions vinyloques à l'aide du modèle empirique de Costain et Sutherland [16].

Nos résultats présents indiquent que les anions vinyloques ont une *configuration stable* en l'absence d'effets perturbateurs (par ex. conjugaison). Les variations des *termes énergétiques* (Tableau 4; Fig. 5) en fonction de l'angle présentent les mêmes caractéristiques que pour la méthylène imine I, (cf. § 3.2). L'*énergie monoélectronique* de l'OM $7a'$ devient positive pour $\varphi < 40^\circ$. Ainsi, dans l'état de transition, le doublet libre du carbanion occupe une OM excitée.

Les *orbitales moléculaires* (cf. analyses de population, Tableaux 5, 6) $1a'$, $2a'$ restent inchangées et $3a'$, $4a'$ ne sont que faiblement perturbées au cours de l'inversion. $5a'$ perd son caractère $C(2p_x)$; dans l'état de transition, elle contient exclusivement $C_1(2p_y)$, $C_2(2p_y)$, $H_1(s)$ et $H_2(s)$, le centre de gravité de la densité électronique étant déplacé vers le groupe $=CH_2$; $5a'$ donne ainsi à la liaison C–C une contribution de type π dans le plan xOy ; elle est de ce fait l'équivalent de l'OM $6a'$ ($1b_1$) dans l'état de transition de la méthylène imine. $6a'$ donne une contribution exclusivement σ à la liaison C–C et participe aussi aux liaisons C–H; elle ressemble à l'OM $5a'(5a_1)$ de I(f). Ainsi les OM $5a'$ et $6a'$ sont interverties lorsque l'on passe de

l'état de transition I(l) de la méthylène imine à celui de l'anion vinyle. L'orbitale $\pi 1a''$ est inchangée. $7a'$ est fortement localisée sur C_2 et est formée presque exclusivement de l'orbitale $C_2(2p_y)$; elle représente le doublet libre du carbanion, de caractère $2p$ presque pur, et est très semblable à l'orbitale correspondante $7a'(2b_1)$ de I(l) (cf. aussi Fig. 2).

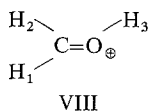
Les *populations atomiques* et les *populations de recouvrement* (Tableaux 5 et 6; Fig. 6 et 7), subissent au cours de l'inversion les modifications suivantes:

- très fort transfert de charge vers $C_2(2p_y)$ (+0,75 e), principalement à partir de $C_2(2s)$ (-0,5 e) (Fig. 6);
- transfert de population totale $C_1 \rightarrow C_2$;
- diminution de la population $H_3(1s)$ (-0,16 e);
- augmentation de la population $H_1(1s)$ (+0,04 e);
- fortes variations des populations de recouvrement, surtout pour les liaisons (C_1-C_2) σ (+0,4 e) et C_2-H_3 (+0,3 e); effet stéréospécifique sur C_1-H_1 .

Ces variations sont dans l'ensemble beaucoup plus brutales que dans le cas de la méthylène imine (cf. § 3.2).

3.7. Etude comparative de la série isoélectronique $CH_2=X-H$ ($X=C^\ominus$, N, O^\oplus)

Une étude *ab initio* SCF-LCAO-MO de la forme protonée de l'aldéhyde formique, VIII a été publiée récemment [25].



Bien que les bases de fonctions gaussiennes utilisées soient de tailles différentes, ces résultats nous permettent de faire une étude comparative de l'inversion au niveau du site O^\oplus , N, C^\ominus dans $CH_2=OH^\oplus$, $CH_2=NH$ et $CH_2=CH^\ominus$ respectivement. Du point de vue *énergétique* (Tableau 8), l'analyse des divers termes montre que lorsqu'on passe d'un système à l'autre dans la série $CH_2=OH^\oplus$, $CH_2=NH$, $CH_2=CH^\ominus$:

- les répulsions V_{nn} déstabilisent la forme optimale;
- les énergies monoélectroniques ($V_{ne} + T$) diminuent la stabilité de l'état de transition par rapport à la forme la plus stable;
- $\Delta(V_{nn} + V_{ne} + T)$ change de signe;
- les répulsions biélectroniques V_{ee} défavorisent l'état de transition par rapport à la forme la plus stable dans le cas de $CH_2=OH^\oplus$, mais le favorisent dans les deux autres cas.

Ainsi, dans le cas de $CH_2=OH^\oplus$, l'existence d'une barrière d'inversion provient de ce que la variation $\Delta(V_{ee})$ l'emporte sur la variation $\Delta(V_{nn} + V_{ne} + T)$, alors que l'inverse est vrai pour $CH_2=NH$ et pour $CH_2=CH^\ominus$ ³.

³ Allen [26] a montré récemment que l'image physique de l'origine des barrières de rotation interne est moins affectée par les limitations du calcul (taille de la base de fonctions atomiques, géométrie ...) lorsqu'on utilise les composantes V_{ne} et $V_{nn} + V_{ee} + T$ de l'énergie totale, plutôt que V_{ee} et $V_{nn} + V_{ne} + T$.

Nous avons fait la même constatation en ce qui concerne les barrières d'inversion. Une étude de l'origine énergétique des barrières d'inversion à l'aide des termes V_{ne} et $V_{nn} + V_{ee} + T$ sera publiée ultérieurement [27].

Tableau 8. Variation des termes énergétiques et des populations atomiques lors de l'inversion de l'atome X dans la série isoélectronique $\text{CH}_2=\text{XH}$ ($\text{X} = \text{O}^\oplus, \text{N}, \text{C}^\ominus$) (en u.a.)

$\Delta(f_i(\varphi))^a$	$\text{CH}_2=\text{OH}^\oplus$ ^b	$\text{CH}_2=\text{NH}^\ominus$ ^c	$\text{CH}_2=\text{CH}^\ominus$ ^c
$\Delta(V_{nn})$	- 0,2654	- 0,3337	- 0,3565
$\Delta(V_{ne} + T)$	0,1891	0,3805	0,5635
$\Delta(V_{nn} + V_{ne} + T)$	- 0,0763	0,0468	0,2070
$\Delta(V_{ee})$	0,1038	- 0,0023	- 0,1451
$\Delta(E_{\text{tot}})$	0,02735	0,0445	0,0619
= barrière d'inversion	17,2 kcal/mole	27,9 kcal/mole	38,9 kcal/mole
$\Delta(X(2s))$	- 0,145	- 0,285	- 0,524
$\Delta(X(2p_y))$	0,311	0,453	0,738

^a $\Delta(f_i(\varphi)) = f_i(0^\circ) - f_i(\varphi_{\text{opt}})$, avec $\varphi_{\text{opt}} = 60^\circ$ ($\text{CH}_2=\text{OH}^\oplus$); 67° ($\text{CH}_2=\text{NH}$); 70° ($\text{CH}_2=\text{CH}^\ominus$).

^b Réf. [25].

^c Présent travail.

La barrière d'inversion augmente lorsqu'on passe de l'ion oxonium VIII (17 kcal/mole) [25] à l'imine I (28 kcal/mole) et au carbanion vinyloxy II (39 kcal/mole). La barrière de rotation autour de la double liaison $\text{H}_2\text{C}=\text{XH}$ augmente dans le même sens; elle est de 31,4 kcal/mole pour VIII [25] et de 57,5 kcal/mole pour I; elle est vraisemblablement encore bien plus élevée (de l'ordre de 80 kcal/mole) pour l'anion vinyloxy II.

Du point de vue géométrique, l'angle φ diminue dans la série II, I, VIII, passant de $\varphi = 71^\circ$ (II), à $\varphi = 67^\circ$ (I) et à $\varphi = 60^\circ$ (VIII).

La variation des populations atomiques des orbitales 2s et $2p_y$ de l'atome qui est le site du processus d'inversion semble être en gros linéairement proportionnelle à la barrière d'inversion (Tableau 8). Dans le cas de $\Delta(2p_y)$ une variation nulle correspond à une barrière très faible ou nulle. On observe donc une variation cohérente et régulière des caractéristiques énergétiques et électroniques de l'inversion des sites O^\oplus , N et C^\ominus dans $\text{CH}_2=\text{OH}^\oplus$, $\text{CH}_2=\text{NH}$ et $\text{CH}_2=\text{CH}^\ominus$.

3.8. Origine de la barrière d'inversion. Comparaison avec l'inversion de l'azote pyramidal

L'ensemble des modifications énergétiques et électroniques décrites ci-dessus (§ 3.2; 3.6 et 3.7), et caractérisant les phénomènes d'inversion dans les composés du type $\text{CH}_2=\text{XH}$ sont très analogues aux modifications se produisant lors de l'inversion de l'azote pyramidal dans l'aziridine et dans l'oxaziridine [1].

De ce fait, l'origine physique des barrières d'inversion est la même pour un site pyramidal et pour un site plan (cf. Introduction § 1); l'image physique obtenue pour la méthylène imine est semblable à celle décrite en détail pour l'aziridine et pour l'oxaziridine [1]³.

Une conclusion importante est que l'introduction de substituants sur l'atome d'azote (ou sur O^\oplus ou C^\ominus) doit avoir des effets énergétiques (augmentation ou diminution de la barrière d'inversion), structuraux et électroniques parallèles dans les deux séries: inversion en un site pyramidal, inversion en un site plan.

Cette conclusion est corroborée par les résultats expérimentaux [14, 16, 17, 28].

4. Conclusions

L'étude de l'inversion de l'azote dans l'aziridine [1], l'oxaziridine [1] et la méthylène imine (présent travail) dans le cadre théorique non-empirique SCF-LCAO-MO conduit à une image physique commune du processus d'inversion en un site pyramidal et en un site plan.

Cette image est aussi valable pour l'inversion de l'oxonium et du carbanion, isoélectroniques de l'azote, dans le cas d'un site plan; et il est vraisemblable qu'elle puisse être étendue également à l'inversion des ions oxoniums et carbanions pyramidaux.

De la sorte, on aboutit à une description globale et très générale des processus d'inversion en tout centre X (O^\oplus , N , C^\ominus), qu'il soit pyramidal ou plan, la barrière d'inversion augmentant dans le sens $O^\oplus < N < C^\ominus$ dans une série homogène de composés⁴.

Il en résulte que les divers effets structuraux devraient aussi affecter les barrières d'inversion d'une manière parallèle dans les trois cas.

Une étude d'autres effets structuraux et électroniques, et l'extension à l'inversion du phosphore complèteront ultérieurement les présents résultats.

Références

1. Lehn, J. M., Munsch, B., Millié, Ph., Veillard, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 313 (1969).
2. — — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **12**, 91 (1968).
3. Clementi, E., Davis, D. R.: *J. Comput. Physics* **2**, 223 (1967).
4. — *Chem. Rev.* **68**, 341 (1968) et références citées dans cet article.
5. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
6. Sastry, K. V. L. N., Curl, R. F.: *J. chem. Physics* **41**, 77 (1964).
7. *Interatomic Distances, Supplement, Special publication N° 18*. London: The Chemical Society 1965.
8. Fink, W. H., Allen, L. C.: *J. chem. Physics* **46**, 2261 (1967) et références citées dans cet article.
9. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
10. Newton, M. D., Boer, F. P., Lipscomb, W. N.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2367 (1966).
11. Crépaux, D., Lehn, J. M.: *Molecular Physics* **14**, 547 (1968).
12. — — Dean, R. R.: *Molecular Physics* **16**, 225 (1969).
13. Buenker, R. J.: *J. chem. Physics* **48**, 1368 (1968).
14. Curtin, D. Y., Grubbs, E. J., McCarty, C. G.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2775 (1966).
— Hausser, J. W.: *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3474 (1961).
15. Wurmb-Gerlich, D., Vögtle, F., Mannschreck, A., Staab, H. A.: *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 36 (1967).
16. Koeppl, G. W., Sagatys, D. S., Krishnamurthy, G. S., Miller, S. I.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3396 (1967) et références citées dans cet article.
17. Kessler, H., Leibfritz, D.: Communication privée.
18. Jeffery, E. A., Meisters, A., Mole, T.: *Tetrahedron* **25**, 741 (1969).
19. Vögtle, F., Mannschreck, A., Staab, H. A.: *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 51 (1967).
20. Curtin, D. Y., Crump, J. W.: *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1922 (1958).
21. Nesmeyanov, A. N., Borisov, A. E.: *Tetrahedron* **1**, 158 (1957).
22. Miller, S. I., Lee, W. G.: *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6313 (1959).

⁴ Cette conclusion est en accord avec des résultats expérimentaux obtenus pour des composés du type $\triangle X-R$ où le site X est pyramidal. Les barrières d'inversion suivantes ont été mesurées: 10 kcal/mole ($X=O^\oplus$; R = iso-propyl) [29]; 17 kcal/mole ($X=C^\ominus$; $R=SO_2C_6H_5$) [30]. Par comparaison aux aziridines correspondantes (15 – 18 kcal/mole pour $X=N$, R = alcoyle [1]; 10 kcal/mole pour $X=N$, $R=SO_2C_6H_5$ [31]) on observe bien une diminution de la barrière pour $X=O^\oplus$ et une augmentation de la barrière d'inversion pour $X=C^\ominus$.

23. Pritchard, J. G., Bothner-By, A. A.: *J. physic. Chem.* **64**, 1271 (1960).
24. Jones, W. M., Damico, R.: *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2273 (1963).
25. Ros, P.: *J. chem. Physics* **49**, 4902 (1968).
26. Allen, L. C.: *Chem. Physics Letters* **2**, 597 (1968).
27. Lehn, J. M., Munsch, B.: En préparation.
28. — Wagner, J.: Résultats non publiés.
29. Lambert, J. B., Johnson, D. H.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1349 (1968).
30. Ratajczak, A., Anet, F. A. L., Cram, D. J.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2072 (1967).
31. Anet, F. A. L., Trepka, R. D., Cram, D. J.: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 357 (1967).

Prof. J. M. Lehn
Institut de Chimie
Université de Strasbourg
1, rue Blaise Pascal
67-Strasbourg, France