

Structure électronique des ions méthyloxocarbone et isopropyloxocarbone

B. REES*, A. VEILLARD et R. WEISS*

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

Reçu le 23 juin 1971

Electronic Structure of the Ions Methyloxocarbone and Isopropyloxocarbone

The electronic structures of the ions $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$, which are intermediary compounds in Friedel-Crafts acylation reactions, are compared to the structure of acetonitrile CH_3CN , through LCAO MO SCF *ab initio* calculations. The length of the C—C bond was optimized: the calculated and experimental values are in good agreement. The geometry of the methyl group in $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, as given by optimization of the hydrogen positions, is the usual one. The positive charge in the oxocarbone ions is essentially localized on the carbon atom of the carbonyl group. The C—C(O) bond has more ionic character and is weaker in the oxocarbone ions than the C—C(N) bond in acetonitrile. This ionic character is stronger in $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$ than in $(\text{CH}_3\text{CO})^+$.

Les structures électroniques des ions oxocarbone $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ et $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$, intermédiaires dans les réactions d'acylation de Friedel et Crafts, sont comparées à celle de l'acétonitrile CH_3CN , après une série de calculs effectués suivant la méthode LCAO MO SCF *ab initio*. La longueur de la liaison C—C a été optimisée: les valeurs obtenues sont en accord avec l'expérience. L'optimisation de la position des atomes d'hydrogène de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ a conduit à la géométrie habituelle du groupement méthyle. La charge positive des ions oxocarbone est essentiellement localisée sur l'atome de carbone du groupement carbonyle. La liaison C—C de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ est fortement ionique, et plus faible que dans l'acétonitrile. Dans $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$, ce caractère ionique est encore accentué.

Die elektronische Struktur der Ionen $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$, Zwischenverbindungen in den Friedel-Crafts Acylierungsreaktionen, wurden durch LCAO MO SCF *ab initio* Berechnungen mit der Struktur des Acetonitrils CH_3CN verglichen. Die Länge der C—C-Bindung wurde optimiert: die ausgerechneten und experimentellen Werte stimmen gut überein. Bei Optimierung der Wasserstoffatomenlage fanden wir die übliche Geometrie der Methylgruppe. Die positive Ladung der Oxocarbone Ionen liegt hauptsächlich auf dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe. Die C—C(O)-Bindung in den Oxocarbone-Ionen ist schwächer, und besitzt einen stärkeren ionischen Charakter als die C—C(N)-Bindung im Acetonitril. Dieser ionische Charakter ist noch stärker in $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$ als in $(\text{CH}_3\text{CO})^+$.

Introduction

Au cours d'une réaction d'acylation de Friedel et Crafts, il se forme un complexe intermédiaire entre le chlorure d'acide RCOX et l'acide de Lewis MX_n qui sert de catalyseur. Ce complexe peut être soit covalent, soit formé par les ions $(\text{RCO})^+$ et $(\text{MX}_{n+1})^-$ [1]. Les ions oxocarbone $(\text{RCO})^+$ ont été mis en évidence par l'étude des spectres de vibration et des spectres de résonance magnétique nucléaire (voir [3] pour une liste de références). D'autre part, la structure cristalline de plusieurs de ces complexes a été déterminée par diffraction de rayons X [2—5]. Les principaux résultats expérimentaux peuvent être résumés comme suit.

* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. (ERA n°8).

1) La réactivité chimique, les spectres RMN et la structure cristalline ont conduit à admettre que la charge positive dans l'ion $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ était presque entièrement localisée sur l'atome de carbone de CO. En particulier la distance inhabituellement courte entre cet atome et un halogène X de $(\text{MX}_{n+1})^-$ a été attribuée à une diminution du rayon de van der Waals de l'atome de carbone, due à la charge positive [3].

2) Par rapport au chlorure d'acide, la fréquence d'élongation du groupement carbonyle est fortement augmentée [6]. Corrélativement, la longueur observée de la liaison CO est nettement inférieure à celle d'une cétone normale. Ce raccourcissement a été attribué à la fois à la diminution du rayon covalent du carbone et à un caractère partiel de triple liaison de la liaison CO [3].

3) Les fréquences de vibration des liaisons C-H dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ sont supérieures à leurs homologues dans le chlorure d'acétyle. Cook [6] attribue cette augmentation à l'existence d'une forme mésomère d'hyperconjugaison $\text{H}^+\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

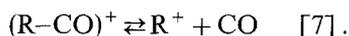
4) Les valeurs expérimentales de la longueur de la liaison C-C(=O) dans les ions oxocarbonium de la série aliphatique sont rappelées dans le Tableau 1. Ces valeurs sont dans l'ensemble voisines de celles trouvées habituellement pour la longueur de la liaison entre deux atomes de carbone hybridés l'un en sp^3 , l'autre en sp (par exemple 1,458 Å dans CH_3CN [8], isoélectronique de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$). La seule exception est la longueur de cette liaison dans le complexe $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, $(\text{SbF}_6)^-$, pour laquelle Boer a trouvé une valeur de 1,385 Å [3]. A noter que dans le complexe $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, $(\text{SbCl}_6)^-$, pour lequel une détermination préliminaire [2] avait conduit à une longueur de liaison voisine de celle donnée par Boer, une longueur C-C de 1,452 Å a été trouvée dans une détermination plus précise [5]. Ce résultat est à rapprocher de ce qui a été observé pour la liaison C-C en série aromatique, où on ne constate pas de différence significative entre les ions oxocarbonium et les nitriles: 1,378 Å dans l'ion *o*-toluyl $(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})^+$; 1,396 Å dans l'ion *p*-toluyl [9]; 1,41 Å dans le benzonitrile [10]. Il semble donc que la valeur donnée par Boer soit sous-estimée.

Des constatations chimiques montrent néanmoins l'affaiblissement de la liaison C-C avec l'augmentation de la substitution: la réaction d'acylation du benzène en présence de SbF_5 , avec formation de la cétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$, est complète si R est le radical méthyle. Si R est l'isopropyle Me_2CH , il se forme en même temps $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$, avec un rapport $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}/\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ de 29,8. Si R est le tert-butyle Me_3C , ce rapport n'est plus que de 0,1. On peut donc supposer que l'ion oxocarbonium est dissocié, partiellement pour $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$ et presque totalement

Tableau 1. Longueur expérimentale de la liaison C-C(O) (diffraction des rayons X par les cristaux)

Cation	Anion	$r(\text{C}-\text{C})$ [Å]	Ecart-type estimé [Å]	Réfs.
$(\text{CH}_3\text{CO})^+$	$(\text{SbF}_6)^-$	1,385	0,016	[3]
	$(\text{SbCl}_6)^-$	1,452	0,024	[5]
$(\text{MeCH}_2\text{CO})^+$	$(\text{GaCl}_4)^-$	1,435	0,024	[5]
$(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$	$(\text{SbCl}_6)^-$	1,439	0,012	[5]

pour $(\text{Me}_3\text{CCO})^+$, suivant la réaction:



Cet affaiblissement de la liaison C-C a été attribué à une augmentation de l'hétéropolarité de la liaison sous l'effet inductif donneur des groupements méthyles [4].

Il faut enfin mentionner un calcul approché d'orbitales moléculaires de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ [3]: une charge selon Mulliken de +1,18 e a été trouvée sur l'atome de carbone de CO.

Nous avons calculé les fonctions d'onde LCAO-MO-SCF pour deux représentants typiques de la famille des ions oxocarbonium, les ions méthyloxocarbonium $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ et isopropyloxocarbonium $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+$. Notre but était principalement l'étude de la liaison C-C et de ses variations. A titre de comparaison, nous avons également étudié l'acétonitrile CH_3CN .

Description des calculs

Nous noterons C_1 l'atome de carbone du groupement carbonyle ou nitrile, C_2 l'atome en α de ce groupement, $\text{C}(\text{H}_3)$ l'atome de carbone d'un groupement méthyle de $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$.

Les études radiocristallographiques faites sur les ions oxocarbonium ont montré que les atomes O, C_1 et C_2 sont alignés. Cet alignement a d'ailleurs été confirmé par un calcul préliminaire sur $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ (à la différence du radical CH_3CO , une énergie plus basse a été trouvée pour la forme linéaire que pour la forme coudée) [11]. Dans une première série de calculs, la longueur de la liaison C_1-C_2 a été optimisée et, pour les autres paramètres géométriques, nous avons utilisé les valeurs suivantes: $r(\text{C}_1-\text{O}) = 1,11 \text{ \AA}$ [3, 5]; $r[\text{C}_2-\text{C}(\text{H}_3)] = 1,54 \text{ \AA}$; $r(\text{C}-\text{H}) = 1,09 \text{ \AA}$. Tous les angles de valence des atomes de carbone tétraédriques ont été supposés égaux ($109^\circ 28'$). Dans $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$, les atomes d'hydrogène des groupements méthyles ont été supposés en position décalée par rapport aux atomes liés à C_2 . Dans une deuxième série de calculs, nous avons conservé les mêmes valeurs pour ces paramètres, à l'exception des longueurs C-H et des angles C-C-H de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, que nous avons optimisés.

Tableau 2. *Fonctions de base*

Base	Contractée en	Nombre de gaussiennes par fonction contractée ^a	Réfs.
7,3/3	4,2/2	O, N et C s: 4, 1, 1, 1 p: 2, 1	Roos et Siegbahn [13]
		H s: 2, 1	Huzinaga [14]
9,5/4	5,3/3	O et C s: 4, 1, 2, 1, 1 p: 3, 1, 1	Huzinaga [14]
		H s: 2, 1, 1	Huzinaga [14]

^a Les fonctions sont classées par exposant décroissant.

En ce qui concerne les calculs faits sur CH_3CN , nous avons admis la géométrie déterminée par Costain à partir des spectres de micro-ondes [8]: $r(\text{C}_1-\text{N}) = 1,1571 \text{ \AA}$; $r(\text{C}_2-\text{H}) = 1,1025 \text{ \AA}$ \sphericalangle $\text{C}_1\text{C}_2\text{H} = 109^\circ 30'$. La longueur de la liaison C_1-C_2 a été optimisée dans le calcul (valeur expérimentale: $1,4584 \text{ \AA}$).

Nous avons utilisé la méthode du champ self-consistant, en considérant des orbitales moléculaires combinaison linéaire d'orbitales atomiques (méthode LCAO-MO-SCF *ab initio*) dans l'approximation de Hartree-Fock. Les calculs ont été effectués avec un ensemble de programmes dérivés d'IBMOL [12].

Nous avons utilisé une base gaussienne 7,3/3 contractée en 4,2/2 (voir Tableau 2) Afin d'apprécier les effets introduits par la limitation de cette base, nous avons fait une deuxième série de calculs pour $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ avec une base 9,5/4 contractée en 5,3/3.

Optimisation de la longueur C_1-C_2

Pour chacun des deux ions et pour l'acétonitrile, nous avons calculé l'énergie pour différentes valeurs de la longueur de liaison C-C. Le Tableau 3 donne les énergies totales ainsi que les résultats d'une interpolation parabolique (l'énergie minimum est désignée par E_0 et la longueur de liaison correspondante par $r_0(\text{C}-\text{C})$; les longueurs expérimentales sont rappelées dans le tableau). Les longueurs de liaison C-C ainsi déterminées sont toutes en accord avec les valeurs expérimentales (dans les limites de la précision expérimentale), à l'exception de la valeur donnée par Boer [3] pour $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ associé à l'anion $(\text{SbF}_6)^-$ (exp: $1,385 \text{ \AA}$; calc: $1,452 \text{ \AA}$ dans la base gaussienne la plus étendue). Comme nous le supposons, cette valeur est probablement sous-estimée. L'accord est par contre excellent avec la détermination de Le Carpentier [5] dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, $(\text{SbCl}_6)^-$ (exp: $1,452 \text{ \AA}$).

Le calcul dans la même base (7,3/3) conduit à une longueur de liaison pratiquement identique dans les deux ions ($1,457$ et $1,458 \text{ \AA}$) mais légèrement supérieure dans l'acétonitrile ($1,465 \text{ \AA}$). Cette diminution de longueur dans les ions peut être

Tableau 3. *Energie totale (en unités atomiques)*

Molécule Base	$(\text{CH}_3\text{CO})^+$ 7,3/3	$(\text{CH}_3\text{CO})^+$ 9,5/4	$(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$ 7,3/3	CH_3CN 7,3/3
$r(\text{C}-\text{C}) [\text{Å}] = 1,38$	-151,82296 ^b	—	—	—
1,42	-151,82566	—	-229,80751	—
1,44	—	-152,00364	—	-131,75126
1,46	-151,82633	-152,00367	-229,80812	-131,75164
1,48	-151,82606	-152,00332	—	-131,75150
1,50	—	—	-229,80736	—
E_0^a	-151,82634	-152,00370	-229,80812	-131,75165
$r_0(\text{C}-\text{C})^a$	1,457 Å	1,452	1,458	1,465
$r(\text{C}-\text{C})_{\text{exp}}$ et référence		1,385 Å [3] 1,452 [5]	1,439 [5]	1,458 [8]
$\partial^2 E / \partial r^2$	0,282 u.a.	0,266	0,240	0,370

^a Le minimum de l'énergie a été déterminé par interpolation parabolique.

^b Ce résultat n'a pas été pris en considération pour la détermination du minimum d'énergie.

attribuée à une diminution du rayon covalent de l'atome de carbone du carbonyle, due à la forte charge positive de cet atome [3]. On constate aussi que le choix d'une base gaussienne plus étendue modifie peu la longueur de liaison calculée: dans les deux calculs de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, les longueurs C-C ne diffèrent pas de plus de 0,005 Å. Le moment dipolaire calculé pour l'acétonitrile (3,937 Debye pour $r(\text{C}-\text{C}) = 1,46$ Å) est en excellent accord avec la valeur expérimentale (3,97 Debye en phase gazeuse).

La courbure au voisinage du minimum de la courbe $E = f[r(\text{C}-\text{C})]$ est liée à la constante de force de la liaison C-C. Les valeurs de cette courbure, approchée par la dérivée seconde $\partial^2 E/\partial r^2$ de la parabole d'interpolation, sont indiquées dans le Tableau 3. Pour les deux ions, ces valeurs sont nettement inférieures à celle calculée pour l'acétonitrile, ce qui indique que dans les ions oxocarbonium la liaison est plus faible que dans l'acétonitrile.

Optimisation de la position des atomes d'hydrogène de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$

La position des atomes d'hydrogène n'a pas été déterminée dans les études radiocristallographiques. Nous avons supposé dans les calculs précédents que les groupements méthyles avaient la géométrie habituelle: $r(\text{C}-\text{H}) = 1,09$ Å et $\theta = \angle \text{C}-\text{C}-\text{H} = 109^\circ 28'$. On peut objecter à cela que si une forme mésomère d'hyperconjugaison $\text{H}^+ \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ participe à la structure électronique de l'ion méthyloxocarbonium, cette géométrie pourrait être modifiée. De plus, un changement dans la position des atomes d'hydrogène peut influencer sur la structure électronique de toute la molécule, et par suite sur la longueur de la liaison C-C. Pour répondre à cette objection, nous avons fait une série de calculs sur l'ion $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ dans la base 7,3/3 pour différentes valeurs de la longueur de liaison C-H et de l'angle θ . Les résultats de ces calculs sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 4. Influence de la position des atomes d'hydrogène sur l'énergie calculée de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ (base 7,3/3)

	$r(\text{C}-\text{C})$ [Å]	$r(\text{C}-\text{H})$ [Å]	$\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$	Energie [u.a.]		
Calculs:	1,46	1,09	$109^\circ 28'$	-151,82633		
		1,05	$109^\circ 28'$	-151,82284		
		1,13	$109^\circ 28'$	-151,82339		
		1,09	106°	-151,82499		
		1,09	113°	-151,82364		
	1,42	1,09	$109^\circ 28'$	-151,82566		
		1,05	$109^\circ 28'$	-151,82207		
		1,09	106°	-151,82359		
		Optimisations:	1,46	1,092 ^a	$109^\circ 28'$	-151,82634
				1,09	$108^\circ 55'$ ^a	-151,82638
1,42	1,092 ^a		$109^\circ 28'$	-151,82568		
	1,09		$109^\circ 33'$ ^a	-151,82566		

^a Valeur optimisée par interpolation parabolique. (Pour $r(\text{C}-\text{C}) = 1,42$ Å, on a supposé que les paraboles d'interpolation avaient la même courbure que pour $r(\text{C}-\text{C}) = 1,46$ Å.)

La longueur de la liaison C–H et l'angle θ ont été optimisés par interpolation parabolique en supposant: 1° $r(\text{C–C}) = 1,46 \text{ \AA}$; 2° $r(\text{C–C}) = 1,42 \text{ \AA}$ (Tableau 4). Dans ce dernier cas, nous avons admis que les courbures au voisinage du minimum, $\partial^2 E/\partial r^2(\text{C–H})$ et $\partial^2 E/\partial \theta^2$, étaient les mêmes que pour $r(\text{C–C}) = 1,46 \text{ \AA}$, ce qui est certainement vrai en première approximation.

On voit que les valeurs optimisées de $r(\text{C–H})$ et de θ (respectivement $1,092 \text{ \AA}$ et $108^\circ 55'$ pour $r(\text{C–C}) = 1,46 \text{ \AA}$; $1,092 \text{ \AA}$ et $109^\circ 33'$ pour $r(\text{C–C}) = 1,42 \text{ \AA}$) sont très proches de ce qui avait été supposé au départ ($1,09 \text{ \AA}$ et $109^\circ 28'$), et varient peu avec la longueur de la liaison C–C. Il est probable qu'une optimisation complète de la position des atomes d'hydrogène pour différentes longueurs de la liaison C–C ne modifierait pas la longueur de la liaison C–C de plus de $0,002 \text{ \AA}$.

Distribution électronique

Méthodes

La distribution électronique peut être caractérisée soit par une analyse de population, soit, de façon plus précise, par le calcul des densités électroniques, totales ou différentielles. Les populations électroniques totales des atomes et les populations électroniques de recouvrement des liaisons, dans la définition de Mulliken [15], sont résumées dans le Tableau 5. En ce qui concerne les popula-

Tableau 5. Populations électroniques des atomes et populations de recouvrement; $r(\text{C–C}) = 1,46 \text{ \AA}$

Molécule		CH_3CO^+	CH_3CO^+	Me_2CHCO^+	CH_3CN
Base		9,5/4	7,3/3	7,3/3	7,3/3
O (ou N)	σ	5,202	5,313	5,316	5,164
	π	2,856	2,841	2,859	2,125
	$\sigma + \pi$	8,058	8,154	8,176	7,289
C ₁	σ	4,116	4,122	4,020	4,164
	π	1,278	1,272	1,247	1,910
	$\sigma + \pi$	5,395	5,394	5,267	6,074
C ₂		6,516	6,582	6,604	6,389
H ₁		0,677	0,623	0,623	0,749
C(H ₃)		—	—	6,464	—
H (méthyle)		—	—	0,734 ^a	—
C ₁ –O (ou C ₁ –N)	σ	0,563	0,640	0,659	0,526
	π	0,796	0,830	0,837	1,066
	$\sigma + \pi$	1,359	1,470	1,494	1,592
C ₁ –C ₂	σ	0,239	–0,069	–0,434	0,169
	π	0,063	0,029	0,006	–0,104
	$\sigma + \pi$	0,302	–0,040	–0,428	0,065
C ₂ –H ₁		0,736	0,714	0,723	0,794
C ₂ –C(H ₃)	σ	—	—	0,273	—
	π	—	—	–0,023	—
	$\sigma + \pi$	—	—	0,250	—
C–H (méthyle)		—	—	0,775 ^a	—

^a Moyenne entre les trois atomes d'hydrogène d'un groupement méthyle.

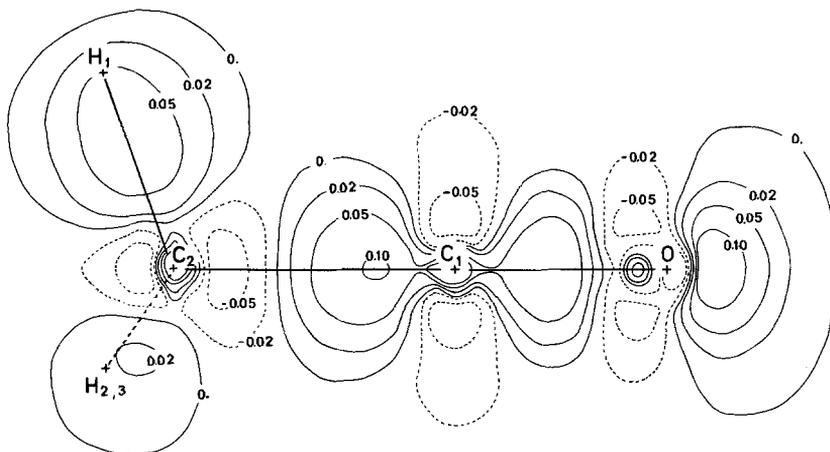


Fig. 1. $(\text{CH}_3\text{CO})^+$. Section de la densité électronique différentielle. $r(\text{C}-\text{C}) = 1,46 \text{ \AA}$

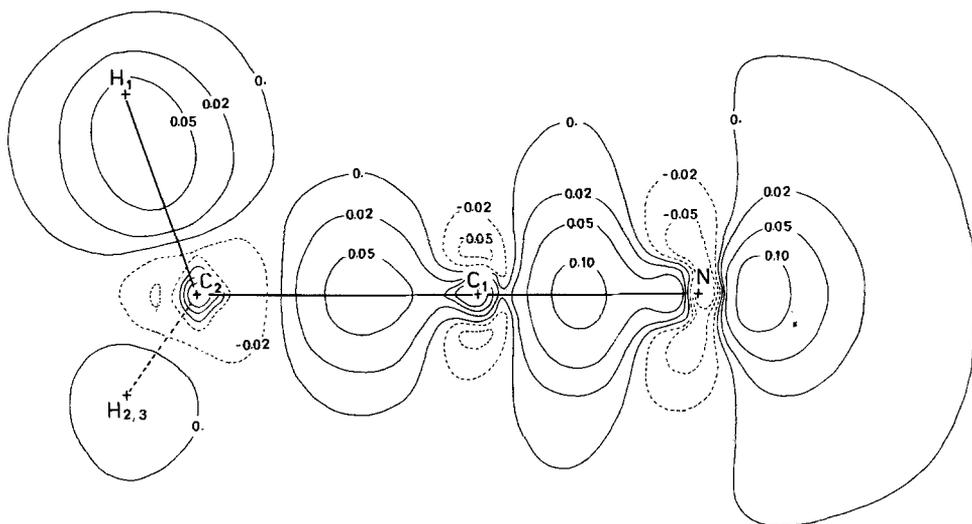


Fig. 2. CH_3CN . Section de la densité électronique différentielle. $r(\text{C}-\text{C}) = 1,46 \text{ \AA}$

tions électroniques des atomes C_1 et O (ou N) et les populations de recouvrement, nous avons distingué entre populations σ et populations π : dans le calcul des populations σ , seules les fonctions de base de type s et p_z ont été considérées, et dans le calcul des populations π les fonctions de type p_x et p_y , l'axe Oz étant confondu avec l'axe des noyaux O (ou N), C_1 , C_2 , sauf pour les populations de recouvrement des liaisons $\text{C}_2-\text{C}(\text{H}_3)$ de $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$ où un changement d'axes permet de diriger Oz suivant l'axe des noyaux C_2 et $\text{C}(\text{H}_3)$.

La densité électronique différentielle est la différence entre la densité électronique dans la molécule étudiée et la superposition des densités électroniques des atomes neutres et non liés [17]. Les noyaux de ces atomes ont la même position que dans la molécule, et les calculs d'orbitales pour la molécule et pour les atomes sont évidemment faits dans la même base. Nous avons supposé la configuration

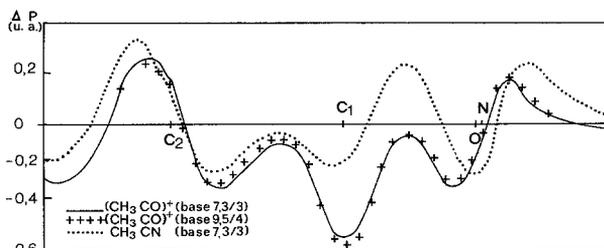


Fig. 3. Projection de la densité électronique différentielle sur l'axe des noyaux O (ou N)-C₁-C₂.
 $r(C_1-C_2) = 1,46 \text{ \AA}$

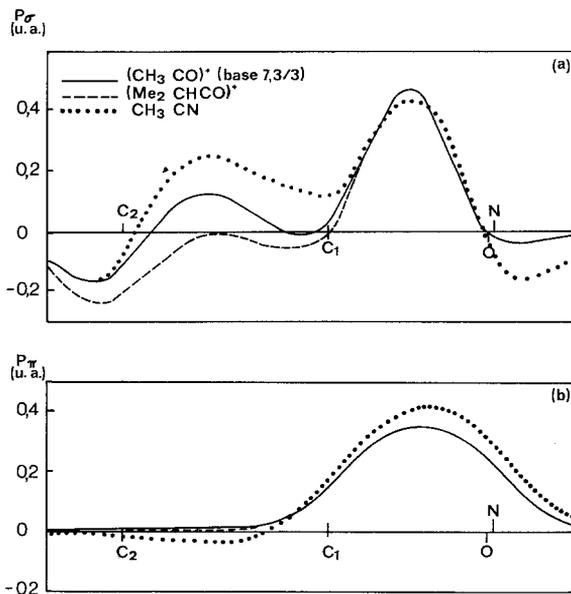
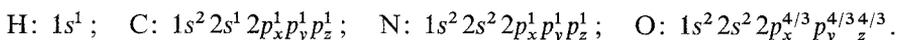


Fig. 4a et b. Projection de la densité électronique de recouvrement (voir définition dans le texte) sur l'axe des noyaux O (ou N)-C₁-C₂. a densité de recouvrement σ ; b densité de recouvrement π

électronique suivante des atomes non liés:



Les Figs. 1 et 2 représentent la section de la densité différentielle dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ (base 7,3/3) et CH_3CN par le plan défini par les noyaux O (ou N), C₁, C₂ et l'un des noyaux d'hydrogène (H₁).

Nous avons également considéré la projection orthogonale de la densité électronique sur l'axe O(ou N)-C₁-C₂ (axe O z) définie comme suit:

$$P(z) = \sum_i N(i) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qi} \chi_p(x, y, z) \chi_q(x, y, z) dx dy$$

où $N(i)$ est le nombre d'occupation de la i -ème orbitale moléculaire, χ_p et χ_q les fonctions de base, C_{pi} et C_{qi} les coefficients SCF. Une telle projection n'a de signification que pour une molécule linéaire, ou quasi-linéaire, comme $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ et CH_3CN , et la Fig. 3 représente la projection de la densité électronique différentielle de ces deux molécules.

Enfin, pour caractériser les électrons de liaison, nous pouvons définir une *densité de recouvrement* de façon analogue à la population de recouvrement de Mulliken, c.-à-d. en imposant dans le calcul de $P(z)$ que χ_p et χ_q soient centrés sur des noyaux différents. Les projections de ces densités de recouvrement (séparées en densités σ et π comme il a été indiqué plus haut pour les populations) sont représentées sur la Fig. 4. Dans ce calcul nous n'avons considéré que les fonctions de base centrées sur les noyaux O (ou N), C_1 et C_2 . Dès lors, rien ne s'oppose à ce que le calcul soit fait également pour $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$.

Ces résultats ont été obtenus en supposant dans tous les cas une longueur C-C de 1,46 Å. Pour cette longueur de liaison, l'énergie calculée est proche de son minimum aussi bien pour l'acétonitrile que pour les deux ions oxocarbonium.

Résultats et discussion

La charge positive dans les ions oxocarbonium est plus ou moins répartie sur l'ensemble de la molécule, comme le montrent les courbes de la densité différentielle projetée (Fig. 3). La densité électronique différentielle dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ est presque partout inférieure à celle de CH_3CN . Néanmoins, cette charge est principalement localisée sur l'atome C_1 (carbone du groupement carbonyle). La différence entre les ordonnées des courbes de la Fig. 3, au niveau du noyau de C_1 est à cet égard particulièrement significative. Ce résultat est en accord avec l'expérience et avec le calcul de Boer [3]. La charge totale de C_1 (+0,60 dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$) est néanmoins inférieure à celle trouvée par Boer (+1,18). L'analyse de population montre que le défaut d'électrons est essentiellement localisé sur les orbitales $p\pi$ (p_x et p_y) de l'atome C_1 . Dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, la population totale de ces orbitales est diminuée de 0,64 électron par rapport à CH_3CN .

Cette charge de C_1 est en partie compensée localement par une forte charge négative de l'atome C_2 , (-0,58 dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ au lieu de -0,39 dans CH_3CN).

La charge positive de C_1 est encore plus forte dans $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$ (+0,73) que dans $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, mais la charge de C_2 est peu affectée (-0,60), contrairement à ce qu'un effet inductif des groupements méthyles pourrait laisser prévoir.

Il résulte de cette répartition de charges que la liaison C_1-C_2 est nettement plus hétéropolaire dans les ions oxocarbonium que dans l'acétonitrile. Ce phénomène apparaît dans la comparaison des sections de densité électronique (Figs. 1 et 2): les électrons assurant la liaison C_1-C_2 sont déplacés vers l'atome C_1 , plus électro-négatif du fait de sa charge. Le phénomène est encore accentué dans $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$, comme le montre la projection des densités de recouvrement σ (Fig. 4a): de CH_3CN à $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ et $(\text{Me}_2\text{CHCO})^+$, le premier maximum de la courbe est régulièrement déplacé vers le noyau C_1 . En même temps, l'ordonnée de ce maximum diminue, ainsi que la courbure au sommet: l'augmentation du caractère ionique s'accompagne d'un affaiblissement de la liaison. Ce résultat découle également de la comparaison des populations de recouvrement de la liaison C_1-C_2 pour lesquelles on note de très fortes différences suivant le composé étudié. Des valeurs négatives ne doivent pas trop surprendre: la répartition de la distribution électronique proposée par Mulliken est arbitraire, et les résultats dépendent en particulier des fonctions de base. Ce fait est parfaitement illustré par la valeur de la population de recouvrement de la liaison C-C dans les deux calculs de $(\text{CH}_3\text{CO})^+$: -0,04 dans la base 7,3/3 et +0,30 dans la base 9,5/4,

alors que les résultats concernant des grandeurs physiques sont en bonne concordance. (Voir par exemple les projections de la densité différentielle, Fig. 3.) Par contre, les populations de Mulliken conservent leur intérêt pour des comparaisons entre des résultats de calculs utilisant la même base.

La population de recouvrement π de la liaison C—C de l'acétonitrile est inférieure à celle de l'ion méthylloxocarbonium, et la courbe correspondante de densité électronique π de recouvrement entre les noyaux C_1 et C_2 (Fig. 4b) a une ordonnée inférieure. Mais la faible valeur des différences et la forme des courbes ne permettent pas d'affirmer que la liaison C—C des ions oxocarbonium présente un caractère π , même faible, ce qui serait la manifestation d'un phénomène d'hyperconjugaison.

La considération des charges des atomes C_2 et H montre que la liaison C—H est plus ionique dans $(CH_3CO)^+$ que dans CH_3CN , ce qui se traduit aussi par une population de recouvrement plus faible de la liaison C—H. Ce fait peut rendre compte de la faible valeur trouvée pour la fréquence de vibration de C—H dans $(CH_3CO)^+$ [6].

Localisation des orbitales moléculaires

La fonction d'onde totale représentée par un déterminant est inchangée dans une transformation unitaire sur les orbitales moléculaires. On peut déterminer une transformation unitaire qui «localise» les orbitales moléculaires. Chaque orbitale moléculaire localisée représentera alors une liaison chimique, ou un doublet électronique libre, ou des électrons des couches internes. Nous avons appliqué la méthode de localisation de Foster et Boys [16] qui consiste à maximiser l'expression:

$$\sum_i (\langle \phi_i | r | \phi_i \rangle)^2 = \sum_i \mathbf{O} \mathbf{G}_i^2,$$

où la somme est faite sur les orbitales moléculaires ϕ_i occupées, et où G_i est le centre de gravité du nuage électronique décrit par l'orbitale ϕ_i .¹

Il est intéressant de considérer la position des centres de gravité G_i pour les diverses orbitales localisées (Tableau 6). Pour l'orbitale localisée décrivant la liaison C_1-C_2 , G_i dans les ions oxocarbonium est plus proche du noyau C_1 que dans l'acétonitrile, ce qui confirme l'augmentation du caractère ionique de cette liaison. Les liaisons C—O (3 orbitales localisées équivalentes décrivant des liaisons courbes) sont elles aussi fortement polarisées vers l'oxygène: cette polarisation explique, du moins en partie, la charge positive de l'atome de carbone. Le centre de gravité des liaisons C—H est, lui, déplacé vers C_2 . Dans $(Me_2CHCO)^+$, le centre de gravité des liaisons C_2-Me est plus proche de C_2 que de l'atome de carbone du groupement méthyle. A noter que les orbitales localisées décrivant les liaisons C—H et C—Me n'ont pas une symétrie de révolution autour de l'axe des noyaux: le centre de gravité G s'écarte légèrement de cet axe, et d'autant plus que G est davantage déplacé vers C_2 .

¹ Nous avons utilisé un programme de localisation écrit par Mr. Millie (Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.).

Tableau 6. Orbitales moléculaires localisées (OL) par la méthode de Boys. Position du centre de gravité des nuages électroniques décrits par les orbitales localisées. $r(C_1-C_2) = 1,46 \text{ \AA}$. L'indice z indique la projection sur l'axe Oz (axe des noyaux O ou N, C_1 , C_2)

Molécule Base	$(CH_3CO)^+$ 9,5/4	$(CH_3CO)^+$ 7,3/3	$(Me_2CHCO)^+$ 7,3/3	CH_3CN 7,3/3
OL C_1-X ($X \equiv O$ ou N)				
$r(C_1G)_z/r(C_1X)$	0,673	0,674	0,679	0,541
angle C_2C_1G	$160^\circ 20'$	$160^\circ 10'$	$160^\circ 10'$	$154^\circ 10'$
OL C_1-C_2				
$r(C_2G)/r(C_2C_1)$	0,574	0,575	0,579	0,529
OL C_2-H				
$r(C_2G)_z/r(C_2H)_z$	0,484	0,486	0,481	0,615
angle C_1C_2G	$105^\circ 10'$	$105^\circ 30'$	$105^\circ 0'$	$108^\circ 30'$
OL $C_2-C(H_3)$				
$r(C_2G)_z/r(C_2C)_z$	—	—	0,342	—
angle C_1C_2G	—	—	$104^\circ 50'$	—

Conclusion

Les principales caractéristiques de la structure électronique de l'ion méthyl-oxocarbone $(CH_3CO)^+$ apparaissent nettement si on compare la structure de cet ion à celle de la molécule isoélectronique CH_3CN (acétonitrile), à partir de calculs effectués dans les mêmes conditions.

Dans l'ensemble, la distribution électronique est beaucoup moins homogène dans l'ion oxocarbone que dans l'acétonitrile. La charge positive est essentiellement localisée sur les orbitales atomiques $p\pi$ de l'atome de carbone du groupement carbonyle, mais l'atome de carbone voisin porte une charge négative élevée. Les liaisons sont dans l'ensemble plus polaires et moins fortes, comme le montrent l'analyse de population, les calculs de densité électronique, l'étude des orbitales moléculaires localisées et le calcul de $\partial^2 E/\partial r^2(C-C)$.

Les phénomènes sont qualitativement les mêmes dans l'ion isopropyl-oxocarbone $(Me_2CHCO)^+$, mais dans l'ensemble, plus marqués. En particulier, la charge positive de l'atome de carbone de CO est augmentée et la liaison $C-C(O)$ est encore plus polaire et moins forte.

Tous ces résultats sont en accord avec différentes données expérimentales (structure cristalline, fréquences de vibration, spectres RMN, réactivité chimique, variation de la stabilité de $(R-CO)^+$ suivant la nature du groupement R). Mais ils ne permettent pas de confirmer l'existence de mécanismes d'hyperconjugaison parfois invoqués: en particulier, les liaisons $C-C$ ne présentent aucun caractère π appréciable, et la géométrie du groupement méthyle de $(CH_3CO)^+$, telle qu'elle a été déterminée par optimisation de la position des atomes d'hydrogène, ne diffère pas de celle habituellement observée.

L'utilisation d'une base gaussienne plus étendue dans le calcul de $(CH_3CO)^+$ n'entraîne pratiquement aucune modification des résultats sauf pour certaines populations électroniques calculées selon Mulliken, qui, comme on sait, dépendent étroitement de la base choisie.

L'optimisation de la longueur de la liaison C-C a conduit à des valeurs en accord avec les déterminations expérimentales. Les valeurs obtenues pour l'ion $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ (1,457 Å dans la base 7,3/3 et 1,452 Å dans la base 9,5/4) sont en excellent accord avec la détermination de Le Carpentier et Weiss [5] (1,452 Å), ce qui semble confirmer que la valeur donnée par Boer [3] (1,385 Å) est sous-estimée. Nos calculs ont été faits en supposant un ion oxocarbonium isolé, mais il est peu probable que les interactions avec les anions $(\text{SbF}_6)^-$ dans le cristal puissent entraîner une telle diminution de la longueur de liaison.

Références

1. Olah, G.A.: Friedel-Crafts and related reactions. Vol. 1. New York: Interscience 1963.
2. Le Carpentier, J.M., Weiss, R.: C.R. Acad. Sc. Paris **265**, 797 (1967).
3. Boer, F.P.: J. Amer. chem. Soc. **90**, 6706 (1968).
4. Le Carpentier, J.M., Chevrier, B., Weiss, R.: Bull. Soc. Fr. Min. Crist. **91**, 544 (1968).
5. — Weiss, R.: À paraître.
6. Cook, D.: Canad. J. Chem. **37**, 48 (1959).
7. Olah, G.A., Tolgyesi, W.S., Kuhn, S.J., Moffatt, M.E., Bastien, J.J., Baker, E.B.: J. Amer. chem. Soc. **85**, 1328 (1963).
8. Costain, C.C.: J. chem. Physics **29**, 864 (1958).
9. Chevrier, B., Le Carpentier, J.M., Weiss, R.: À paraître.
10. Lide, D.R.: J. chem. Physics **22**, 1577 (1954).
11. Veillard, H., Rees, B.: Chem. Physics Letters **8**, 267 (1971).
12. Clementi, E., Davis, D.R.: J. comput. Physics **2**, 223 (1967).
13. Roos, B., Siegbahn, P.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **17**, 209 (1970).
14. Huzinaga, S.: J. chem. Physics **42**, 1293 (1965).
15. Mulliken, R.S.: J. chem. Physics **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
16. Foster, J.M., Boys, S.F.: Rev. mod. Physics **32**, 300 (1960).
17. Roux, M., Besnainou, S., Daudel, R.: J. Chim. physique **53**, 218 (1956).

Dr. A. Veillard
Institut de Chimie
1, rue Blaise Pascal
F-67, Strasbourg, France