

Analyse conformationnelle théorique de la diméthylsulfone, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$

GERMAINE ROBINET, FRANÇOIS CRASNIER, JEAN-FRANÇOIS LABARRE
et CLAUDE LEIBOVICI

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul Sabatier,
38, rue des 36 Ponts, 31-Toulouse, France

Reçu le 15 décembre 1971

Theoretical Conformational Analysis of the Dimethylsulfone, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$

The conformational analysis of $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ is investigated within the framework of the CNDO/2 approximation. The preferred conformation of heavy atoms (C, S, O) is found to be the one which was proposed by Jacob and Lide in 1971 on the basis of microwave measurements. The map of iso-energy curves was drawn, describing the variation of energy as a result of mutual rotation of the two methyl groups. This showed that the equilibrium symmetry for the complete molecule, including the hydrogens, was C_{2v} . The rotational barrier for one CH_3 group is 3.65 kcal/mole, in good agreement with the experimental value (3.4 kcal/mole [10]). A bicentric energy partitioning shows that at least 70 per cent of the variation in total energy is reflected by the single sum, $\Sigma E(\text{S-H})$, of the spatial interaction terms between sulphur and the six hydrogens. This result, which is consistent with previous work, strongly supports the classical concept of hyperconjugation.

La méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 est utilisée pour l'étude de l'analyse conformationnelle de la diméthylsulfone $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. On montre ainsi que, parmi les déterminations géométriques les plus récentes, celle obtenue par Jacob et Lide en 1971 au moyen de la spectroscopie de micro-ondes semble devoir être retenue. La carte de potentiel, décrivant la rotation simultanée des deux groupements méthyle autour des liaisons (S-C), est tracée: elle montre que la molécule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ appartient bien au groupe de symétrie C_{2v} , non seulement au niveau des atomes lourds (C, S, O) mais aussi à celui des hydrogènes. La barrière à la rotation d'un CH_3 est ainsi trouvée égale à 3,65 kcal/mole (expérimentalement: 3,4 kcal/mole [10]). Un découpage bicentrique de l'énergie totale montre enfin que 70% des variations de cette grandeur sont dus à la seule somme, $\Sigma E(\text{S-H})$, des interactions dans l'espace entre l'atome de soufre et les six atomes d'hydrogène. Ce résultat éclaire d'un jour nouveau le concept qualitatif d'hyperconjugaison.

Die Konformationsanalyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ wird im Rahmen der CNDO/2-Näherung untersucht. Die bevorzugte Konformation der schweren Atome (C, S, O) ergibt sich als diejenige, die von Jacob und Lide 1971 auf der Grundlage von Mikrowellenmessungen vorgeschlagen wurde. Die iso-energetischen Kurven wurden angegeben; sie beschreiben die Variation der Energie als ein Ergebnis der gleichzeitigen Rotation der beiden Methylgruppen. Dies zeigte, daß für das Gesamtmolekül – die Wasserstoffatome eingeschlossen – im Gleichgewicht C_{2v} -Symmetrie besteht. Die Rotationsschwelle für eine CH_3 -Gruppe ist 3,65 kcal/mole, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (3,4 kcal/mole [10]). Eine bizentrische Energieaufspaltung zeigt, daß mindestens 70% der Variation der totalen Energie auf die eine Summe $\Sigma E(\text{S-H})$ der räumlichen Wechselwirkungsterme zwischen Schwefel und den sechs Wasserstoffatomen entfallen. Dieses Ergebnis – in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten – erhärtet von neuem das klassische Konzept der Hyperkonjugation.

Introduction

La résolution de l'équation de Schrödinger par une méthode variationnelle – visant la détermination de fonctions propres dont la connaissance permet d'atteindre en particulier la distribution électronique au sein d'une molécule donnée – peut

s'effectuer dans le cadre d'un grand nombre d'approximations plus ou moins grossières allant de celles de Hückel à celles sur lesquelles reposent les formalismes dits *ab initio*.

Dans le domaine de la chimie minérale moléculaire – et plus particulièrement en chimie de coordination – il est apparu très vite que seules les méthodes semi- et non-empiriques pouvaient être raisonnablement utilisées, ces dernières ayant, si l'on en juge par un examen de la littérature la plus récente, la préférence des quanto-chimistes.

S'il est aisé de comprendre l'origine d'un tel état de fait, il nous a paru toutefois nécessaire de réexaminer le bien-fondé de l'affirmation selon laquelle seule une méthode *ab initio* permet d'atteindre la structure électronique d'un composé de coordination.

Que signifie en fait le vocable *ab initio* ? Cela veut dire en toute rigueur qu'une méthode de calcul ainsi qualifiée recherche à la fois une minimisation de l'énergie et la détermination *de facto* de la géométrie optimale de la molécule. On peut donc dire que, comme son nom l'indique, une véritable méthode *ab initio* n'impose *a priori* aucune "contrainte" géométrique au système qui est étudié (hormis, bien sûr, l'existence des liaisons chimiques).

Or, en fait, ces méthodes nécessitent un tel potentiel en moyens de calcul que, dans l'immense majorité des cas, les auteurs étudient des systèmes dont la géométrie a été préalablement déterminée d'une manière aussi précise que possible par voie expérimentale et portent en fait uniquement leurs efforts sur la minimisation de l'énergie du système ainsi constitué. Pour peu alors que la géométrie retenue soit entachée d'erreurs – *mêmes minimes* –, un temps de calcul souvent considérable sera ainsi dépensé sinon en pure perte du moins avec des avantages discutables si l'on compare les résultats ainsi obtenus avec ceux déduits d'une étude semi-empirique reposant sur une géométrie plus proche de la réalité.

La connaissance aussi approfondie que possible des géométries est donc actuellement un des buts fondamentaux vers lesquels il est nécessaire de tendre avant d'envisager – ce qui sera certainement possible dans un futur proche – l'utilisation systématique des méthodes non-empiriques pour l'approche des distributions électroniques réelles.

C'est dans cet esprit que le tout récent article de Jacob et Lide [1] sur la géométrie de la diméthylsulfone $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ a retenu l'attention de notre groupe.

Il s'avère en effet que cette molécule étalon des composés tétracoordonnés du soufre (auxquels nous prêtons attention depuis plusieurs années tant du point de vue de leur physico-chimie que de leur intérêt en chimie théorique [2]) a fait l'objet d'un certain nombre d'études spectroscopiques dont les données les plus récentes figurent dans le Tableau 1. On s'accorde généralement en chimie moléculaire pour attribuer une confiance égale aux paramètres fournis par la diffraction électronique et la spectroscopie de micro-ondes. Or le Tableau 1 montre à l'évidence qu'il n'en est pas ainsi dans le cas de la molécule étudiée puisque – et ce fût l'objet essentiel du récent article de Jacob et Lide [1] – l'angle $\widehat{\text{OSO}}$ par exemple vaut respectivement $127^\circ 1$ [3] et $120^\circ 8$ ou $122^\circ 0$ [1].

Il serait sans grand fondement en pareil cas d'effectuer un triple calcul par une méthode *ab initio* pour départager les deux études expérimentales que nous venons de citer. C'est ici que les méthodes semi-empiriques trouvent l'une des justifications de leur utilité, la seule condition restrictive étant que les énergies

Tableau 1

	Micro-ondes (Jacob et Lide [1])		Diffraction électronique (Oberhammer et Zeil [3])
	Géométrie A	Géométrie B	Géométrie C
r_{S-O} (Å)	1,433	1,425 (fixé)	1,425
r_{S-C} (Å)	1,770 (fixé)	1,780	1,770
r_{C-H} (Å)	1,085 (fixé)	1,085 (fixé)	1,077
∗ OSO (degrés)	120,82	122,02	127,1
∗ CSC (degrés)	103,45	102,68	102,5
∗ CSO (degrés)	—	—	106,2
∗ HCS (degrés)	110,8 (fixé)	110,8 (fixé)	—
∗ HCH (degrés)	—	—	109,8

totales obtenues soient suffisamment distinctes d'une géométrie à l'autre pour que le choix qu'elles permettent soit sans équivoque.

Parmi ces méthodes semi-empiriques, la méthode de Hückel généralisée [4] a été écartée d'entrée de jeu en raison de ce qu'elle ne permet guère d'effectuer une analyse des mécanismes des barrières à la rotation, analyse qui constitue l'une des parties essentielles de notre travail.

Les résultats encourageants auxquels nous sommes tout récemment parvenus au moyen de la méthode CNDO/2 de Pople et Segal [5] lors d'une analyse conformationnelle de certains composés organiques [6, 7] et minéraux [8, 9] nous ont incités à retenir cette même méthode pour le problème ici posé.

Résultats

Nous nous sommes donc dans un premier temps attaché à voir laquelle des géométries du Tableau 1 conduit à une valeur minimale de l'énergie. Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus et appelle les remarques suivantes:

1° Pour chacune des géométries, la conformation la plus stable est celle, (60,60)¹, dans laquelle un hydrogène de chaque groupement méthyle se trouve dans le plan CSC et pointe dans la direction des oxygènes; nous discuterons

Tableau 2

		Géométrie A	Géométrie B	Géométrie C	Expérience
Energie totale (en kcal/mole)	Conformation (60,60) ^a	-41657,520	-41649,731	-41646,313	
	Conformation (0,60)	-41653,867	-41646,179	-41642,488	
	Conformation (0,0)	-41649,157	-41641,545	-41637,442	
Moment dipolaire (en Debyes)	Conformation (60,60)	4,176	3,984	3,618	4,44 [2c], 4,50 [1]
	Conformation (0,60)	4,243	4,050	3,695	
	Conformation (0,0)	4,274	4,084	3,736	

^a La conformation de référence, notée (0,0), est celle dans laquelle un hydrogène de chaque groupement méthyle se trouve dans le plan CSC et pointe vers l'intérieur de l'angle \widehat{CSC} . Lorsque ces deux hydrogènes particuliers tournent autour de la liaison (C-S) correspondante, l'un de l'angle θ l'autre de l'angle ψ , on obtient alors la conformation (θ, ψ): dans ces conditions, la conformation (60,60) par exemple est celle dans laquelle ce sont deux des hydrogènes voisins des précédents qui se trouvent alors dans le plan CSC mais pointant maintenant vers l'extérieur de l'angle \widehat{CSC} (cf. Fig. 3).

¹ On trouvera une explication de cette symbolique dans la note qui figure en pied du Tableau 2.

d'ailleurs en détail le caractère privilégié d'une telle conformation à la fin de ce Mémoire;

2° pour cette conformation, l'énergie la plus basse est obtenue pour la structure A de Jacob et Lide [1] dans laquelle la longueur de la liaison (S-C) a été fixée *a priori* à la valeur 1,770 Å;

3° la géométrie de Oberhammer et Zeil [3] semble par contre la plus défavorable;

4° on peut remarquer enfin que la méthode CNDO/2 permet d'incliner – au sein des travaux mêmes de Jacob et Lide – vers la géométrie A plutôt que vers celle, B, dans laquelle ces auteurs se sont imposé une longueur de liaison (SO) égale à 1,425 Å.

Il est en outre remarquable de constater que ce que nous venons de dire en termes d'énergie peut être transcrit au niveau des moments dipolaires calculés et de leur comparaison à l'expérience (les valeurs 4,44 et 4,50 D provenant de mesures effectuées en solution dans le dioxane [2c] et par effect Stark [1]).

En résumé de cette partie, non seulement une méthode semi-empirique permet de discerner – à peu de frais en ce qui concerne le temps de calcul – dans un ensemble de données expérimentales la géométrie à retenir pour un éventuel calcul *ab initio*, mais encore elle permet de lever certaines ambiguïtés auxquelles se heurtent les spécialistes des micro-ondes, ambiguïtés qui reposent sur le fait que dans ce domaine (comme d'ailleurs dans celui des constantes de force en infra-rouge) il arrive souvent que le nombre d'équations soit inférieur à celui des inconnues, obligeant ainsi à faire certaines hypothèses de travail.

Mais la méthode CNDO/2 permet encore d'aller plus loin. L'analyse des spectres de diffraction électronique [3] et de micro-ondes [1] a été conduite dans l'hypothèse où la molécule appartiendrait au groupe C_{2v} , les deux groupements méthyle étant alors l'image l'un de l'autre dans le plan σ_v . Jacob et Lide ont bien senti l'approximation ainsi faite puisqu'ils ne parlent pour leur part que d'une «probable symétrie C_{2v} , au moins en ce qui concerne les atomes lourds» [1].

Il était donc intéressant d'utiliser la méthode CNDO/2 pour progresser quelque peu sur ce point.

Partant alors de la géométrie A proposée par Jacob et Lide, il a été procédé à une analyse tridimensionnelle de la conformation des deux groupements méthyle: pour une conformation donnée ($\theta = C^{te}$) de l'un des méthyles, nous avons fait subir à l'autre méthyle une rotation de 60° (ψ variable). Les résultats concernant l'énergie totale de la molécule ont été reproduits dans le Tableau 3.

Tableau 3. Energie totale de la molécule (à 41640 kcal/mole près)

$\theta \backslash \psi$	0	10	20	30	40	50	60
0	- 9,16	- 9,48	-10,36	-11,55	-12,72	-13,56	-13,87
10	- 9,48	- 9,73	-10,55	-11,70	-12,87	-13,75	-14,11
20	-10,36	-10,55	-11,29	-12,38	-13,52	-14,39	-14,79
30	-11,55	-11,70	-12,38	-13,40	-14,47	-15,31	-15,70
40	-12,72	-12,87	-13,52	-14,47	-15,47	-16,26	-16,61
50	-13,56	-13,75	-14,39	-15,31	-16,26	-16,97	-17,28
60	-13,87	-14,12	-14,79	-15,70	-16,61	-17,28	-17,52

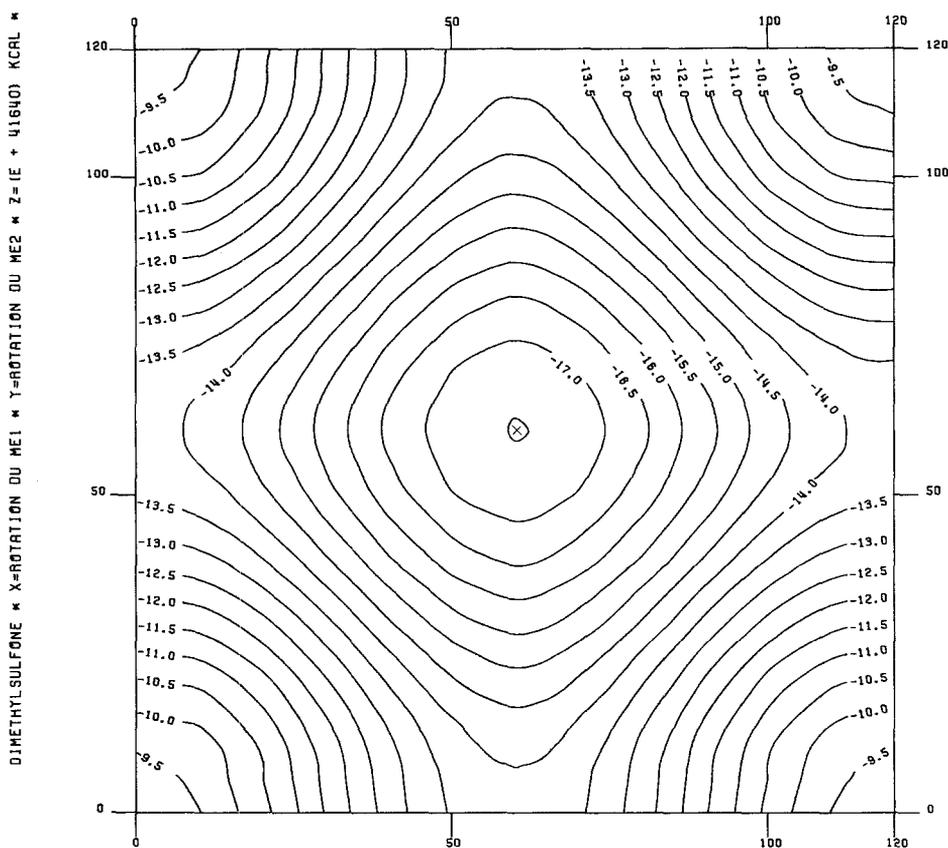


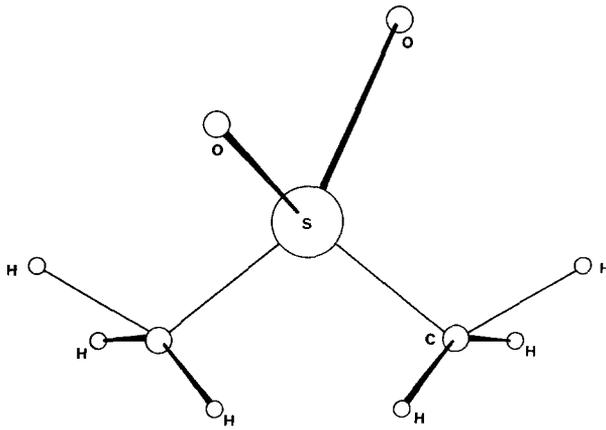
Fig. 1

La Fig. 1 rassemble les courbes d'iso-énergies correspondantes, la surface de potentiel ainsi définie ayant pour équation

$$\begin{aligned}
 E(\theta, \psi) = & -41.649,157 - 2,355 [(1 - \cos 3\theta) + (1 - \cos 3\psi)] \\
 & - 0,0195 [(1 - \cos 6\theta) + (1 - \cos 6\psi)] \\
 & + 0,007625 ((1 - \cos 6\theta) (1 - \cos 3\psi) + (1 - \cos 3\theta) (1 - \cos 6\psi)) \\
 & + 0,26425 (1 - \cos 3\theta) (1 - \cos 3\psi) \\
 & + 0,06331 (1 - \cos 6\theta) (1 - \cos 6\psi).
 \end{aligned}$$

Cette fonction mathématique permet de reproduire l'ensemble des résultats avec une incertitude au plus égale à 0,05 kcal/mole.

Il ressort de ces résultats que la conformation la plus stable est bien celle pour laquelle les groupements méthyle sont images l'un de l'autre dans le plan de symétrie des atomes lourds et tels que chaque méthyle présente un hydrogène dans le plan CSC qui pointe vers les oxygènes (Fig. 2): la molécule de diméthylsulfone appartient donc bien au groupe C_{2v}.



Conformation stable de la diméthylsulfone

Fig. 2

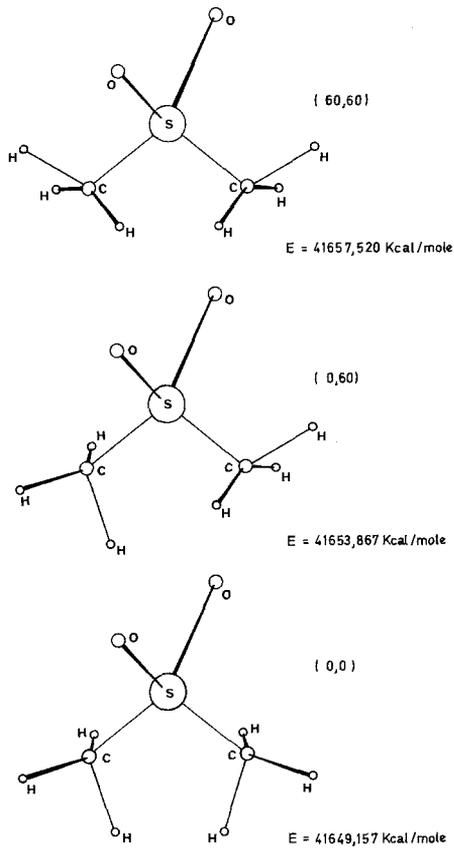


Fig. 3

La Fig. 3 rassemble en outre les données numériques relatives à trois conformations particulièrement intéressantes: ($\theta = 60, \psi = 60$), ($\theta = 0, \psi = 60$) et ($\theta = 0, \psi = 0$); l'examen de cette figure indique en effet que, partant de la conformation (60,60) qui est la plus stable, la barrière à la rotation d'un groupement méthyle est égale à

$$\Delta E^\ddagger = E(0,60) - E(60,60) = 3,65 \text{ kcal/mole}$$

en excellent accord avec la valeur estimée tout récemment par Clever et Westrum [10] (3,4 kcal/mole) au moyen des spectres de micro-ondes et dans des conditions d'entropie idéales.

Il résulte donc de tout ce qui précède que la conformation la plus stable de la molécule de diméthylsulfone est bien celle, (60, 60), de symétrie C_{2v} correspondant à la géométrie A des atomes lourds proposée par Jacob et Lide. Les Tableaux 4 et 5 rassemblent, les charges électroniques et les populations de Wiberg [11] relatives à cette conformation.

Tableau 4. Distribution des charges électroniques pour la conformation (60,60)

S	}	3s	1,222	O	}	2s	1,784
		3p _x	0,829			2p _x	1,574
		3p _y	0,821			2p _y	1,560
		3p _z	0,810			2p _z	1,339
		3d _{z²}	0,505			Total	6,257
		3d _{xz}	0,397				
		3d _{yz}	0,394				
		3d _{x²-y²}	0,467				
		3d _{xy}	0,194	O	}	2s	1,784
Total	5,639	Total	6,257				
C	}	2s	1,063	C	}	2s	1,063
		2p _x	1,013			2p _x	1,007
		2p _y	1,007			2p _y	1,013
		2p _z	1,002			2p _z	1,002
		Total	4,085			Total	4,085
H	1s	0,953	H	1s	0,953		
(dans le plan CSC)	H	1s	0,933	(dans le plan CSC)	H	1s	0,933

Tableau 5. Populations de liaison selon Wiberg pour la conformation (60,60)

Liaison	Population de liaison
S-O	2,188
S-C	1,092
C-H	0,958
(pour les hydrogènes hors du plan CSC)	
C-H	0,947
(pour les hydrogènes dans le plan CSC)	

Ceci étant, une dernière question méritait d'être posée quant à l'origine de la barrière à la rotation que nous avons évoquée ci-dessus.

Ce problème a été résolu d'une manière maintenant classique [6-9] en procédant à un découpage bicentrique de l'énergie totale de la molécule selon l'expression

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

que l'on peut grossièrement écrire sous la forme

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

avec

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

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

Une première analyse de la variation des termes E_b et E_{nb} en fonction de la conformation montre que c'est au terme E_{nb} que la courbe d'énergie totale doit sa forme.

Une analyse de l'évolution de chacun des 66 termes qui définissent l'énergie totale de la molécule montre qu'en fait les variations de cette dernière sont principalement liées à celles du terme global $\Sigma E(S-H)$ qui traduit les interactions entre l'atome de soufre et les six hydrogènes méthyliques; à elle seule, la variation de ce premier terme permet de rendre compte d'environ 70% du phénomène. Les 30% restants sont expliqués de façon quasi complète par la variation des seuls termes $\Sigma E(O-H)$ et $\Sigma E(H-H)$ (interaction entre les hydrogènes d'un méthyle avec ceux de l'autre); à eux seuls, ces trois termes permettent d'expliquer 95% de la variation d'énergie (Fig. 4).

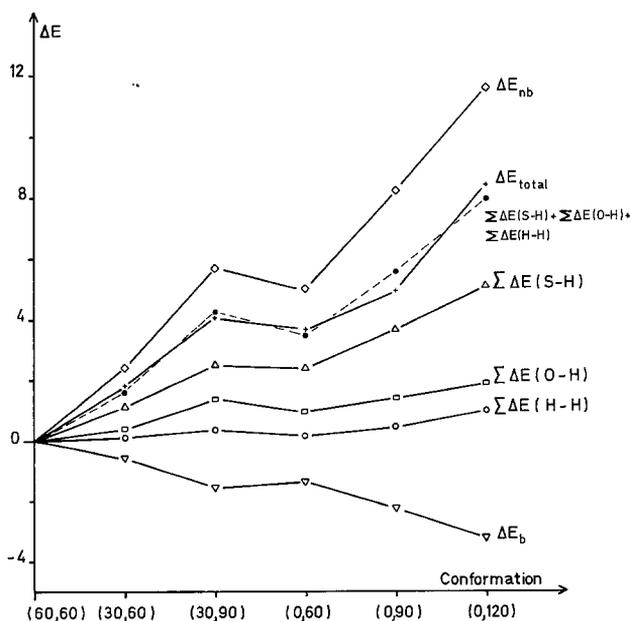


Fig. 4

On retrouve ici en quelque sorte, d'une manière toutefois plus atténuée, une origine de barrière à la rotation très comparable à celle qui nous a permis d'analyser la conformation des complexes de Lewis $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ et $\text{F}_2\text{HP} \cdot \text{BH}_3$ [8]: dans ces deux cas en effet, 98% de la barrière à la rotation autour de la liaison (P.B) étaient dus à une interaction dans l'espace entre l'atome de phosphore et les trois hydrogènes liés au bore, ce résultat traduisant d'ailleurs d'une manière quantitative le concept souvent évoqué par les expérimentateurs d'«hyperconjugaison du BH_3 ».

L'analyse de ΔE^\ddagger dans le cas de la diméthylsulfone suggère une certaine analogie avec le travail dont nous venons de faire état et repose donc d'une manière nouvelle le problème de l'hyperconjugaison au sens large du terme.

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier très vivement le Professeur C. A. Coulson pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour les suggestions positives qu'il a faites aussi bien quant au fond qu'à la forme de ce Mémoire.

Références

1. Jacob, F. J., Lide, D. R., Jr.: J. chem. Physics **54**, 4591 (1971).
2. a. Gallais, F., Voigt, D.: Bull. Soc. chim. France **1963**, 1935.
b. Robinet, G., Dagnac-Amans, P., Labarre, J.-F.: J. Chim. physique **66**, 63 (1969).
c. — Fayet, J.-P., Labarre, J.-F., Mauret, P.: J. Chim. physique **66**, 459 (1969).
d. Dagnac, P., Castan, P., Labarre, J.-F.: J. Chim. physique **67**, 522 (1970).
e. Voigt, D., Dagnac, P., Castan, P., Labarre, J.-F.: J. Chim. physique **67**, 1817 (1970).
3. Oberhammer, H., Zeil, W.: J. molecular Structure **6**, 399 (1970).
4. Hoffmann, R.: J. chem. Physics **39**, 1397 (1963).
5. Pople, J. A., Segal, G. A.: J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).
6. Pelissier, M., Serafini, A., Devanneaux, J., Labarre, J.-F., Tocanne, J.-F.: Tetrahedron **27**, 3271 (1971).
7. — Leibovici, C., Labarre, J.-F.: Tetrahedron Letters **40**, 3759 (1971).
8. Labarre, J.-F., Leibovici, C.: Int. J. quant. Chemistry, sous presse.
9. — — J. Chim. physique **68**, 1618 (1971).
10. Clever, H. L., Westrum, E. F.: J. physic. Chem. **74**, 1309 (1970).
11. Wiberg, K.: Tetrahedron **24**, 1083 (1968).

Dr. J.-F. Labarre
Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 160
Université Paul Sabatier
38, rue des 36 ponts
F-31 Toulouse, France