

236. Etudes cinétiques dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques

X. Application de la méthode des orbitales moléculaires à l'étude de la réactivité de dérivés chlorométhylés du fluoranthène¹⁾

par G. Geuskens, G. Klopman, J. Nasielski et R. H. Martin

(23 VII 60)

Le calcul, *a priori*, des vitesses de réaction en chimie organique implique la détermination théorique des énergies libres d'activation. En pratique, l'application de la méthode des orbitales moléculaires aux composés aromatiques ne permet que la prévision des réactivités relatives: les termes de partition étant considérés comme constants, les considérations théoriques ont pour but d'estimer la différence des barrières de potentiel.

Les diverses grandeurs calculées sont habituellement qualifiées de *dynamiques* ou de *statiques* selon qu'elles tiennent compte ou non du chemin réactionnel. Les grandeurs statiques (indice de valence libre, autopolarisabilité) caractérisent l'état initial de la molécule attaquée et définissent, par exemple, l'aptitude à réagir des différents sommets d'un hydrocarbure polycyclique aromatique. Les grandeurs dynamiques, comme l'énergie de localisation et l'indice de réactivité de DEWAR, résultent de la détermination des stabilités relatives de l'état initial et du complexe intermédiaire hypothétique d'une réaction donnée.

Une étude comparative des diverses méthodes théoriques de calcul de la constante de vitesse de certaines réactions de substitution en série aromatique²⁾ fait apparaître que les grandeurs dynamiques fournissent, en général, des résultats plus satisfaisants. D'autre part, les grandeurs statiques ne permettent la prévision valable d'une séquence de réactivités qu'en cas de «non crossing» des diagrammes énergétiques décrivant le chemin réactionnel³⁾. De plus, dans le cas des hydrocarbures aromatiques non alternants, il est probable qu'une seule grandeur statique ne suffira plus à justifier la réactivité puisque ces dérivés sont caractérisés par une distribution non uniforme des charges. Par contre, les grandeurs dynamiques conservent, en principe, toute leur signification.

Parmi les grandeurs dynamiques, les indices de réactivité de DEWAR présentent l'avantage d'être très accessibles et de fournir des résultats au moins aussi satisfaisants que les énergies de localisation. Cependant, la méthode d'approximation sur laquelle reposent leur détermination n'est applicable qu'aux hydrocarbures aromatiques alternants. L'intérêt que présente la connaissance de grandeurs dynamiques pour l'étude de la réactivité des dérivés non alternants nous a donc incités à calculer les niveaux énergétiques d'une série de dérivés du fluoranthène. De plus, afin de dis-

¹⁾ Pour les demandes de tirés à part s'adresser à M. J. NASIELSKI.

²⁾ S. SUNG, O. CHALVET & R. DAUDEL, J. Chim. physique 57, 31 (1960).

³⁾ R. D. BROWN, Quart. Rev. 6, 63 (1952).

poser d'éléments de comparaison, nous avons effectué les mêmes calculs pour quelques dérivés du phénanthrène.

I. Solvolyses de dérivés chlorométhylés. Dans les réactions de solvolysé des dérivés Ar-CH₂Cl en milieu suffisamment polaire, il est raisonnable d'admettre pour le complexe intermédiaire une structure du type Ar-CH₂⁺. D'autre part, en ce qui concerne les possibilités de conjugaison, l'état initial Ar-CH₂Cl peut être assimilé à l'hydrocarbure Ar-H correspondant. La détermination de la différence énergétique entre les structures Ar-H et Ar-CH₂⁺ constitue donc une estimation de la barrière de potentiel pour les réactions de solvolysé envisagées.

Tableau I. *Ions fluoranthénylméthyles*)*

1-CH ₂	2-CH ₂	3-CH ₂	7-CH ₂	8-CH ₂
- 2,40727	- 2,40025	- 2,41265	- 2,37491	- 2,37609
- 2,27980	- 2,27213	- 2,26900	- 2,32144	- 2,30467
- 1,71310	- 1,73239	- 1,69608	- 1,66327	- 1,72321
- 1,50165	- 1,51629	- 1,56937	- 1,52314	- 1,50055
- 1,24015	- 1,30031	- 1,25581	- 1,23313	- 1,34278
- 1,13391	- 1,08633	- 1,00000	- 1,12911	- 1,00000
- 0,90949	- 0,90532	- 0,92826	- 1,00000	- 0,95400
- 0,52040	- 0,40504	- 0,59013	- 0,39135	- 0,43047
0,09191	0,00000	0,08113	0,00000	0,00000
0,65130	0,65470	0,68921	0,71152	0,64177
0,77363	0,74631	0,84460	0,76543	0,86376
1,12365	1,07480	1,00000	1,00000	1,00000
1,17234	1,24655	1,19194	1,28724	1,17141
1,46943	1,48072	1,52699	1,50879	1,60193
1,82729	1,80366	1,74595	1,72610	1,71629
2,00889	2,03285	2,05953	2,05694	2,06128
2,58731	2,57847	2,58200	2,58452	2,57533

*) Numérotation du fluoranthène suivant A. M. PATTERSON & L. T. CAPELL: The Ring Index, Reinhold (1950).

Tableau II. *Ions phénanthrylméthyles*)**)*

1-CH ₂	2-CH ₂	3-CH ₂	4-CH ₂	9-CH ₂
0,67744	0,60629	0,69918	0,63602	0,74212
0,86951	0,88622	0,77014	0,89302	0,81777
1,17336	1,15337	1,22382	1,21264	1,16818
1,41421	1,41421	1,34290	1,32939	1,31129
1,51679	1,56697	1,60787	1,59043	1,66556
2,01668	2,01820	2,00941	1,99112	1,95987
2,45776	2,44709	2,44824	2,46297	2,46601

*) Seules figurent dans ce tableau les valeurs de *k* correspondant aux niveaux liants. Pour les niveaux anti-liants, les valeurs de *k* sont identiques, au signe près. De plus, dans tous les ions phénanthrylméthyles apparaît un niveau non liant pour lequel la valeur de *k* est nulle.

**) Les vecteurs propres peuvent être obtenus auprès de M. J. NASELSKI.

Nous avons effectué les calculs en considérant toutes les intégrales d'échange d'une part, et coulombiennes d'autre part, comme égales. Les niveaux énergétiques des systèmes ont été exprimés sous la forme $E = E_0 + k\beta$. Les valeurs de k caractérisant les niveaux des ions fluoranthényméthyles et phénanthrylméthyles ont été groupées respectivement dans les tableaux I et II.

Les niveaux énergétiques de plusieurs systèmes Ar-H et Ar-CH₂⁺ sont connus⁴⁾. Ces données, jointes à celles des tableaux I et II, nous ont permis de calculer les énergies de ces systèmes ainsi que la barrière de potentiel pour les solvolyses des dérivés Ar-CH₂Cl correspondants. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau III, où ils sont confrontés avec les logarithmes des constantes de vitesse à 25° pour les solvolyses dans les milieux:

I: eau 20,5%-dioxanne 79,5%,

II: eau 6,1%-dioxanne 39,8%-acide formique 54,1%. Les produits ont été classés par ordre décroissant des barrières de potentiel (exprimées en unités β).

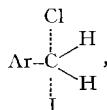
Tableau III. *Solvolyses de dérivés chlorométhylés*

Produit	$E_{\text{Ar-H}}$	$E_{\text{Ar-CH}^+}$	ΔE	$\log k$ milieu I	$\log k$ milieu II
Benzène	8,000	8,721	0,721	-8,16	-7,61
Fluoranthène-1 . . .	22,500	23,228	0,728	-8,89	-7,68
Phénanthrène-2 . . .	19,449	20,185	0,736	-	-7,09
Naphtalène-2 . . .	13,683	14,627	0,744	-	-7,09
Phénanthrène-3 . . .	19,449	20,203	0,754	-8,01	-6,98
Fluoranthène-8 . . .	22,500	23,264	0,764	-7,56	-5,36
Fluoranthène-3 . . .	22,500	23,280	0,780	-7,60	-5,21
Phénanthrène-4 . . .	19,449	20,231	0,782	-	-5,74
Phénanthrène-1 . . .	19,449	20,252	0,802	-	-6,47
Phénanthrène-9 . . .	19,449	20,262	0,812	-7,90	-6,37
Naphtalène-1 . . .	13,683	14,495	0,812	-7,74	-6,25
Anthracène-9 . . .	19,314	20,261	0,947	-4,75	-

II. *Réaction d'échange bimoléculaire.* CHALVET & DAUDEL⁵⁾ considèrent que le complexe intermédiaire de la réaction:



peut être représenté par une structure du type:



dans laquelle les deux liaisons σ C-Cl et C-I sont perpendiculaires au plan des trois autres valences du carbone attaqué et constituent une orbitale quasi π .

Pour le calcul des niveaux énergétiques de telles structures, ces auteurs admettent que toutes les intégrales d'échange sont égales entre elles, de même que les intégrales

⁴⁾ C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des Molécules.

⁵⁾ O. CHALVET & R. DAUDEL, J. Chim. physique 53, 943 (1956).

coulombiennes sauf celle de l'atome de carbone qui subit la substitution et qui aurait la valeur $E_0 = E_0^C + \beta$. Nous avons utilisé les mêmes paramètres pour le calcul des dérivés correspondants du fluoranthène: les résultats obtenus ont été rassemblé dans le tableau IV qui mentionne les k correspondant aux divers niveaux énergétiques.

Tableau IV. *Complexes intermédiaires de la réaction d'échange bimoléculaire (dérivés du fluoranthène)*

1-CH ₂ Cl I(–)	2-CH ₂ Cl I(–)	3-CH ₂ Cl I(–)	7-CH ₂ Cl I(–)	8-CH ₂ Cl I(–)
– 2,39599	– 2,39162	– 2,40011	– 2,37750	– 2,37599
– 2,27639	– 2,27091	– 2,26881	– 2,30366	– 2,29157
– 1,67315	– 1,68113	– 1,65315	– 1,64174	– 1,67720
– 1,49998	– 1,50996	– 1,55095	– 1,51283	– 1,49908
– 1,22542	– 1,26493	– 1,24113	– 1,22170	– 1,29622
– 1,08105	– 1,06043	– 1,00000	– 1,04221	– 1,00000
– 0,90815	– 0,90514	– 0,91673	– 1,00000	– 0,93594
– 0,44414	– 0,38474	– 0,47637	– 0,37987	– 0,39561
0,46393	0,44731	0,40653	0,39356	0,41497
0,68457	0,70999	0,70988	0,73516	0,65719
0,81834	0,75577	1,00000	0,87403	1,00000
1,13644	1,09462	1,00000	1,00000	1,00000
1,33399	1,36940	1,27071	1,38695	1,21383
1,47755	1,50955	1,59303	1,60665	1,70299
1,94036	1,88942	1,79275	1,75329	1,75168
2,04535	2,10516	2,13994	2,13093	2,14918
2,60373	2,58764	2,59440	2,59894	2,58176

Les valeurs du tableau IV, ainsi que les données publiées par CHALVET & DAUDEL⁴), nous ont permis de dresser le tableau V, dans lequel les résultats théoriques et les logarithmes des constantes de vitesse à 25° des réactions d'échange bimoléculaire dans l'acétone anhydre entre les dérivés chlorométhylés et l'iodure de potassium sont confrontés. Les dérivés étudiés ont été classés par ordre décroissant des barrières de potentiel (exprimées en unités β).

Tableau V. *Réaction d'échange bimoléculaire*

Produit	$E_{\text{Ar}-\text{H}}$	$E_{\text{Ar}-\text{CH}_2\text{ClI}}$	ΔE	$\log k$
Benzène	8,000	10,439	2,439	– 3,29
Phénanthrène-3 . . .	19,449	21,890	2,441	– 2,86
Fluoranthène-8 . . .	22,500	24,943	2,443	– 2,61
Naphtalène-2 . . .	13,683	16,127	2,444	– 2,87
Phénanthrène-2 . . .	19,449	21,894	2,445	– 2,92
Phénanthrène-4 . . .	19,449	21,913	2,464	– 2,52
Phénaanthrène-1 . . .	19,449	21,913	2,464	– 2,59
Naphtalène-1 . . .	13,683	16,150	2,467	– 2,65
Fluoranthène-1 . . .	22,500	25,008	2,508	– 2,15
Anthracène-9 . . .	19,314	21,825	2,511	– 1,42
Fluoranthène-3 . . .	22,500	25,014	2,514	– 2,25

III. *Conclusion.* Les données des tableaux I et IV montrent que dans le cas des dérivés non alternants, l'accord entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux peut dépendre fortement des paramètres choisis pour la description du complexe intermédiaire des réactions envisagées. En effet, si l'on considère toutes les intégrales d'échange, d'une part, et coulombiennes, d'autre part, comme égales, le calcul des énergies des cations fluoranthénylméthyles (tableau I) conduit à la séquence de réactivités suivante pour la solvolysé des chlorométhylfluoranthènes: $7 \approx 3 > 8 > 2 > 1$.

Par contre, si l'on admet pour l'intégrale coulombienne du carbone subissant la substitution la valeur $E_0^C = E_0 + \beta$ (tableau IV), on arrive à la séquence: $3 > 7 > 8 > 1 > 2$.

L'examen des tableaux III et V fait apparaître que le calcul des barrières de potentiel par la méthode des orbitales moléculaires, sous sa forme la plus simple, ne permet pas de proposer une interprétation satisfaisante de la réactivité des dérivés du fluoranthène. En effet, les relations mises en évidence dans le cas des dérivés alternants⁵⁾⁶⁾ ne se vérifient plus. Diverses possibilités d'interprétation de cette anomalie ont déjà été suggérées⁷⁾.

Nous remercions M. V. BELEVITCH, Directeur du COMITÉ D'ÉTUDE ET D'EXPLOITATION DES CALCULATEURS ELECTRONIQUES (C. E. C. E.), de l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la résolution des équations séculaires.

Nous exprimons également toute notre reconnaissance à l'INSTITUT POUR L'ENCOURAGEMENT DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE DANS L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE (I. R. S. I. A.) pour son appui moral et financier.

SUMMARY

The potential barriers of some nucleophilic substitutions have been estimated by simple LCAO-MO treatment.

The results are discussed in the preceding paper of this series⁷⁾.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,
Service de Chimie Organique

⁶⁾ M. J. S. DEWAR & R. J. SAMPSON, J. chem. Soc. 1956, 2789.

⁷⁾ G. GEUSKENS, G. KLOPMAN, J. NASIELSKI & R. H. MARTIN, Helv. 43, 1927 (1960).