

LE CARACTÈRE AROMATIQUE DES HYDROCARBURES

Jean Pierre Gastmans, Denise F. Gastmans, Robert A.M. de Groot
Faculdade de Filosofia de Araraquara - C.P. 174 - Araraquara(SP) - Brésil

(Received in France 12 July 1974; received in UK for publication 25 July 1974)

Ces dernières années, l'idée d'aromaticité a fait l'objet de nombreuses recherches (1,2,3). Ce regain d'intérêt provient certainement de l'aromaticité "au sens chimique" développée par Dewar(4). Les résultats obtenus par ces différentes théories ne résistent cependant pas à une analyse quantitative. Par exemple, Dewar prévoit un caractère aromatique très faible pour l'azulène (la théorie NDDO le prévoit plus faible encore)(5). La théorie du HEPE, par laquelle l'aromaticité de l'azulène est correctement prévue, prévoit une instabilité considérable pour le diméthylène cyclobutène, bien que ce composé soit isolable. La cause de ces erreurs est, à notre sens parfaitement claire. Si nous définissons l'aromaticité comme étant la facilité avec laquelle un composé réagit par substitution et non par addition, toute théorie qui ne s'intéresse pas aux produits de réaction ne peut être qu'incorrecte; car c'est justement la stabilité relative entre les produits d'addition et les produits de substitution qui peut nous indiquer la réaction la plus probable. Cinétiquement, nous avons :



si bien que la stabilité de l'hydrocarbure, à elle seule, ne peut prévoir le caractère aromatique d'un composé.

Pour la même raison, on ne peut prévoir la stabilité chimique d'un hydrocarbure en se basant exclusivement sur sa stabilité théorique. Il faut tenir compte de sa stabilité relative vis-à-vis de ses éventuels produits de polymérisation. Cinétiquement, nous avons :

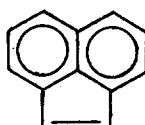


Nous avons essayé d'appliquer ces idées à quelques hydrocarbures en nous servant de la théorie HMO. Bien que celle-ci soit imparfaite, l'idée

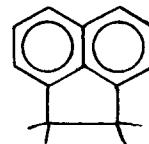
d'aromaticité en Chimie est suffisamment grossière pour prétendre être reproduite d'une manière acceptable par HMO.

Nous avons donc calculé la différence d'énergie existant entre un composé et son dimère, pour prévoir sa stabilité chimique et la différence entre un composé et son produit d'addition 1-2 et 1-4 pour prévoir son caractère aromatique. Nous avons également corrigé ces différences énergétiques en fonction des décompressions des liaisons sigma. Par l'équation de Morse, ces décompressions sont de l'ordre de 8 Kcal/mole. En attribuant à l'intégrale de résonnance la valeur de 20 Kcal/mole, l'énergie de décompression serait $0,4 \beta$.

Par exemple :

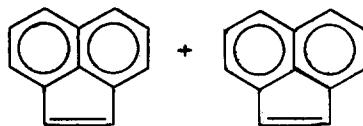


$$E = 16,619 \beta$$

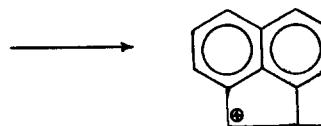


$$E = 13,6828 \beta$$

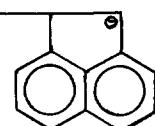
$$\Delta E = (16,619 - 13,6828 - 3 \times 0,4) \beta = 1,7362 \beta$$



$$E = 33,238 \beta$$



$$E = 28,9908 \beta$$



$$\Delta E = (33,238 - 28,9908 - 4 \times 0,4) \beta = 2,6472 \beta$$

L'avantage, en HMO, est qu'il n'est pas nécessaire de distinguer entre polymérisation ionique et radicalaire. Dans l'exemple précédent, l'énergie du diradical correspondant serait identique.

Au sujet des résultats obtenus, rassemblés dans le tableau I, nous pouvons faire les commentaires suivant.

Addition 1-2

Le phénantrène réagit difficilement par addition aux positions 9 et 10. On peut donc le choisir comme élément limite ($\Delta E = 1,86 \beta$). En comparant les variations énergétiques, on peut voir que les composés 2,3,11,14 et

TABLEAU I

hydrocarbure	ΔE addition	position	ΔE polym.	position	REPE
1. benzène	2,33	(1-2)	-	-	0,065
	2,40	(1-4)	-	-	
2. naphtalène	2,06	(1-2)	-	-	0,055
	2,08	(1-4)	-	-	
3. anthracène	2,00	(1-2)	-	-	0,047
	2,03	(1-4)	-	-	
	1,71	(9-10)	-	-	
4. phénantrène	1,86	(9-10)	-	-	0,055
	2,16	(1-4)	-	-	
5. naphtacène	1,97	(1-2)	-	-	0,042
	1,65	(5-12)	-	-	
6. styrène	1,62	(1-2)	2,60	(1-1')	0,046
	2,33	(1-4)	-	-	
7. diméthylène cyclobutène	1,54	(1-2)	2,42	(1-1')	-0,028
	2,41	(1-6)	-	-	
8. heptafulvène	1,81	(1-2)	2,10	(1-1')	-0,002
9. fulvène	1,79	(1-2)	2,42	(1-1')	-0,002
10. fulvalène	-	-	1,75	(1-1')	-0,033
11. azulène	2,17	(1-2)	2,88	(4-4')	0,023
12. acenaphtylène	1,74	(1-2)	2,65	(1-1')	0,039
13. pléiadiène	1,86	(1-4)	2,43	(1-1')	0,033
14. acepleiadiylène	1,91	(1-2)	2,78	(4-4')	0,035
15. pentalène	-	-	2,32	(2-2')	-0,018
16. heptalène	-	-	2,25	(2-2')	-0,004
17. calicène	2,19	(1-2)	2,53	(7-8')	0,043
	2,38	(1-4)	-	-	

17 ne vont pas réagir suivant ce type d'addition; ce qui est correct dans tous les cas. Si nous avions appliqué le même raisonnement au REPE, tous les composés étudiés devraient réagir par addition, le benzène excepté.

Addition 1-4

En prenant le pentaphène comme élément limite ($\Delta E = 1,85 \beta$), on peut voir que seuls les composés 3 et 5 vont réagir suivant ce type de réaction; le pléiadiène étant pratiquement à la limite. Ces conclusions sont

de fait correctes, l'acépléiadiylène ne réagit pas avec l'anhydride maléique et le pléiadiène ne réagit que très difficilement (10 h. de réaction). En se servant du REPE (0,047) pratiquement tous les composés auraient dû réagir.

Stabilité

En se basant sur les données expérimentales du fulvène et du styrène, on peut définir les limites de stabilités comme suit :

- si ΔE est inférieur à $2,4 \beta$, le composé est probablement instable à température ordinaire.
- si ΔE est compris entre $2,4$ et $2,6 \beta$, il est susceptible de polymérisation thermique.
- si ΔE est supérieur à $2,6 \beta$, le composé est stable.

On peut relever le cas du diméthylène cyclobutène qui est stable à température ordinaire, la prévision du REPE étant donc incorrecte. La différence de stabilité entre le fulvène et l'heptafulvène est également bien reproduite. Si le premier est raisonnablement stable, le second polymérisé à la concentration de 0,001 M. Cette différence n'est pas reproduite par le REPE. De même, la stabilité prévue par le REPE pour le calicène, semble exagérée. Cet hydrocarbure n'est pas connu, bien que certains de ses dérivés aient été préparés et soient aromatiques. Notre prévision de stabilité intermédiaire semble plus réelle.

Conclusions : Il nous semble que le REPE ne peut prévoir quantitativement le caractère aromatique d'un composé. Les valeurs obtenues par le calcul des différences énergétiques paraît plus apte à reproduire les différences réactionnelles plus subtiles. Nous prétendons prochainement présenter des données plus complètes à ce sujet.

Bibliographie

- (1) A. Dasgupta et N.K. Dagupta; *Tetrahedron* 28, 3587 (1972)
- (2) B.A. Hess et L.J. Schaad; *J. Am. Chem. Soc.* 93, 305,2413 (1971) ; *J. Org. Chem.* 36, 3418 (1971) ; *Tetrahedron Letters* 17 (1971)
- (3) M. Milun, Z. Sabatka et N. Trinogistic; *J. Org. Chem.* 37, 789 (1972)
- (4) M.J.S. Dewar et C. de Lhano; *J. Am. Chem. Soc.* 91, 789 (1969)
- (5) N.C. Baird; *J. Chem. Educ.* 48, 509 (1971)