

ETUDE PAR ESCA DE LA REPARTITION DES CHARGES DANS LES YLURES DE PYRIDINIUM

J. P. CATTEAU* et A. LABLACHE-COMBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique Université des Sciences et Techniques de Lille, BP36, 59650-Villeneuve d'Ascq, France

J. GRIMBLLOT

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces Equipe de Recherche Associée au CNRS, Université des Sciences et Techniques de Lille B.P. 36, 59650-Villeneuve d'Ascq, France

et

M. NASTASI et J. STREITH

Laboratoire de Photochimie Associé au CNRS, Ecole Supérieure de Chimie, 68093-Mulhouse Cedex, France

(Received in France 8 January 1975; Received in the UK for publication 23 June 1975)

Résumé—La répartition des densités de charge dans les ylures de pyridinium de type A ou B a été étudiée par ESCA. Les énergies de liaison des électrons 1s des différents atomes d'azote de ces composés permettent de montrer que la charge négative écrite sur l'azote reste localisée dans les ylures de type A. Au contraire, dans les ylures de type B, la charge négative écrite sur le carbone est délocalisée sur les substituants électronégatifs. Ces observations nous conduisent à envisager un nouveau mécanisme rendant compte de la réactivité des ylures de type B. Ces derniers réagiraient soit par un mécanisme de cycladdition-1,2, soit sous forme de dipole-1,5. Ces hypothèses permettent d'interpréter la formation de produits jusqu'ici difficiles à expliquer.

Abstract—The charge density distribution in pyridinium type A and B ylides has been studied by ESCA. From the binding energies of the 1s electrons of their nitrogen atoms it can be concluded that the negative charge remains on the nitrogen atom of type A compounds, but that the negative charge usually assigned to the carbon atom on type B ylides is delocalised in electronegative substituents. From this fact, we propose a new mechanism to explain the reactivity of type B ylides, which react either by a 1,2-cycloaddition mechanism or as 1,5-dipoles. The reactions of the type B ylides can be interpreted better on this basis.

Les ylures de pyridinium de type A sont décrits dans la littérature comme des dipôles 1-3¹ qui conduisent dans leur état fondamental à des réactions d'addition 1-3 dipolaire avec des dérivés éthyléniques² ou acétyléniques.¹ Les ylures de pyridinium de type B sont également considérés comme des dipôles 1,3 et réagissent de façon similaire. Quand R ou R' = CO₂Et, les réactions sont classiques et conduisent à des dérivés aromatiques bicycliques.³ Quand R=R'=CN, il peut y avoir, à partir de l'adduct intermédiaire, une élimination-1,4⁴ ou un agrandissement de cycle.⁵

Récemment, Seno *et al.*⁶ ont utilisé l'ESCA pour étudier la nature de la liaison carbone-phosphore dans les ylures correspondants. Afin d'apporter une explication à la réactivité des ylures de pyridinium de type A ou B, nous avons tenté à l'aide de l'ESCA de déterminer la répartition des charges dans ces composés.

RESULTATS

Les énergies de liaison des électrons 1s du carbone et de l'azote obtenues pour les onze échantillons étudiés sont rassemblés dans le Tableau 1. En ce qui concerne le carbone, les spectres sont complexes et ne peuvent être déconvolués: le nombre d'atomes de carbone différents étant trop important dans un même échantillon. Cependant on peut remarquer que dans les composés où il

existe une ou plusieurs fonctions ester, il apparaît nettement deux pics (Fig. 1a) qui sont encore complexes (largeur de raie d'environ 2.5 eV). Les maxima correspondant à la plus grande énergie de liaison sont tous situés entre 288 et 288.7 eV, ce qui correspond à l'énergie de liaison 1s pour le carbone sp₂ de la fonction ester (288.4 eV) pour le carbone correspondant dans l'acétate d'éthyle⁷. Au contraire, les composés ne renfermant pas de fonction ester présentent un spectre du carbone avec un seul maximum d'énergie. Le pic est néanmoins complexe et présente une traînée vers les basses énergies cinétiques (Fig. 1b).

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux spectres de l'azote 1s dont l'interprétation ne nécessite pas de déconvolution.

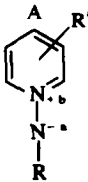
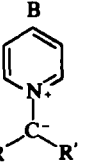
Ylures de type A. Ils présentent tous deux pics bien distincts pour l'azote 1s, dont les énergies se situent autour de 396.4 eV pour l'azote a et 400 eV pour l'azote b. La largeur moyenne de ces pics est de 1.4 eV. On peut tout de suite remarquer que la nature des substituants R et R' n'entraîne pas de différences significatives dans les valeurs des énergies de liaison des électrons 1s des azotes a ou b.

Afin de déterminer la charge sur ces deux atomes d'azote, nous avons utilisé la relation⁸ $\Delta E_A = k' q_A$ où ΔE_A est le glissement chimique pour l'atome A et q_A la charge de cet atome, k' représente une constante déterminée expérimentalement.[†]

Sur la Fig. 2, nous avons porté directement, pour différents composés, les énergies de liaison de l'azote 1s

[†]Voir à la fin du texte la note ajoutée à la suite d'une remarque du rapporteur.

Tableau 1. Énergies de liaison C_{1s} et N_{1s}, exprimées en eV

					N _{1s}		
Type	Composé	R	R'	C _{1s}	Na	Nb	N(CN)
	1	Co-Ph		284.8	396.4	400	
	2	CO ₂ Et		285	288.3	396.5	400
	3	CO ₂ Et	CH ₃ (3)	285.9	288.8	396.4	400.1
	4	CO ₂ Et	CH ₃ (4)	285.3	288.1	396.4	399.8
	5	CO ₂ Et	CO ₂ Et(3)	285.5	288.7	396.4	400.1
	6	CO ₂ iPr		285	288.3	396.4	399.9
	7	SO ₂ Ph		284.9	396.5	400	
	8	SO ₂ -C ₆ H ₄ -p-CH ₃		285.1	396.6	400.1	
	9	CN	CN	285.5		400.3	396.2
	10	CN	CO ₂ Et	285.4	288	400.2	396.3
	11	CO ₂ Et	CO ₂ Et	285.7	288.1	400.2	

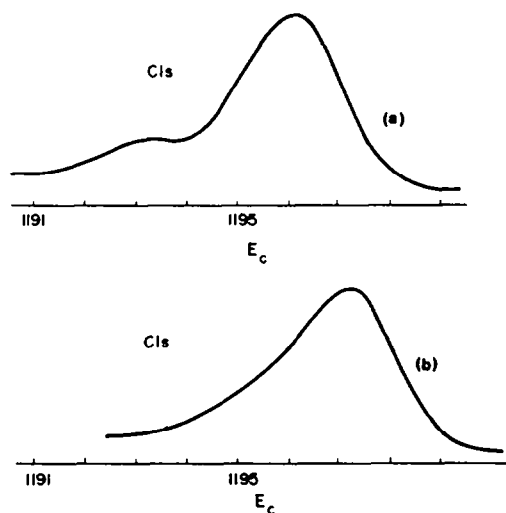


Fig. 1. Spectres ESCA des électrons 1s du carbone pour deux ylures de type A, (a) composé 3 contenant une fonction ester, (b) composé 1 contenant une fonction carbonyle.

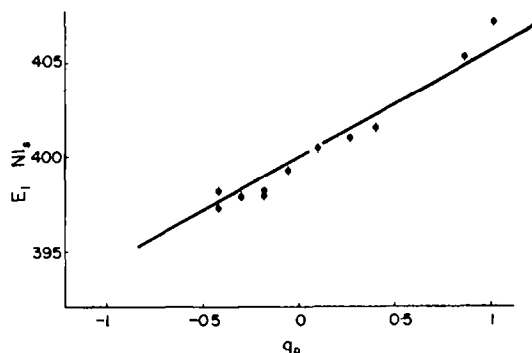


Fig. 2. Énergie de liaison des électrons 1s de l'azote en fonction de leur charge q_p . Chaque point correspond à un composé azoté dont l'énergie a été relevée dans la référence 7.

en fonction de la charge q_p . Cette dernière est calculée selon la méthode de Pauling en utilisant la relation entre la différence d'électronégativité et le caractère ionique partiel de la liaison.⁹ Les énergies de liaison des différents composés azotés utilisés sont citées dans la référence.⁷ De la courbe ainsi obtenue nous avons déduit les charges q_p pour les deux azotes des ylures de type A. Nous trouvons une valeur moyenne de -0.60 pour l'azote a et une valeur moyenne de $+0.10$ pour l'azote b. Si l'on envisage alors les principales formes mésomères rendant compte de la structure des ylures de type A, il faut essentiellement considérer les modèles 1a à 6a qui sont les seuls faisant intervenir des modifications sur les azotes ou leurs premiers voisins.

Dans le Tableau 2, nous avons rassemblé les valeurs de q_p calculées pour les différentes formes mésomères 1a à 6a. D'après ces résultats, c'est la forme mésomère 2a qui présente les valeurs théoriques les plus proches des valeurs expérimentales. Le poids relatif de cette forme doit donc être prépondérant, ce fait est en accord avec la réactivité sous forme de dipole-1,3.

Le spectre de photoelectron du carbone 1s n'est pas en contradiction avec cette observation. En effet, si l'on envisage les composés ne possédant pas de fonction ester, le pic complexe du carbone présente un maximum vers 285 eV avec une traînée vers 287 eV. L'énergie du carbone 1s dans le graphite étant de 284.3 eV, on peut donc envisager au maximum un glissement positif de 2 à 3 eV, ce qui correspond d'après Dereppe *et al.*⁷ à une charge d'environ $+0.3$. Si l'on calcule les charges théoriques q_p pour les carbones 2 du noyau pyridinique dans la forme mésomère 2a et 4 dans la forme mésomère 5a, on trouve respectivement $+0.87$ et $+0.84$. Cette charge sera répartie de façon sensiblement équivalente entre les trois positions 2, 4 et 6 du noyau pyridinique ce qui correspond à une charge moyenne de l'ordre de $+0.3$ en accord avec les valeurs expérimentales.

Ylures de type B. Les composés 9 et 10 présentent à nouveau deux pics distincts pour l'azote 1s sensiblement aux mêmes valeurs que précédemment. Les pics situés à 396.2 et 396.3 eV correspondent aux azotes des groupements nitriles, les autres situés entre 400.2 et 400.3 eV

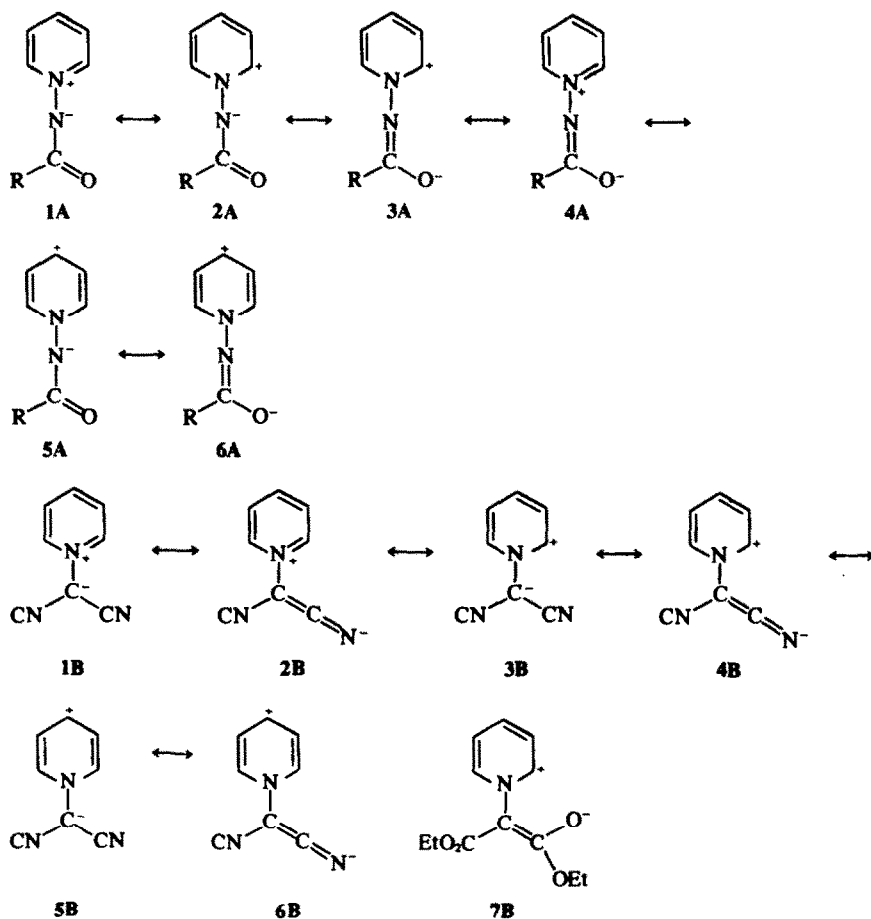


Tableau 2. Charges q_p (calculées selon la méthode de Pauling) sur les atomes d'azote pour les principales formes mésomères des ylures de type A

Forme Mesomere	q_p	
	N _a	N _b
1a	-0.92	+0.46
2a	-0.99	-0.09
3a	-0.12	-0.07
4a	-0.10	+0.53
5a	-0.99	-0.14
6a	-0.12	-0.12
Valeur expérimentale	-0.60	+0.10

Tableau 3. Charges q_p (calculées selon la méthode de Pauling) sur les atomes d'azote pour les différentes formes mésomères du composé 9

Forme mesomere	q_p		
	N(C=N)	N(C=N ⁻)	N _b
1b	-0.18		+0.29
2b	-0.18	-1.02	+0.40
3b	-0.18		-0.22
4b	-0.18	-1.02	-0.13
5b	-0.18		-0.27
6b	-0.18	-1.02	-0.18
Valeur expérimentale		-0.65	+0.15

correspondent à l'azote du noyau pyridinique. Si l'on se reporte à la courbe représentée sur la Fig. 2, on peut déduire les charges q_p pour les différents atomes d'azote. Cela donne une charge moyenne de -0.65 pour l'azote des groupements nitriles et de +0.15 pour l'azote du noyau pyridinique.

Nous avons alors envisagé les principales formes mésomères pour le composé 9 et calculé les charges q_p correspondant aux différents atomes d'azote (Tableau 3). On peut remarquer qu'il n'est possible d'obtenir une charge négative importante sur l'azote qu'en envisageant les formes mésomères 2b, 4b et 6b. Dans ce cas la charge moyenne pour les deux azotes des groupements nitriles

sera -0.60. Pour l'azote du noyau pyridinique la valeur expérimentale de +0.15 pourra résulter d'une contribution des 3 formes mésomères 2b, 4b et 6b. Deux remarques importantes peuvent s'effectuer à ce stade de nos observations (a) tout d'abord la charge négative traditionnellement écrite sur le carbone est délocalisée sur les azotes des groupements nitriles, (b) d'autre part, lorsqu'on remplace un groupement nitrile par un groupement carbéthoxy, l'énergie des électrons 1s de l'azote du groupement nitrile restant demeure sensiblement constante. On peut en déduire que l'électronégativité du groupe carbéthoxy doit être voisine de celle du groupement nitrile. Cette remarque est en accord avec les

travaux de Surpateanu *et al.*¹⁰ Ces auteurs trouvent en effet une électronégativité de 2.93 pour le groupement carbéthoxy et de 3.14 pour le groupement nitrile.

Une dernière remarque importante permet encore de confirmer la délocalisation de la charge négative traditionnellement écrite sur le carbone. Le spectre de photoélectrons du carbone 1s ne montre pas d'électrons ayant une énergie de liaison inférieure à 285.4 eV. Tout atome de carbone possédant une charge négative même partielle devrait avoir un pic d'énergie inférieure ou égale à 284.3 eV valeur trouvée pour le graphite. Il semble donc que, dans les ylures de type B, aucun atome de carbone ne possède une charge négative partielle importante.

DISCUSSION

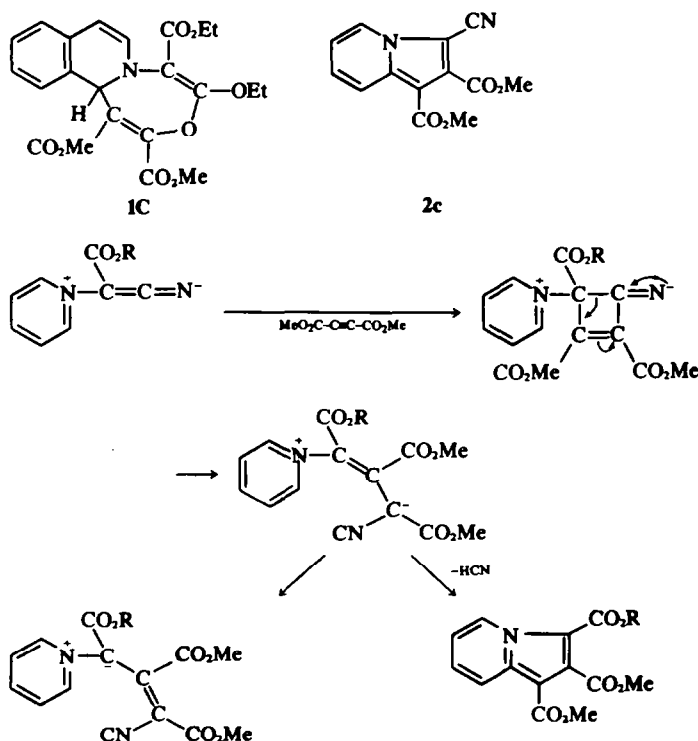
Ces diverses observations réalisées sur les ylures de type A ou B nous ont conduit à réexaminer le problème de la réactivité de ces composés.

En ce qui concerne les ylures de type A, les résultats trouvés par la technique ESCA confirment le caractère de dipole-1,3 de ces composés. La charge négative portée par l'azote a reste très localisée et ne paraît pas dépendre de façon importante de la nature du substituant R porté par cet azote. La charge positive écrite habituellement sur l'azote b est au contraire délocalisée sur le noyau pyridinium et sa densité est importante sur les positions 2 et 6. Cette observation est donc parfaitement en accord avec le caractère de dipole-1,3 des ylures de type A.

Pour les ylures de type B, les résultats obtenus par ESCA semblent en contradiction avec le caractère de dipole-1,3 généralement admis pour ces composés. Nous pensons que la forme mésomère 4b est la plus adaptée pour rendre compte de la réactivité de ces ylures. Dans le cas d'ylures substitués par des groupements carbéthoxy, il s'agirait alors de la forme 7b. Dans ces deux cas, les réactions se feraient soit sous forme de dipole-1,5, soit par addition-1,2 sur la double liaison carbone-carbone comprenant le carbone ylurique. Ces deux hypothèses permet-

tent de rendre compte de nombreux faits expérimentaux difficilement expliqués jusqu'ici (a) l'hypothèse de la réactivité sous forme de dipole-1,5 permet d'expliquer l'obtention de produits tels que 1c à partir des ylures d'isoquinoléinium;¹¹ (b) l'hypothèse de l'addition-1,2 sur la double liaison carbone-carbone permet d'interpréter à la fois la formation des produits de cycladdition et des ylures à chaîne ouverte, selon un mécanisme général tel que celui représenté sur le Schéma 1. Dans le cas particulier de l'ylure substitué par un groupement nitrile et un groupement carbéthoxy, ce mécanisme explique facilement la formation du produit 2c²⁰ par addition sur la double liaison carbone-carbone du groupement $C=C(OR)O^-$. La cyclisation s'effectue alors par élimination de formiate d'éthyle. La polarité du solvant semble jouer un rôle important sur le type de produit obtenu. En solvant peu polaire serait favorisée la formation d'indolizines (produits de cycladdition), alors qu'en solvant très polaire on obtiendrait plutôt les ylures à chaîne ouverte. Les résultats tirés de la littérature¹² montrent en effet que pour l'ylure mixte (substituants nitrile et carbéthoxy) les produits diffèrent en fonction de la polarité du solvant. Dans le benzène on obtient une indolizine par réaction sur le substituant nitrile; dans la diméthyl formamide on obtient deux indolizines par réaction soit sur le substituant nitrile, soit sur le substituant carbéthoxy; enfin, dans l'acétonitrile on obtient une ylure à chaîne ouverte par réaction sur le substituant carbéthoxy. Aucun des produits formés ne contredit le mécanisme d'addition-1,2.

En conclusion, si le mécanisme d'addition dipolaire-1,3 rend bien compte de la répartition des densités de charge dans les ylures de type A, celui-ci semble beaucoup moins adapté aux ylures de type B. Il nous semble que, dans les cas envisagés, une addition-1,2 explique mieux la nature des produits formés. Il faut cependant remarquer que nous n'avons étudié que des ylures disubstitués dont les substituants sont fortement électronégatifs. Il serait



hasardeux de généraliser trop rapidement ce mécanisme avant d'avoir effectué une étude analogue sur des ylures monosubstitués. Il se peut en effet que pour ces derniers une partie de la charge négative reste localisée sur le carbone. Dans ce cas, un mécanisme par addition dipolaire-1,3 resterait parfaitement justifié.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre AEI ES 200 B en utilisant la radiation A1K. Les échantillons solides sont déposés sur des grilles de cuivre refroidies à 120°K, ceci afin d'éviter toute évolution importante des produits sous l'effet du rayonnement X. Les spectres sont enregistrés environ 1 min après la mise en marche des rayons X avec une vitesse de balayage de 0.02 eV par sec. Les énergies de liaison ont été déterminées pour l'azote 1s par référence au nitrate de sodium 407.2 eV¹³ pour le carbone 1s par référence au carbone de contamination 285 eV¹⁴ enregistré sur une face de la sonde ne portant pas d'échantillon. Une correction de 0.3 eV est appliquée au carbone 1s afin de tenir compte des effets de charge sur les échantillons non conducteurs. La valeur de cette correction a été déterminée par comparaison des énergies de liaisons des électrons 1s du carbone de contamination enregistré sur la sonde et sur l'échantillon de nitrate de sodium.

Les ylures de type A ont été préparés par streith et Nastasi, le composé 1 selon la méthode de Okamoto¹⁵ le composé 2 selon la méthode de Hafner,¹⁶ les autres selon la méthode de Curtius.¹⁷

Les ylures de type B ont été préparés par Leonte et Zugravescu. La synthèse du composé 9 a été faite selon la méthode de Linn,¹⁸ celle des composés 10 et 11 selon la méthode de Kröhnke.^{19,20}

Note ajoutée à la suite d'une remarque du rapporteur

Cette relation nous est apparue comme donnant de bons résultats par rapport à la relation développée préconisée par Siegbahn⁸ $\Delta E_A = kq_A + V + I$. Nous avons tenté d'utiliser cette dernière en calculant la répartition des charges dans l'ylure 9, la géométrie de celui-ci étant connue.²¹ Les résultats du calcul CNDO font apparaître une charge de -0.500 sur les azotes des groupements nitriles, une charge de +0.467 sur l'azote du noyau pyridinium et une charge de +0.057 sur le carbone ylurique. Ces résultats sont en bon accord avec une forme mésomère telle que 2b. Cependant, le calcul de la différence d'énergie entre les deux types d'azote de l'ylure 9 par la relation citée ci-dessus donne une valeur de 15 eV beaucoup trop éloignée de la valeur expérimentale 4.1 eV. Nous avons utilisé pour effectuer ce calcul les valeurs suivantes: $k = 21.5$, $I = -1.7$.²² Une première interprétation de ce résultat comparé aux données

relevées dans la littérature pour de nombreux composés azotés montre que c'est vraisemblablement la charge portée par l'azote du noyau pyridinium qui est surévaluée par le calcul CNDO. Nous tenterons par la suite de revenir sur ce problème avec des explications plus approfondies.

Remerciements—Nous tenons particulièrement à remercier le Docteur Leonte et le Professeur Zugravescu de l'Université de IASI (Roumanie) pour avoir effectué la synthèse des ylures de type B, ainsi que le Docteur G. Surpateanu pour les nombreuses discussions que nous avons eues avec lui.

REFERENCES

- ¹R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* 357 (1961).
- ²R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963).
- ³V. Bockelheide et K. Fahrenholts, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 458 (1961).
- ⁴W. J. Linn, O. W. Webster et R. E. Benson, *Ibid.* 87, 3651 (1965).
- ⁵V. Bockelheide et N. A. Fedoruk, *Ibid.* 90, 3830 (1968).
- ⁶M. Seno, S. Tsuchiya et T. Ashara, *Chem. Letters* 405 (1974).
- ⁷J. M. Dereppe, R. Touillaux, A. Schanck et M. Van Meerssbe, *Ind. Chim. Belg.* 38, 247 (1973).
- ⁸K. Siegbahn, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. Q. Werme, R. Manne et Y. Baer, *ESCA applied to Free Molecules*, p. 108 North Holland, Amsterdam (1969).
- ⁹L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ème} Edition, Wiley, New York (1960).
- ¹⁰G. Surpateanu, D. Dorohoi et I. Zugravescu, *An. St. Univ. Iasi*, en cours de publication.
- ¹¹I. Zugravescu, E. Rucinski et G. Surpateanu, *Ibid.* 16, 41 (1970).
- ¹²I. Zugravescu et M. Petrovanu, *Chimia N-ilielor Editura Academiei Republica Socialiste Romania Bucuresti*, 1971 p. 184.
- ¹³J. J. Jack et D. M. Hercules, *Analyt. Chem.* 43, 729 (1971).
- ¹⁴B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling et K. Siegbahn, *Molecular by means of ESCA*, Vol. II, p. 9 Uppsala Univ. Institute of Physics (1970).
- ¹⁵T. Okamoto, M. Hirobe, C. Mizushima et A. Ozawa, *Yakugaku Zasshi* 83, 309 (1963).
- ¹⁶K. Hafner, D. Zinser et K. L. Moritz, *Tetrahedron Letters* 1733 (1964).
- ¹⁷T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* 125, 303 (1940).
- ¹⁸W. J. Linn, O. W. Webster et R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2032 (1963).
- ¹⁹F. Kröhnke, *Ber.* 72, 83 (1939).
- ²⁰F. Kröhnke, *Ibid.* 70, 543 (1937).
- ²¹C. Bugg, R. Desiderato et R. L. Sass, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3157 (1964).
- ²²M. E. Schwartz, J. D. Switalski et R. E. Stronski, *Photoelectron Spectroscopy*, p. 616 North Holland, Amsterdam (1972).