

angegriffen, wobei sich jedoch der gebildete Schwefelwasserstoff sofort an die Senfölgroupe des noch unveränderten Raphanins anlagert. Der zweite Vorgang führt zur Bildung eines Krystallinen Dithiocarbaminsäure-Derivates, dessen Konstitution durch seine Umsetzungsprodukte gestützt werden konnte. Dieser bewiesene Reaktionsmechanismus dient zugleich als Beweis für die Richtigkeit der Annahmen, die in Bezug auf den Mechanismus der alkalischen Umsetzung der Senföle bisher gemacht worden sind.

Schrifttum:

1. G. Ivanovics, S. Horváth: Nature 160. (1947) 273.
2. S. Koczka, G. Ivanovics: Acta Chem. Physica Univ. Szeged, 2. (1949) 205.
- 2a. H. Schmid, P. Karrer: Helv. Chem. Acta 31. (1948) 1017.
3. E. Bamberger: Beilstein 4. 212. (B. 14. 2642.)
Rundquist: Beilstein 12. 394. Ar. 236. 472.
- 4a. H. Meyer: Organisch-Chemischen Methodik 1095. (1922).
4. H. Meyer: Organisch-Chemischen Methodik 1095. (1922).
J. H. Hildebrand: J. Amer. Chem. Soc. 29. (1907). 447.
5. W. E. Kemp: Chem. Zblatt 1083. 1940. I. Analyst 64. (1944) 648.
6. J. v. Braun: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 35. 817. und J. v. Braun: Ber. Deutsch Chem. Ges. 36. 2259.
7. R. Anschütz: Chem. Z. blatt 1234. 1910. I. A. 371. (1909) 216.
Beilstein 12. 386.

Etude sur le rôle des substituants et des heteroatomes dans le noyau benzénique

Par C. SÁNDORFY

Introduction.

Nous allons traiter dans cette étude le problème de l'action qu'exercent les substituants et les hétéroatomes sur le noyau benzénique à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires (1). C'est cette méthode qui semble actuellement la plus propre à évaluer les diagrammes moléculaires des corps hétéroatomiques.

La méthode des orbitales moléculaires qui, dans l'approximation usuelle, consiste à construire les fonctions d'onde moléculaire à partir des fonctions d'onde atomiques, conserve l'individualité des atomes qui forment la molécule, contrairement à la méthode de la mésomérie où l'emploi des formules mésomères, c'est-à-dire des systèmes de couplages électroniques pour toute une molécule, rend très difficile l'introduction des paramètres caractérisant les divers atomes.

Ce sont PAULING et WHELAND (2) qui, les premiers, ont appliqué la méthode des orbitales moléculaires à l'étude des substituants extracycliques et intracycliques du noyau benzénique. Ils ont montré, dans le cas des corps du type aniline, furan, benzaldéhyde, nitrobenzène et pyridine, que les charges électroniques aux différents

atomes d'une molécule variaient selon les paramètres assignés aux hétéroatomes.

Bien que le manque de critères rigoureux ait rendu impossible un choix définitif des ces paramètres, les calculs de PAULING et de WHELAND ont pu interpréter les effets orientateurs des substituants dans le cas d'une deuxième substitution au noyau.

Tout récemment, COULSON et LONGUET-HIGGINS ont étudié ce problème sous un jour plus rigoureux (3).

Nous appellerons corps du type „aniline“ les composés où le noyau benzénique se trouve substitué par un seul substituant extra-

-3	-2	-1	0	1	2	3
-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2	0,3

Tableau I.

* α est le paramètre assigné aux carbones qui sont directement liés au substituant.
Ou égale α à zéro autres carbones.

cyclique disposant de deux électrons π par lesquels il peut contribuer à l'édifice moléculaire des électrons mobiles, dont six sont fournis par le noyau benzénique. Ce sont l'aniline, le phénol, le fluoro-, chloro-, bromo- et iodobenzène, le thiophénol et les corps $C_6H_5PH_2$ et $C_6H_5AsH_2$ qui ressortent de cette catégorie.

Nous nous proposons dans cette étude de reprendre les travaux de PAULING et de WHELAND en ce qui concerne les corps du type „aniline“ et „pyridine“ afin de contribuer à l'interprétation de cer-

tains faits chimiques observés sur ces corps, et pour voir en même temps quels sont les changements qui se produisent dans les diagrammes moléculaires si l'on fait varier les paramètres caractérisant l'électronégativité des substituants (d) et leur interaction avec le noyau (β).

$$\alpha = \int \psi_r H \psi_r d\tau \text{ et } \beta = \int \psi_r H \psi_s d\tau$$

sont respectivement les intégrales coulombiennes et les intégrales de résonance, les ψ étant les fonctions d'ondes atomiques des atomes r et s .

Nous appellerons corps du type pyridine des corps dans lesquels comme dans la pyridine un carbone du noyau benzénique est remplacé par un hétéroatome qui fournit un électron π .

Les diagrammes des corps du type aniline.

Nous avons calculé les diagrammes (charges et ordres de liaisons) des corps généralement hypothétiques en posant successivement $\alpha = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ et $\beta = 4, 1, 1/2, 1/4, 1/16$. Les résultats sont recueillis dans le tableau I.*

D'après les définitions de COULSON (1), la charge de l'atome r

$$q_r = \sum_j n_j C_{rj}^2$$

et l'ordre de liaison

$$p_{rs} = \sum_j n_j C_{rj} C_{sj}$$

où les C_i sont les coefficients qui conviennent aux diverses orbitales atomiques dans la représentation linéaire des orbitales moléculaires. $n_j = 0, 1, 2$, d'après que l'orbitale en question contient 0, 1 ou 2 électrons et la sommation s'étend sur les orbitales r remplies d'électrons.

Séparation des effets inductifs et mésomères.

Les substituants influencent le noyau benzénique de deux façons différentes (2, 4, 5, 6). Par leurs électronégativités différentes de celle des atomes de carbone, ils provoquent un déplacement des électrons vers les atomes plus électronégatifs. C'est ce que nous appelons l'effet inductif. D'autre part, les électrons des substituants peuvent donner naissance à de nouvelles orbitales moléculaires et influencer les orbitales déjà existantes. Ils peuvent ainsi modifier la répartition des électrons. On appelle ce dernier effet l'effet mésomère.

Pour les corps du type aniline, on a admis que les deux effets agissaient en sens opposés et se contrebalançaient partiellement. Notre tableau permettra d'envisager la question sous un jour plus général.

Mais voyons d'abord s'il est possible d'isoler l'effet mésomère pur.

Imaginons un substituant ayant exactement le même électronégativité que le carbone, ayant en outre un rayon atomique égal

à celui du carbone, mais possédant tout de même deux électrons π qu'il peut offrir à la molécule. Dans ce cas-là, il ne saurait être question d'effet inductif, et les charges qui apparaissent en position ortho et para représenteront l'effet mésomère pur.

C'est le diagramme $\alpha = 0$, $\beta' = 1$ (β' est toujours le β entre le substituant et le carbone qui le porte.). Ainsi l'effet mésomère pur est mesuré par la charge 0,143 apportée en ortho et 0,142 en para.

Est-il possible de contrebalancer on de dépasser l'effet mésomère par l'introduction d'un substituant très électronégatif? Le tableau montre nettement que non (7).

Ce n'est pas une impossibilité de principe qui s'y oppose. C'est simplement le fait que parmi les 92 éléments, il n'y a pas d'élément dont l'électronégativité soit assez élevée et le rayon atomique assez court pour que la charge apportée en ortho ou en para soit nulle ou positive.

Quand le substituant est plus éloigné du noyau, même dans l'absence de l'effet inductif, l'effet mésomère diminue rapidement. (Diagrammes $\beta' = 1/2, 1/4, 1/16$ de la colonne $\alpha = 0$.) Un élément moins électronégatif suffirait alors pour neutraliser l'effet mésomère. L'examen détaillé montre cependant que les éléments ayant un long rayon atomique n'ont pas même cette électronégativité moins élevée, et par conséquent l'effet mésomère l'emporte toujours.

La superposition des effets inductif et mésomère.

Notre tableau permet des observations sur la façon selon laquelle les deux effets se superposent. La partie positive ($\alpha > 0$) du tableau confirme la conception d'après laquelle — chez les corps du type aniline — les deux effets agissent en sens inverse et tendent à s'équilibrer. Plus le substituant est rapproché du noyau, plus la résistance de la mésomérie est efficace contre la tentative du substituant de s'attirer des électrons. Pour $\beta' = 4, 1$ ou $1/2$, $\alpha = 3$ ne suffit pas pour ramener deux électrons au substituant. Cela suffit pour $\beta' = 1/4$ et même $\alpha = 1$ suffit pour $\beta' = 1/16$.

La partie négative ($\alpha < 0$) du tableau nous prépare quelques-uns à dire qu'ils devraient envoyer très aisément au noyau les deux électrons du substituant. La colonne pour $\alpha = -1$ accuse effectivement la collaboration entre les deux effets, la charge positive du substituant diminue quand la distance augmente parce que le substituant étant très éloigné, la mésomérie ne peut plus contribuer à la livraison des charges négatives pour le noyau.

Déjà la colonne $\alpha = -2$ (et encore mieux la colonne $\alpha = -3$) montrent un phénomène contraire. Tandis que pour $\alpha = -1$ les charges positives du substituant diminuent avec la diminution de β' (ce qui équivaut à l'augmentation de la distance), pour $\alpha = -2$ (ou $\alpha = -3$), elles augmentent rapidement avec la diminution de β' . Pour $\beta' = 1/16$, il y a pratiquement deux charges positives sur le substituant, autrement dit, tous ses électrons étaient arrachés par le noyau. Etant donné que dans cette partie du tableau, l'effet inductif tente d'envoyer des électrons du substituant au noyau, il faut admettre que de $\alpha = -1$, à $\alpha = -2$, l'effet mésomère change de sens, tourne à l'inverse.

Si une flèche \uparrow représente un effet qui tend à déplacer les électrons vers le substituant et une flèche \downarrow un effet qui envoie des électrons vers le noyau, on a :

	$\alpha < -1,06$	$-1,06 < \alpha < 0$	$\alpha < 0$
effet inductif	\downarrow	\downarrow	\downarrow
effet mésomère	\uparrow	\uparrow	\uparrow

La valeur-limite $\alpha = -1,06$ où l'inversion de la mésomérie à lieu, peut être trouvée si nous traçons les courbes qui représentent en fonction des α et pour des β' employés ici, la variation de la charge sur le substituant. Toutes les courbes passent à peu près par le point $\alpha = -1,06$. Les charges qui augmentent pour $\alpha > -1,06$ avec la diminution de β' (augmentation de la distance) diminuent pour $\alpha < -1,06$. La charge du substituant est alors à peu près égale à 0,90 et elle est indépendante de la distance (β').

Ces faits jettent un nouveau jour sur la nature de l'effet mésomère. Son trait essentiel n'est pas de contrebalancer l'effet inductif; il agit d'accord avec lui ou contre lui *pour empêcher de trop grands écarts dans l'équipartition des charges* dans la molécule. Il serait plus juste, comme l'a suggéré R. DAUDEL, d'appeler l'effet inductif, l'effet électrophile, et l'effet mésomère, l'effet délocalisateur. Au fur et à mesure qu'on éloigne le substituant du noyau, l'effet mésomère remplit sa fonction de plus en plus difficilement, et finalement l'effet disparaît totalement.

Dans la partie positive du tableau I. pour les éléments réellement existants, l'effet mésomère l'emporte toujours, mais pour un choix quelconque des paramètres α et β' et surtout pour la partie négative du tableau, c'est souvent le contraire qui se produit.

Il y a une remarque importante à ajouter à ces considérations.

On peut tirer du tableau I. que la charge (négative) sur le substituant ne dépasse jamais 2,00 et ne descend jamais au-dessous de zéro. COULSON et LONGUET-HIGGINS ont montré (1) que ce phénomène devait être général. Ceci implique l'on ne peut avoir une charge négative effective au substituant.

Cette circonstance limite d'une façon intéressante le champ d'action de l'effet inductif. Dans la ligne $\beta' = 1,16$ par exemple $\alpha = 1$ suffit pour atteindre la charge 2,00 au substituant. (à trois décimales près). Celle-ci reste 2,00 pour $\alpha = 2$ et 3. Toutefois, l'effet inductif augmente lentement la charge au carbone lié au substituant. A l'autre bout de la ligne, quand la charge au substituant a atteint zéro, la charge au carbone lié à lui commence à baisser à son tour.

Les diagrammes des corps du type pyridine.

Nous voilà arrivés maintenant à l'étude des corps du type pyridine. Ici, dans les noyaux benzéniques, un carbone est remplacé par un hétéroatome intracyclique ayant, comme les carbonés, un seul électron π .

Le tableau II. renferme les diagrammes des charges et des ordres de liaison pour $\alpha = -2, -1, 0, 1, 2$ et $\beta' = 2, 1, 1/4, 1/16$.

On s'aperçoit bientôt que ce tableau a beaucoup plus de régularité que le tableau I. Il y a de la symétrie par rapport à la colonne $\alpha = 0$, les ordres de liaison sont identiques pour $\alpha = 1$, ou -1 ,

-2	-1	$\frac{\alpha}{\beta'}$	0	1	2
-02	-01	$\frac{\alpha}{\beta'}$	0	01	02
		2 ↓			
		1			
		1/4			
		1/16			

Tableau II.

et pour $\alpha = 2$, ou -2 , et les charges différent de l'unité de la même quantité de signe opposé.

Dans le cas des substituants extracycliques, nous avons imaginé un corps hypothétique pour séparer l'effet mésomère pur de l'effet inductif. Pour les corps du type pyridine, il nous faudrait un hétéroatome ayant la même électronégativité et le même rayon atomique que le carbone et un électron. Or, cet hétéroatome est le carbone lui-même et notre corps „hypothétique“ est le benzène (Diagramme $\alpha = 0$, $\beta' = 1$). C'est bien l'effet mésomère pur qui réalise l'équipartition des électrons mobiles dans le benzène. Si on observe les autres diagrammes de la colonne $\alpha = 0$, on constate le fait curieux: les charges ne changent pas, seulement les ordres de liaison. Cela veut dire que dans l'intérieur d'un seul noyau, la variation de la distance de l'hétéroatome des carbones adjacents ne suffit pas pour modifier les valeurs des charges aux atomes; il est nécessaire pour cela de changer son électronégativité. La variation de la seule distance (β') ne provoque qu'une déformation du noyau traduite par les ordres de liaison. Même cette déformation a lieu d'une façon très symétrique, comme on le voit sur nos diagrammes; c'est seulement la longueur de la liaison médiane qui diffère de celle des autres.

La partie positive du tableau II. montre que la charge négative à l'hétéroatome augmente quand on augmente α ou quand on diminue β' . L'effet mésomère agit alors à l'encontre de l'effet in-

ductif d'autant plus que l'hétéroatome est approché des carbones avoisinants.

Dans la partie négative du tableau II. le substituant envoie des électrons au reste du noyau à cause de son effet inductif. Il en envoie d'autant plus que β' est petit, c'est-à-dire que l'effet mésomère devient inefficace. On voit alors que dans la partie négative du tableau, la mésomérie tend à ramener les électrons à l'hétéroatome. On peut schématiser les deux effets de la même façon que dans le cas des substituants extracycliques:

	$\alpha < 0$	$\alpha > 0$
Effet inductif	↓	↑
Effet mésomère	↑	↓

Ces faits confirment nos remarques faites sur la nature de ces effets à propos des substituants extracycliques.

La molécule étant plus symétrique, le renversement des deux effets a lieu à $\alpha = 0$ et on ne trouve pas le point critique pour l'effet mésomère autour de $\alpha = -1,06$ comme chez les substituants extérieurs.

Mais on constate une fois de plus que l'effet mésomère tend toujours à diminuer les écarts entre les charges des atomes de la molécule.

Ici aussi, l'effet inductif est limité par le fait que les charges doivent rester entre zéro et deux.

Résumé.

Les diagrammes moléculaires orbitaux de certains dérivés hypothétiques monosubstitués et monohétéroatomiques du benzène sont évalués. Ces diagrammes forment deux tableaux de diagrammes où l'électronégativité du substituant et sa distance du reste de la molécule varient. Les diagrammes contenus dans ces deux tableaux sont indépendants du choix des paramètres qui caractérisent les hétéroatomes réels et permettront la construction rapide des diagrammes des corps en question, même quand on se verra obligé de modifier les paramètres actuellement admis.

Les dits tableaux permettent la séparation de l'effet inductif et l'étude de la supposition de ces deux effets pour les diverses valeurs des électronégativités et des distances. On en tire de nouvelles connaissances concernant la nature de ces effets. On constate notamment que l'effet mésomère est de nature à empêcher que de trop grands écarts se produisent entre les atomes d'une même molécule.

References.

1. Voir par exemple: C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A. 191 (1947) 39.
2. L. Pauling et G. W. Wheland, J. Amer. Chem. Soc. 57. (1935) 2086.
3. C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A. 193. (1948) 447.
4. R. Daudel et M. Martin, Bull. Soc. Chem. France, 15. (1948) 559.
5. E. Hückel, Z. f. Physik, 70. (1931) 204; 72. (1931) 310.
6. C. K. Ingold, Chem. Rev. 15. (1934) 225.
7. C. Sándorfy, Bull. Soc. Chem. France. 16. (1949).