

ETUDE THEORIQUE DE QUELQUES SYSTEMES AROMATIQUES A 10 ELECTRONS π DERIVES DE L'AZA-3a-PENTALENE (*)

R. Faure et E.J. Vincent
 Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université de Provence, Traverse de la Barasse,
 13013 MARSEILLE, FRANCE

et J. Elguero
 Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences
 et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 MONTPELLIER CEDEX, FRANCE

(Received in France 30 May 1973; received in UK for publication 5 June 1973)

Dans le cadre d'un programme de recherches sur l'ensemble des hétérocycles azotés à 10 électrons π , dérivés de l'aza-3a-pentalène, nous avons appliqué les méthodes semi-empiriques PARISER-PARR-POPLE (1,2,3), CNDO/2 (4) et CNDO/S (5) à l'étude théorique des propriétés physico-chimiques (spectroscopie d'absorption ultra violette, potentiels d'ionisation et moments dipolaires) du méthyl-6 imidazo [1,2-b] pyrazole I et du s-triazole [4,3-b]-s triazole II

Les méthodes "tous électrons de valence" ont été utilisées dans la paramétrisation origina de leurs auteurs à l'exception des intégrales bicentriques de répulsion, qui, dans le cas de la CNDO/S ont été évaluées selon la formule de NISHIMOTO et MATAGA (6). Dans le cas de la méthode P.P.P. les intégrales de coeur relatives à chaque atome sont calculées, selon le schema classique, à partir des tables de HINZE et JAFFE (7) (tableau I), les intégrales de répulsion biélectroniques ont été ici aussi calculées par la formule de NISHIMOTO et MATAGA et enfin les intégrales d'échange β_{NN} , β_{CN} , β_{CC} ont été prises respectivement égales à -2.85 eV (8), - 2.39 eV et - 2.30 eV.

Tableau I : Valeurs des intégrales ω_{μ} et $\gamma_{\mu\mu}$ utilisées dans la méthode P.P.P.

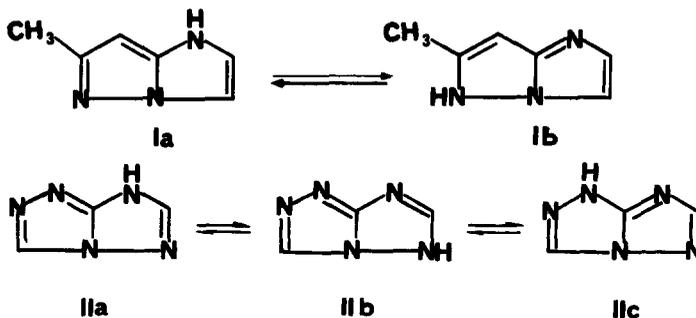
atome μ	C	N	N	CH ₃
CC _{μ}	1	1	2	2
- ω_{μ}	11.16	14.12	28.59	24.79
$\gamma_{\mu\mu}$	11.13	12.34	16.63	11.67

Aucune détermination expérimentale de la géométrie n'ayant à notre connaissance, été effectuée sur ce type de composé (**), nous avons supposé les molécules planes et formées de cycles pentagonaux réguliers de 1.39 Å de côté ; les liaisons C-H dirigées suivant les bissectrices externes relatives à chaque sommet ont une longueur de 1.08 Å et les longueurs C-CH₃ de 1.52 Å.

(*) Le présent travail constitue la septième publication de cette série, publications précédentes (9,10).

(**) Les structures moléculaires de deux analogues soufrés ont été décrites récemment : celle du phényl-6 imidazo [2,1-b] thiazole (11) et celle du méthyl-2 phényl-5 s-triazole [3,4-b] thiadiazole-1,3,4 (9).

Le méthyl-6 imidazo [1,2-b] pyrazole (I) et le s-triazolo [4,3-b] s-triazole (II) peuvent être représentés par les différentes formes tautomères suivantes :



L'énergie totale d'une molécule isolée peut être déterminée en ajoutant à "l'énergie électronique" calculée par la méthode semi-empirique, l'énergie de repulsion des coeurs. Dans le cas des composés I et II nous avons étudié l'équilibre tautomère à l'aide de la méthode C.N.D.O./2, en considérant deux modèles de répulsion des coeurs.

$$\text{- modèle des charges ponctuelles : } E_R = \sum_{A < B} \sum Z_A Z_B / R_{AB}$$

$$\text{- modèle du puits positif : } E_R = \sum_{A < B} \sum Z_A Z_B \gamma_{AB}$$

L'influence du solvant sur l'énergie est évaluée en ajoutant à l'énergie totale calculée précédemment un terme de solvation déterminé par la formule de JANO (13).

$$E_{\text{solv}} = -(1-1/D) \left(1/2 \sum_A P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} \sum P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} \right)$$

Le tableau II rassemble les valeurs des divers termes énergétiques.

Tableau II : Energies calculées par la méthode C.N.D.O./2 (en eV).

composés	ET ₁ (a)	ET ₂ (b)	E _{solv} (c)
Ia	- 2256.60	- 2378.09	- 0.472
Ib	- 2255.90	- 2377.37	- 0.772
IIa	- 2227.21	- 2312.75	- 0.865
IIb	- 2226.56	- 2312.07	- 1.396
IIc	- 2227.29	- 2312.80	- 1.001

(a) énergie de répulsion des coeurs évaluée selon le modèle des charges ponctuelles.

(b) énergie de répulsion des coeurs, évaluée selon le modèle du puits positif.

(c) énergie de solvation évaluée en supposant $D \rightarrow \infty$ pour la constante diélectrique.

L'un d'entre nous (J.E.) a étudié par R.M.N. protonique l'équilibre entre les deux formes du méthyl-6 imidazo [1,2-b] pyrazole : quel que soit le solvant, seule la forme Ia est présente en solution, ce qui est en accord avec les résultats théoriques.

Dans le cas du s-triazolo [4,3-b] s-triazole, compte tenu du modèle utilisé (géométrie idéalisée et approximations inhérentes à la méthode théorique), la différence énergétique entre les formes IIa et IIc n'est pas significative.

Il convient de noter que le formalisme de JANO ne recouvre que des interactions de type dipolaire entre molécules de solvant et de soluté, et ne traite pas les interactions spécifiques de

type liaison hydrogène, vraisemblablement importantes dans le cas de l'équilibre tautomère des composés étudiés. De ce fait les conclusions que l'on peut en tirer peuvent être remises en cause, car elles ne constituent qu'une première approche qualitative de cette étude.

Le tableau III regroupe les résultats des calculs P.P.P. avec interaction de configuration, concernant les spectres d'absorption pour les diverses formes tautomères. Dans le cas du s-triazolo [4,3-b] s-triazole les auteurs (14) ne donnent que la longueur d'onde de la transition la plus intense. L'accord entre spectres expérimentaux et théoriques est excellent pour la forme Ia du méthyl-6 imidazo [1,2-b] pyrazole et la forme IIa du s-triazolo [4,3-b] s-triazole ; le spectre d'absorption de la forme IIc est incohérent par rapport aux résultats expérimentaux, ce qui pourrait être une preuve de la non-existence de cette forme en solution.

Tableau III : Comparaison des énergies de transition singulet-singulet calculées et observées.

		Calc.		Obs.	
		E(eV)	(f)	E(eV)	(log ε)
Méthyl-6 imidazo [1,2-b] pyrazole	Ia	4.97	0.245	5.00* (a)	(3.94)
		5.75	0.021	4.82** (a)	
		5.78	0.378	5.63	inflexion
	Ib	4.53	0.581		
		5.27	0.036		
		6.36	0.161		
s-Triazole [5,3-b] s-triazole	IIa	4.41	0.079		
		5.47	0.200		
	IIb	4.28	0.384		
		5.31	0.126	5.46*(b)	(3.64)
	IIc	4.99	0.095		
		5.63	0.034		
		5.89	0.456		

* Solvant CH₃OH ; ** phase vapeur ; (a) référence (11) ; (b) référence (13)

Selon le théorème de KOOPMANS (12) le potentiel d'ionisation moléculaire vertical est égal au signe près à l'énergie ϵ_n associée à la plus haute orbitale occupée. Le tableau IV regroupe les divers résultats obtenus par les différentes méthodes. Les calculs tous-électrons de valence indiquent que les deux premiers niveaux d'énergie sont de symétrie π . On peut noter que la méthode C.N.D.O./S abaisse systématiquement d'environ 0.6 eV les potentiels d'ionisations obtenus par des calculs P.P.P.. Des études (16, 17) sur des hétérocycles azotés et soufrés ont montré que les résultats théoriques obtenus par la méthode C.N.D.O./S sont en excellent accord avec les potentiels calculés par spectroscopie photoélectronique, alors que les calculs π le sont avec les résultats de la spectrométrie de masse.

Les moments dipolaires calculés sont rassemblés dans le tableau V ; on peut relever l'écart très important entre les valeurs du moment dipolaire correspondant aux différentes formes tautomères du composé II, cet écart reste inexpliqué mais il convient de noter qu'un calcul du moment par addition d'incrémentes (18) conduit aux résultats suivants : forme IIa : 2.42 D, forme IIb : 3.67 D, forme IIc : 1.12 D pour lesquels on peut effectivement remarquer un écart correspondant beaucoup moins grand, cependant l'ordre de classement de ces moments dipolaires est bien conservé.

En tout état de cause nous pensons qu'une étude expérimentale de ces grandeurs permettrait d'une part de vérifier la validité de ce résultat et donc éventuellement de modifier les paramètres initiaux et en particulier ceux qui ont trait à la géométrie, d'autre part la mesure de ces grandeurs pourrait être une méthode permettant de déterminer laquelle des formes tautomères est présente dans un échantillon.

Enfin, on peut noter la parfaite concordance entre les valeurs calculées par les deux méthodes σ - π .

Tableau IV : Potentiels d'ionisation calculés (en eV)

composés	P.P.P.	C.N.D.O./2	C.N.D.O./S
Ia	9.32	10.14	8.46
Ib	8.81	9.39	7.94
IIa	9.40	10.49	8.82
IIb	9.16	10.25	8.56
IIc	9.98	10.83	9.17

Tableau V : Moments dipolaires calculés (en Debyes)

composés	C.N.D.O./2	C.N.D.O./S
Ia	4.31	4.25
Ib	6.74	6.60
IIa	6.41	6.52
IIb	10.41	10.02
IIc	1.13	0.98

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. PARISER et R.G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 466 (1953).
- (2) R. PARISER et R.G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 767 (1953).
- (3) J.A. POPLÉ, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375 (1953).
- (4) J.A. POPLÉ et G.A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289 (1966).
- (5) J. DEL BENE et H.H. JAFFE, *J. Chem. Phys.*, 48, 1807 (1968).
- (6) K. NISHIMOTO et N. MATAGA, *Z. Phys. Chem.*, 12, 335 (1957).
- (7) J. HINZE et H.H. JAFFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 540 (1962).
- (8) O. GROPEN et P.N. SKANCKE, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1768 (1970).
- (9) J-M. FORNIES MARQUINA et J. ELGUERO, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 27(2), 479 (1972).
- (10) R-M. CLARAMUNT, E. GRANADOS et E. PEDROSO, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973 (sous presse).
- (11) L. CAVALCA, P. DOMIANO et A. MUSATTI, *Cryst. Struct. Comm.*, 1, 345 (1972).
- (12) J. ELGUERO, R. JACQUIER et S. MIGNONAC-MONDON, *J. Het. Chem.*, 1973 (sous presse).
- (13) J. JANO, *C.R. Acad. Sci.*, 261, 103 (1965).
- (14) K.T. POTTS et C. HIRSCH, *J. Org. Chem.*, 33, 143 (1968).
- (15) T. KOOPMANS, *Physica*, 1, 104 (1933).
- (16) G. SALMONA, Y. FERRE et E.J. VINCENT, *J. Chim. Phys.*, 69, 1292 (1972).
- (17) G. SALMONA, R. FAURE et E.J. VINCENT, publication à paraître sur des dérivés isothiazoliques et benzothiazoliques.
- (18) C.P. SMYTH, *Dielectric behaviour and structure*, Mc Graw-Hill, 1955, N.Y.