

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE DERIVES HETEROCYCLIQUES AZOTES

MÉTHODE L.C.A.O. AMÉLIORÉE

1—LA PYRIDINE

L. PUJOL et A. JULG

Laboratoire de Chimie Organique et laboratoire de Chimie Théorique
Faculté des Sciences—Marseille (Place V. Hugo)

(Received 5 October 1964; in revised form 10 November 1964)

Résumé—La molécule de pyridine est étudiée par la méthode L.C.A.O. améliorée. Une très légère modification est apportée à la méthode pour le calcul des intégrales de coeur lorsque la molécule possède un atome porteur d'un doublet libre. Le moment dipolaire, les charges électroniques et l'énergie d'ionisation calculés sont en bon accord avec l'expérience. Une nouvelle interprétation du spectre de la pyridine est proposée. L'accord avec l'expérience est excellent.

LES hétérocycles azotés du type pyridine, pyrazine—ont fait l'objet au cours de ces dernières années de nombreux travaux théoriques. Cependant, aucun de ces essais n'a réussi à obtenir un plein accord avec l'expérience, en particulier pour la bande expérimentale voisine de 6,0 eV. Dans cet article, le premier de la série, nous étudierons la pyridine le plus simple de ces dérivés.

I. PRINCIPE DE CALCUL

Nous avons utilisé la méthode L.C.A.O. améliorée décrite dans des articles précédents¹⁻³ auxquels nous renvoyons le lecteur. Cependant, nous ferons une remarque au sujet de la réduction des intégrales de coeur du type (A^+, b^2) et (A^+, ab) dans le cas où l'atome A est porteur de doublets libres.

En effet, on remarquera en reprenant la démonstration donnée dans la réf. 3 que les coefficients $\beta_k(A^+)$ qui apparaissent dans ce calcul sont d'autant plus voisins de ceux qui apparaissent dans le calcul des intégrales (t_A^2, b^2) que la répartition électronique du coeur A^+ possède un axe de révolution comme la répartition π_A^2 elle-même (à cause du développement en termes multipolaires qui ne possède alors pas de terme dipolaire).

Dans le cas où l'atome A est porteur d'un doublet libre comme l'azote dans les dérivés que nous allons étudier, le coeur A^+ ne possède plus d'axe de révolution. Dans le développement du potentiel créé par ce coeur apparaît un terme dipolaire. Il est donc raisonnable de penser que les facteurs de réduction λ' et λ'' relatifs aux intégrales (A^+, b^2) et (A^+, ab) seront différents de ceux correspondant à des coeurs symétriques, facteurs que nous avons égalés au facteur de réduction λ des intégrales coulombiennes entre orbitales π : (π_a^2, π_b^2) . Pour tenir compte de cette modification nous décomposerons le coeur A^+ dissymétrique en un coeur symétrique que nous noterons A^{2+} et l'orbitale t décrivant le doublet occupé par un seul électron. D'une façon plus précise

¹ A. Julg, *J. Chim. Phys.* 57, 19 (1960).

² A. Julg, *Tetrahedron* 19, Sup. 2, 25 (1963).

³ A. Julg, *Theoret. Chim. Acta, Berl.* 2, 134 (1964).

t_1, t_2, t_3 désignant les orbitales atomiques (éventuellement hybrides) portées par l'atome A entrant dans le système σ , si t_3 est l'orbitale porteuse du doublet nous écrivons:

$$A^+ = \frac{-N}{r} + t_1^2 + t_2^2 + 2t_3^2 = A^{2+} + t_3^2$$

Dans ces conditions, l'intégrale (A^+, b^2) par exemple s'écrit comme tenu du facteur $f(r)$:

$$(A^+, b^2) = (A^{2+}, b^2)\lambda' + (t_3^2, b^2)\lambda_1$$

le coeur A^{2+} étant symétrique, λ' s'identifie avec le facteur λ de l'intégrale coulombienne (a^2, b^2) . La répartition t_3^2 n'a pas son centre de gravité sur le noyau A , comme nous savons que le facteur de réduction des intégrales coulombiennes ne dépend pratiquement que de la distance des centres de gravité des deux répartitions en question,³ il est logique de penser que la réduction de l'intégrale (t_3^2, b^2) sera moins importante que celle de l'intégrale (a^2, b^2) puisque le centre de gravité de t_3 est plus éloigné de b^2 que ne l'est celui de a^2 . Donc: $\lambda_1 > \lambda$. Puisque le facteur de réduction λ est pratiquement le même entre orbitales π d'une part et π', s et σ d'autre part³ il est raisonnable d'adopter pour λ_1 la valeur déduite de la même loi que celle utilisée pour λ . Tout se passe donc comme si les intégrales (A^+, b^2) et par là même, les intégrales (A^+, ab) relatives à des coeurs non symétriques étaient moins réduites en valeur absolue.

Nous avons fait le calcul complet de la molécule de pyridine dans les deux hypothèses:

A. Calcul classique en adoptant pour facteur de réduction des coeurs non symétriques celui des coeurs symétriques, c'est à dire en posant $\lambda_1 = \lambda$.

B. Calcul modifié en calculant effectivement λ_1 .

En effet, la modification introduite n'est pas négligeable. Le tableau 1 indique les valeurs calculées pour $(N^+, \pi_{c_i}^2)$ dans les deux hypothèses:

TABLEAU 1

	Intégrales (en eV)		Facteurs de réduction	
	Hyp. A	Hyp. B	λ'	λ_1
$(N^+, \pi_{c_2}^2)$	-9,230	-8,752	0,814	0,851
$(N^+, \pi_{c_3}^2)$	-5,932	-5,827	0,925	0,944
$(N^+, \pi_{c_4}^2)$	-5,038	-4,983	0,943	0,956

II. DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRONIQUES DE LA PYRIDINE

Nous avons adopté la géométrie suivante:⁴

—molécule plane de symétrie C_{2v} .

—distances interatomiques.

$$\begin{aligned} d_{NC_1} &= 1,340 \text{ \AA} & d_{NC_3} &= 2,413 \text{ \AA} & d_{C_3C_6} &= 2,283 \text{ \AA} \\ d_{C_1C_2} &= 1,394 \text{ \AA} & d_{NC_4} &= 2,808 \text{ \AA} & d_{C_3C_5} &= 2,397 \text{ \AA} \\ d_{C_3C_4} &= 1,394 \text{ \AA} & & & & \end{aligned}$$

⁴ B. Bak, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* 22, 2013 (1954).

Nous désignerons par y l'axe de symétrie de la molécule orienté vers l'atome d'azote et par x l'axe perpendiculaire.

L'état d'hybridation de l'atome d'azote est fixé par l'angle C_2NC_6 donné par la géométrie de la molécule. Le fait que l'atome d'azote possède un doublet non partagé entraîne que le terme de coeur W_N^π est fonction de cette hybridation donc de l'angle C_2NC_6 . Le calcul effectif a été fait par interpolation linéaire entre les états spectroscopiques (s^2p^3 , V_3) et (sp_4 , V_3). Il est d'ailleurs à noter qu'une variation importante de l'angle en question ($\pm 5^\circ$) n'entraîne qu'une variation minime pour le terme W_N^π ($\mp 0,04$ eV).

Comme orbitales atomiques décrivant les électrons nous avons utilisé des fonctions hydrogénoïdes de Slater correspondant à des charges effectives Z déterminées après essais successifs de façon à ce qu'il y ait cohérence avec les charges électroniques π obtenues en fin de calcul.

Les résultats obtenus dans les deux hypothèses A et B sont résumés dans les tableaux 2, 3 et 4.

TABLEAU 2

Z postulés	Charges π obtenues	Z obtenus
Hyp. A		
$Z_N = 3,873$	$q_N = 1,078$	$Z_N = 3,872$
$Z_6 = Z_2 = 3,263$	$q_2 = q_6 = 0,955$	$Z_2 = Z_6 = 3,265$
$Z_3 = Z_5 = 3,246$	$q_3 = q_5 = 1,023$	$Z_3 = Z_5 = 3,242$
$Z_4 = 3,260$	$q_4 = 0,965$	$Z_4 = 3,262$
Hyp. B		
$Z_N = 3,868$	$q_N = 1,097$	$Z_N = 3,866$
$Z_2 = Z_6 = 3,270$	$q_2 = q_6 = 0,936$	$Z_2 = Z_6 = 3,272$
$Z_3 = Z_5 = 3,241$	$q_3 = q_5 = 1,028$	$Z_3 = Z_5 = 3,240$
$Z_4 = 3,258$	$q_4 = 0,974$	$Z_4 = 3,259$

TABLEAU 3

	Orbitales moléculaires	Energies associées
Hyp. A		
$\varphi_1 =$	$0,5312\chi_1 + 0,4556(\chi_2 - \chi_6) + 0,3278(\chi_3 + \chi_5) + 0,2969\chi_4$	-16,202 eV
$\varphi_2 =$	$+ 0,4883(\chi_3 - \chi_5) + 0,5114(\chi_2 - \chi_6)$	-13,628 eV
$\varphi_3 =$	$0,5053\chi_1 - 0,1812(\chi_2 + \chi_6) + 0,3765(\chi_3 + \chi_5) - 0,6289\chi_4$	13,617 eV
$\varphi_4 =$	$- 0,5114(\chi_2 - \chi_6) + 0,4883(\chi_3 - \chi_5)$	-2,260 eV
$\varphi_5 =$	$0,5725\chi_1 - 0,3379(\chi_2 + \chi_6) - 0,2500(\chi_3 - \chi_5) + 0,5646\chi_4$	2,228 eV
Hyp. B		
$\varphi_1 =$	$0,5334\chi_1 - 0,4496(\chi_2 + \chi_6) + 0,3304(\chi_3 + \chi_5) - 0,3047\chi_4$	-16,050 eV
$\varphi_2 =$	$-0,5123\chi_1 - 0,1822(\chi_2 + \chi_6) + 0,3718(\chi_3 + \chi_5) - 0,6282\chi_4$	-13,526 eV
$\varphi_3 =$	$0,4842(\chi_2 - \chi_6) + 0,5152(\chi_3 - \chi_5)$	-13,446 eV
$\varphi_4 =$	$0,5671\chi_1 - 0,3417(\chi_2 + \chi_6) - 0,2500(\chi_3 - \chi_5) + 0,5632\chi_4$	-2,161 eV
$\varphi_5 =$	$- 0,5152(\chi_2 - \chi_6) + 0,4842(\chi_3 - \chi_5)$	2,078 eV

Le moment dipolaire π porté par l'axe des y vaut +0,30 D. dans l'hypothèse A et +0,22 D. dans l'hypothèse B. Par ailleurs, la présence sur l'atome d'azote d'un doublet libre entraîne l'apparition d'un moment atomique pour l'atome d'azote. La

TABLEAU 4

Indices de liaison et distances interatomiques ⁵			
Hyp. A	$l_{12} = 0,667$	$d_{12} = 1,329 \text{ \AA}$	
	$l_{23} = 0,662$	$d_{23} = 1,393$	
	$l_{34} = 0,668$	$d_{34} = 1,393$	
Hyp. B	$l_{12} = 0,666$	$d_{12} = 1,330 \text{ \AA}$	
	$l_{23} = 0,661$	$d_{23} = 1,393$	
	$l_{34} = 0,668$	$d_{34} = 1,393$	

⁵ Les distances interatomiques sont déduites de la relation $d = \sqrt{(3,25/Z)(1,52 - 0,19 l)}$ proposée par A. Julg, réf. 2.

fonction d'onde qui décrit le doublet est une hybride sp_2 dont la géométrie de la molécule permet d'atteindre l'expression :

$$t_3 = 0,615 (2s) + 0,788 (2p_y)$$

Pour orbitale $2p_y$ nous utiliserons la fonction hydrogénoïde de Slater correspondant à la charge effective $Z = 3,868$ et pour orbitale $(2s)$ nous prenons l'orbitale hydrogénoïde de Slater $(2s')$ correspondant à la même charge et orthogonalisée à l'orbitale $(1s)$ de charge 6,69 :

$$(2s') = 1,026 (2s) - 0,231 (1s)$$

La valeur du moment atomique ainsi calculé est $+1,85$ D. Dans nos hypothèses où nous admettons qu'il n'y a pas déplacement des électrons le long des liaisons σ , le moment total de la molécule est $+2,16$ D. dans l'hypothèse A et $+2,08$ D. dans l'hypothèse B.

Les premières configurations construites à partir des orbitales moléculaires obtenues sont indiquées dans le tableau 5 dans l'ordre des énergies croissantes des singulets.

TABLEAU 5

Transitions	Energie/au fondamental		Symétrie	Moment de transition	
	Hyp. A	Hyp. B		Hyp. A	Hyp. B
$\Phi_{3 \rightarrow 4}$	6,12 eV	6,04 eV	B_1	$-0,985 \text{ \AA}$	$-0,990 \text{ \AA}$
$\Phi_{2 \rightarrow 5}$	6,05 eV	6,09 eV	B_1	$+0,921 \text{ \AA}$	$+0,918 \text{ \AA}$
$\Phi_{3 \rightarrow 5}$	6,11 eV	6,15 eV	A_1	$1,011 \text{ \AA}$	$1,012 \text{ \AA}$
$\Phi_{2 \rightarrow 4}$	6,29 eV	6,32 eV	A_1	$0,983 \text{ \AA}$	$0,985 \text{ \AA}$

L'examen de ce tableau montre que les deux transitions de chaque famille ont, dans les deux hypothèses, des énergies très voisines et sont donc placées favorablement pour interagir. Si nous admettons une telle dégénérescence nous sommes conduits à calculer les matrices d'interaction entre $\Phi_{3 \rightarrow 4}$ et $\Phi_{2 \rightarrow 5}$ pour la famille B_1 et $\Phi_{3 \rightarrow 5}$ et $\Phi_{2 \rightarrow 4}$ pour la famille A_1 . Pour simplifier, nous raisonnerons sur l'essai B. (pour A voir tableau 6.)

(1) *Famille B₁*. L'élément d'interaction vaut -1,003 eV. Les nouveaux états que nous pouvons écrire:

$$\psi_+(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3 \rightarrow 4} + \Phi_{2 \rightarrow 5})$$

$$\psi_-(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3 \rightarrow 4} - \Phi_{2 \rightarrow 5})$$

sont respectivement à 5,06 eV et 7,07 eV.

A la transition de plus basse énergie correspond une intensité beaucoup plus faible car si le terme d'interaction est négatif, les moments de $\vec{Q}_{3 \rightarrow 4}$ et $\vec{Q}_{2 \rightarrow 5}$ sont opposés.

(2) *Famille A₁*. L'élément d'interaction a pour valeur +1,113 eV. Les nouveaux états que nous écrivons:

$$\psi_+(A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3 \rightarrow 5} + \Phi_{2 \rightarrow 4})$$

$$\psi_-(A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3 \rightarrow 5} - \Phi_{2 \rightarrow 4})$$

sont respectivement à 7,35 et 5,12 eV. Ici encore, à la transition de plus faible énergie correspond le moment de transition le plus faible (terme d'interaction positif et $\vec{Q}_{2 \rightarrow 4}$ et $\vec{Q}_{3 \rightarrow 5}$ de même sens).

TABLEAU 6

Configurations	Energie (eV)		Sym.	M' de transition (Å)		Force oscillatrice (cgs)			
	Hyp. A	Hyp. B		Hyp. A	Hyp. B	pas de dégénérescence		dégénérescence totale	
	Hyp. A	Hyp. B		Hyp. A	Hyp. B	Hyp. A	Hyp. B	Hyp. A	Hyp. B
$\psi_+(B_1)$	5,08	5,06	B ₁	0,050	0,051	—	—	1,2 10 ⁻³	1,2 10 ⁻³
$\psi_-(A_1)$	5,10	5,12	A ₁	0,020	0,019	—	—	0,2 10 ⁻³	0,2 10 ⁻³
Φ_{24}	6,12	6,04	B ₁	-0,985	-0,990	0,52	0,52	—	—
Φ_{25}	6,05	6,09	B ₁	0,921	0,918	0,45	0,45	—	—
Φ_{35}	6,11	6,15	A ₁	1,011	1,012	0,55	0,55	—	—
Φ_{34}	6,29	6,32	A ₁	0,983	0,985	0,54	0,54	—	—
$\psi_-(B_1)$	7,08	7,07	B ₁	1,347	1,349	—	—	1,12	1,13
$\psi_+(A_1)$	7,30	7,35	A ₁	1,410	1,412	—	—	1,28	1,28

Si enfin, par analogie avec ce que nous avons trouvé pour les molécules de phénol,⁶ de furanne⁷ et de benzène,⁸ nous admettons seulement une dégénérescence partielle entre les niveaux voisins, nous obtenons des transitions vibroniques provenant des niveaux dégénérés ainsi que d'autres provenant des niveaux initiaux non dégénérés. Les forces oscillatrices dans ce cas sont toutes différentes de zéro. Le tableau 6 résume les résultats dans les hypothèses A et B. Les valeurs des forces oscillatrices calculées par la formule $f = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu D$ où $D = gQ^2$ ne sont données qu'à titre indicatif afin de permettre la comparaison entre les intensités de ces différentes bandes.

Pour calculer l'énergie d'ionisation π nous avons tenu compte de la variation d'ionocité des atomes¹ qui se traduit par une stabilisation de l'énergie de l'ion résultant par suite de l'augmentation de la charge nucléaire des différents atomes quand on passe de la molécule neutre à l'ion. Nous obtenons ainsi pour les deux premières

⁶ A. Julg et M. Bonnet, *Theoret. Chim. Acta, Berl.* 1, 6 (1962).

⁷ L. Pujol et A. Julg, *Theoret. Chim. Acta, Berl.* 2, 125 (1964).

⁸ A. Julg, à paraître.

énergies d'ionisation les valeurs suivantes :

TABLEAU 7

Arrachement d'unélectron	Hyp. A	Hyp. B
$\bar{a}: \varphi_1$	13,6 - 3,8 = 9,8 eV	13,4 - 3,6 = 9,8 eV
φ_2	13,6 - 3,6 = 10,0 eV	13,5 - 3,9 = 9,6 eV

On notera que la correction est très voisine de celle du benzène: 3,8 eV.¹ Expérimentalement l'énergie d'ionisation paraît se situer aux environs de 9,8 eV.^{9,10} Cependant Watanabe¹¹ l'estime à 9,3 eV. (Voir aussi réf. 12)

Il ressort donc de la comparaison des divers résultats obtenus dans les deux hypothèses A et B que la modification du facteur de réduction dans le cas où le coeur A^+ n'est pas symétrique n'apporte pas de modification numérique appréciable. De ce fait nous pouvons en déduire la validité des calculs antérieurs tous faits avec l'hypothèse A.^{6,7} Toutefois nous estimons que l'hypothèse B est supérieure du point de vue théorique, c'est pourquoi nous l'adopterons désormais.

On notera cependant le fait qu'une variation aussi importante de λ n'entraîne pas de plus grandes modifications. C'est pour cela peut être que, bien qu'approchée, l'hypothèse qui consiste à utiliser pour facteur de réduction des intégrales (A^+ , b^2) et (A^+ , ab) celui des intégrales coulombiennes conduit à de bons résultats.

III. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Etant donné la similitude des résultats obtenus dans les deux hypothèses A et B et compte tenu de la remarque faite précédemment, nous ne discuterons que les valeurs déduites de l'hypothèse B.

Charges électroniques et réactivité chimique

Nous pouvons noter à propos des charges électroniques π trouvées dans notre calcul :

—l'alternance des charges nettes.

—l'ordre $q_3 > q_4 > q_2$ pour les atomes de carbone.

Expérimentalement la résonance magnétique nucléaire se prête bien, moyennant certaines approximations, à la détermination de valeurs pour ces charges. Ainsi les observations de Bernstein et Schneider¹³ fournissent une confirmation de l'ordre $3 > 4 > 2$ (ceci a déjà été noté par Brown et Heffernan¹⁴). Schaeffer et Schneider¹⁵ indiquent $q_4 = 0,976$ et $q_3 = 1,014$.

Citons aussi le travail de Gil et Murrel¹⁶ qui interprètent le spectre de R.M.N de la pyridine comme dû à la répartition π non unitaire et à un terme paramagnétique provenant des transitions $N \rightarrow A$ de la pyridine et ayant pour effet de fortement démasquer les protons en 2 et 6. Ils aboutissent à la répartition π suivante :

$$q_N = 1,076 \quad q_2 = q_6 = 0,955 \quad q_3 = q_5 = 1,020 \quad q_4 = 0,974$$

⁹ A. Hustrulid, P. Kusch et J. T. Tate, *Phys. Rev.* **54**, 1037 (1938).

¹⁰ H. Baba, I. Omura et K. Igasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 521 (1956).

¹¹ K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **26**, 543 (1957).

¹² L. D. Isaacs, W. C. Price et R. G. Ridley, *The Threshold of Space*, Pergamon Press, Ltd., London, 1957, p. 143.

¹³ H. J. Bernstein et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **24**, 469 (1956).

¹⁴ R. D. Brown et M. L. Heffernan, *Austr. J. Chem.* **12**, 554 (1959).

¹⁵ T. Schaeffer et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **41**, 4966 (1963).

¹⁶ V. M. S. Gil et J. N. Murrel, *Trans. Farad. Soc.* **2**, 248 (1964).

Le problème de la réactivité chimique est plus délicat et ne peut être abordé qu'à la lumière des résultats relatifs à l'ion pyridinium. En effet, c'est celui-ci qui réagit dans la plupart des réactions de substitution et non la molécule de pyridine elle-même. Un travail récent¹⁷ a montré que la nitration dans un milieu sans proton débute par la fixation de l'ion NO_2^+ sur le doublet de l'azote. Ce résultat s'interprète par le fait que d'une part l'ion NO_2^+ est attiré par la charge négative de l'atome d'azote et que d'autre part l'ion arrivant trouve les deux électrons nécessaires à l'établissement de la liaison déjà localisés sur l'atome d'azote. On notera, que la situation était différente pour le furanne⁷ où la charge de l'oxygène est positive. De plus la polarisabilité du doublet de l'oxygène est moins grande que celle du doublet de l'azote et son énergie est très inférieure, ce qui augmente grandement sa stabilité.

Moment dipolaire

Le moment dipolaire de la pyridine déterminé en phase gazeuse vaut $\mu = 2,23 \pm 0,2$ D.¹⁸ Nos calculs nous conduisent à un moment de 2,08 D. Si l'on se souvient que nous ne tenons pas compte d'un éventuel moment des liaisons σ on voit que l'accord est satisfaisant (en effet, on peut admettre que pour C_2 et C_3 les liaisons $\text{C}-\text{H}$ s'annulent alors que C_4-H vient éventuellement renforcer le moment existant; il en serait de même pour une éventuelle polarité σ pour $\text{N}-\text{C}_2$). Brown et Heffernan admettent $\mu(\text{C}_4-\text{H}) = 0,199$ D., $\mu(\text{C}-\text{N}) = 0$ ¹⁴: la valeur théorique devient alors 2,28 D. Il ressort de notre calcul que le moment π de la liaison $\text{C}-\text{N}$ vaut environ 0,3 D. Comme les électrons σ sont moins polarisables que les électrons π et que d'autre part la déformation des orbitales σ vient réduire les déplacements des électrons de ces liaisons σ ,¹⁹ notre hypothèse $\mu_{\text{C}-\text{N}}^{\sigma} = 0$ semble pleinement justifiée.

Spectres électroniques

Le spectre expérimental de la molécule de pyridine a été étudié par plusieurs auteurs.^{20,21,22,23} Nous résumons dans le tableau 8 leurs principaux résultats.

TABLEAU 8

Spectre d'absorption de la pyridine		
Position des bandes (eV)	Attribution	Forces oscillatrices
4,31 ²⁰	${}^1B_1 (n \pi^*)$	
4,58 ²¹ (ν_{max})		
4,75 ²⁰	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,04 ²²
4,90 ²³		
6,17 ²²	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,10 ²²
6,41 ²³		
7,23 ²²	$\pi \rightarrow \pi^*$	1,30 ²²
3,67 ²³	$S-T (\pi \rightarrow \pi^*)$	

¹⁷ J. Jones and J. Jones, *Tetrahedron Letters* 31, 2117 (1964).

¹⁸ A. D. Buckingham, R. J. W. Le Fèvre and Coll., *J. Chem. Soc.* 1405 (1956).

¹⁹ A. Julg et M. Bonnet, *Theor. Chim. Acta* 1, 1 (1962).

²⁰ H. Spomer et J. H. Rush, *J. Chem. Phys.* **17**, 587 (1949), **20**, 1847 (1952).

²¹ S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* 1240 (1959).

²² L. W. Pickett, Corning, Wieder, Semenow and Buckley, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1618 (1953).

²³ D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 3885 (1957).

La comparaison des tableaux 6 et 8 et en particulier des colonnes relatives aux forces oscillatrices calculées et expérimentales montre qu'il n'est apparemment pas possible de retrouver par nos calculs le spectre expérimental. Cependant reprenant l'explication déjà avancée dans notre article sur le furanne⁷ et reprise par l'un de nous (A. J.)⁸ pour expliquer la bande à 6,0 eV dans le benzène, nous indiquons que les niveaux électroniques excités $\Phi_{34}(B_1)$ et $\Phi_{25}(B_1)$ d'une part et $\Phi_{35}(A_1)$ et $\Phi_{24}(A_1)$ d'autre part ne sont pratiquement confondus que lorsque la molécule est immobile ou possède une symétrie convenable. Lors des vibrations cette symétrie peut être détruite et les niveaux précédemment confondus s'écartent (l'écart est d'environ 0,6 eV pour une amplitude de 0,01 Å environ pour le benzène). Dans ces conditions le spectre doit apparaître comme la superposition du spectre classique formé des transitions vers les niveaux dégénérés (5,0 et 7,0 eV environ) obtenus par interaction des niveaux confondus et des bandes des niveaux vibroniques suffisamment écartés pour être sans interaction (6,0–6,3 eV). Il est d'ailleurs facile de préciser le phénomène du point de vue quantitatif. En effet séparons les vibrations en deux classes.

(1) la Classe I qui comprend les vibrations qui conduisent à des niveaux vibroniques interagissant,

(2) la Classe II qui comprend les autres vibrations donnant des niveaux vibroniques sans interaction. Niveaux n'interagissent pas, soit parce qu'ils sont énergétiquement trop éloignés, soit parce qu'ils sont placés défavorablement pour interagir leur énergie potentielle étant trop différente.^{24,25}

Essayons d'apprécier quel est le pourcentage des molécules de pyridine dans les deux classes. Considérons un grand nombre de molécules N. Soit k la fraction (faible a priori) de molécules qui sont dans un état vibronique correspondant à la classe II. Supposons pour simplifier que les divers moments de transition Q soient voisins en valeur absolue, ce qui n'est pas très loin de la réalité (voir tableau 5). La force oscillatrice totale correspondant à cette fraction molaire est proportionnelle à $2kNQ^2\nu_1$ (ν_1 est la fréquence moyenne du système correspondant: ν_1 49 200 cm^{-1}). Celle de la classe I est proportionnelle à $(1 - k)N(Q\sqrt{2})^2\nu_2$ (ν_2 57 000 cm^{-1}) pour la bande de forte intensité. Le rapport des intensités des deux systèmes est celui des forces oscillatrices soit: $[1 - k]\nu_2/k\nu_1$. Expérimentalement ce rapport est de l'ordre de 1,3/0,1 (voir tableau 8). D'où la valeur de k : 0,10. Le fait que les transitions vers 6 eV soit attribuée à une transition du type A_1 laisse supposer que la famille B_1 est fortement dégénérée, l'attribution B_1 pour la bande vers 5 eV en est une confirmation. Il faut néanmoins noter que la famille A_1 peut être partiellement dégénérée. L'accord est alors excellent entre le spectre calculé et le spectre expérimental: position, nature des différentes bandes et aussi forces oscillatrices qui sont dans un ordre correct.

Il nous paraît par ailleurs que les arguments suivants sont aussi en faveur de notre explication:

La molécule de pyridine dans un calcul S.C.F. présente toujours des charges faibles, les intégrales sont peu différentes de celles du benzène. Il est donc normal que l'explication avancée pour le benzène⁸ soit encore valable ici.

Les calculs S.C.F. de Pariser et Parr,²⁶ MacWeeny et Peacock,²⁷ Brown et

²⁴ G. Herzberg, *Molecular Spectra et Molecular Structure* II, p. 286. Van Nostrand, New York.

²⁵ B. Rosen, *Handbuch Der Physik* Vol. XXVII; Spectroscopic I, p. 364.

²⁶ R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 21, 767 (1953).

²⁷ R. McWeeny et T. Peacock, *Proc. Phys. Soc.* A70, 41 (1957).

Heffernan,¹⁴ aboutissent tous à des valeurs trop faibles (environ 1 eV) pour la seconde transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (6,2 eV). C'est justement la bande que nous expliquons par une *non dégénérescence* de certains niveaux vibroniques alors que ces différents auteurs partant de niveaux voisins de 6 eV les font disparaître par interaction de configuration. Matuga et Hishimoto²⁸ utilisant des paramètres semi-empiriques convenables obtiennent des valeurs en bon accord avec l'expérience: 5,01; 6,25; 7,16 et 7,23 eV. Mais les forces oscillatrices des deux premières transitions sont pratiquement égales: 0,024 et 0,026 ce qui est en désaccord avec l'expérience. Ce fait qui se retrouve chez les auteurs précédemment cités montre que la bande à 6 eV ne peut provenir d'une interaction entre deux niveaux A_1 , les moments de transition correspondant étant, quels que soient les paramètres utilisés, toujours très voisins.

Remarque—Généralement, on ne peut comparer les valeurs théoriques des états triplets avec les valeurs expérimentales qui proviennent d'une étude des spectres de fluorescence.¹ Cependant, ce type de transition ($S-T$) a fait l'objet pour la pyridine d'une étude en absorption par Evans.²⁹ Cet auteur utilisa la perturbation magnétique fournie par de l'oxygène gazeux sous 90 atmosphères. Il observa une bande de très faible intensité comprise entre 3,6 et 4,0 eV venant se noyer dans celle due à la transition $N \rightarrow A$ qui débute vers 4,0 eV avec un maximum vers 4,5 eV. D'autre part ainsi que le note Evans lui-même, il n'est pas certain que l'oxygène ne perturbe pas notablement la position du triplet en même temps qu'il permet à la transition d'apparaître. Notre calcul nous conduit à la valeur 4,2 eV pour le triplet 3A_1 et 4,8 eV pour le triplet 3B_1 . Ce qui est en accord correct avec l'expérience.

²⁸ N. Matuga et K. Hishimoto, *Z. Phys. Chem.* 13, 140 (1957).