

ETUDE CONFORMATIONNELLE DES FORMES OUVERTES D'UN SPIROPYRANNE BENZOTHIAZOLINIQUE

Y. FERRE, E.-J. VINCENT et J. METZGER

Université d'Aix-Marseille III, Département de Chimie Organique, 13013 Marseille, France

et

A. SAMAT et R. GUGLIELMETTI*

Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Synthèse Organique, 29283 Brest-Cedex, France

(Received in France 8 July 1973; Received in the UK for publication 2 November 1973)

Résumé—Nous décrivons les résultats d'une étude conformationnelle de la diméthylmérocyanine résultant de l'ouverture d'un spiropyranne benzothiazolinique, en considérant les variations de l'énergie électronique π (méthode Pariser, Parr, Pople) et de l'énergie d'interaction de non liaison. Toutes les conformations possibles ont été envisagées et les résultats du calcul sont en faveur d'une forme gauche, ce qui est en accord avec de précédents calculs faisant intervenir l'ensemble (σ , π) des électrons de valence.

Summary—The results of the conformational study of a benzothiazolinic dimethinmerocyanine (open form) are described. Variations of electron π energy (Pariser-Parr-Pople method) and of non bonding energy are considered.

All possible conformations have been investigated and the results of computations give evidence for a twisted structure, confirming a previous study taking account of σ and π electrons (Extended Hückel method).

INTRODUCTION

Tout d'abord nous rappellerons très schématiquement le déroulement possible d'un cycle photochrome dans le cas de spiropyranes benzothiazoliniques.

Nous avons choisi une représentation quinonique pour la forme ouverte (diméthylmérocyanine). La forme *S-cis* intermédiaire doit jouer un rôle important au moment de l'ouverture et de la refermeture du cycle benzopyranique. Les équilibres entre les différentes formes peuvent être contrôlés thermiquement, photochimiquement ou par le milieu (solvant, viscosité, polarité etc).

La forme *S-cis* ne peut être plane par suite de contraintes stériques importantes et de distances entre atomes non liés aberrantes. Quant aux formes *S-trans* elles sont plus facilement coplanaires mais doivent devenir *S-cis* gauches au moment de la fermeture, en consommant une certaine énergie. Des équipes de recherche¹⁻⁴ ont abordé le problème des espèces transitoires dans un cycle photochrome en série indolinique, mais leurs travaux sont souvent inextricables et même contradictoires.

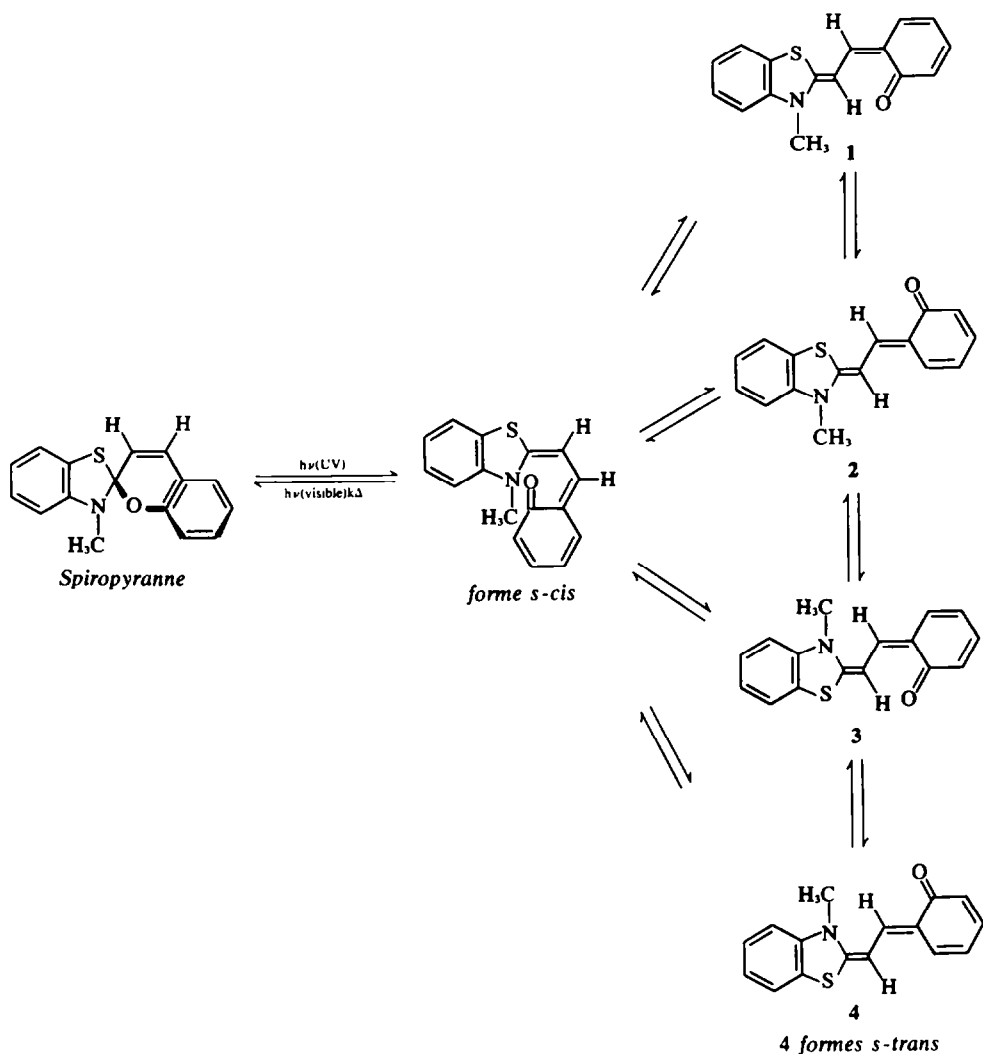
Le manque de moyens technologiques appropriés fait que nous ne pouvons entreprendre actuellement l'étude structurale de la forme ouverte la plus stable, ni d'ailleurs l'étude des espèces transitoires intervenant dans un équilibre photochromi-

que. Aussi avons-nous envisagé d'effectuer une approche théorique conformationnelle d'un spiropyranne benzothiazolinique en choisissant un modèle simple. Cette approche devrait permettre au chimiste organicien de mieux interpréter les phénomènes cinétiques observés et d'orienter la synthèse en vue d'applications déterminées.

Nous avons récemment réalisé,⁵ par la méthode EHT, une première approche théorique de l'étude conformationnelle d'une forme ouverte de spiropyranne. Ces résultats pouvaient être critiquables dans la mesure où cette méthode quantique surestime généralement les effets stériques.^{6,7} De plus, du fait du nombre élevé d'atomes dans ce type de molécules, nous n'avons considéré qu'une structure simplifiée de spiropyranne et qu'un seul des quatre stéréoisomères plans théoriquement envisageables.

Nous étudions ici la stabilité relative de tous les conformères possibles en ajoutant à l'énergie électronique du système π , les termes d'interaction de non liaison.⁸ Ce genre d'approche est en effet de plus en plus utilisé.^{7,9-16}

Dans un travail récent, Tinland et Decoret,¹⁷ comparant les énergies de conjugaison évaluées par la méthode PPP pour les quatre stéréoisomères plans d'un modèle fictif de mérocyanine indolinique, concluent à l'existence préférentielle d'une des formes.



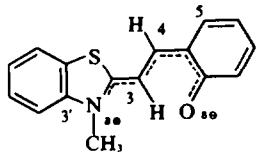
Ce résultat peut cependant prêter à discussion puisqu'il n'a pas été tenu compte des interactions stériques, lesquelles doivent être plus importantes encore, dans le cas d'une molécule indolinique réelle qu'en série benzothiazolinique.

Méthode de calcul

La diméthylmérocyanine étudiée ne comporte qu'un seul substituant, un groupement méthyle fixé en position 3'.

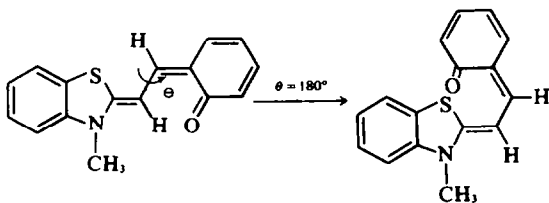
Ce composé admet quatre formes stéréoisomères trans planes 1-4.

Nous nous sommes fixés un modèle de type



quinonique, qui tient compte de diverses données expérimentales relatives à des mérocyanines en milieu apolaire,¹⁸ mais aussi des résultats obtenus par la méthode CNDO/2 à propos de l'influence des paramètres géométriques sur la stabilité électronique de ces molécules.¹⁹

Pour ces modèles, la rotation n'est possible qu'autour de la liaison 3-4. En faisant varier θ de 0 à 180°, tous les conformères sont envisagés puisqu'on passe ainsi d'un isomère plan trans à l'isomère cis correspondant.



A. *Etude du système électronique.* Dans ce calcul, l'énergie liée au squelette σ est considérée comme constante. L'énergie électronique π (E_{elec}) est calculée par la méthode de Pariser, Parr et Pople.^{20,21} Il convient d'ajouter à ce terme l'énergie de répulsion des coeurs, E_{rep} , évaluée selon la formule du "puits positif" de Parr et Pariser:²² $E_{rep} = \sum_{\mu > \nu} Z_{\mu} Z_{\nu} \gamma_{\mu\nu}$; Z_{μ} et Z_{ν} sont les charges de coeur respectives des atomes μ et ν , et $\gamma_{\mu\nu}$ les intégrales dicentriques de répulsion.

Il n'a pas été tenu compte de l'énergie de solvation, les diagrammes électroniques obtenus pour l'état fondamental ne différant que très peu d'un conformère à l'autre.

Les valeurs choisies pour les intégrales monocentriques W_{μ} et $\gamma_{\mu\mu}$ identiques à celles précédemment utilisées,^{23,24} sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Valeurs numériques des intégrales W_{μ} et $\gamma_{\mu\mu}$

Atome μ	Z_{μ}	$-W_{\mu}$ (eV)	$\gamma_{\mu\mu}$ (eV)
C	1	11.16	11.13
N	2	28.59	16.63
O	1	17.70	15.23
S	2	20.00	10.84
CH ₃	2	24.79	11.67

Les intégrales dicentriques $\gamma_{\mu\nu}$ sont évaluées par la formule de Nishimoto et Mataga,²⁵ les intégrales d'échange $\beta_{\mu\nu}$ (uniquement entre atomes liés) par la formule de Kon.²⁶ La valeur de l'intégrale β_{3-4} dépend de l'angle de rotation θ suivant.²⁷ $\beta_{3-4} = \beta_{3-4}^0 \cdot \cos \theta$. Durant la rotation, toutes les longueurs de liaison ainsi que les angles de valence sont gardés inchangés. Ces paramètres géométriques ont été décrits dans notre précédent mémoire⁵ et correspondent pour la partie benzothiazolinique aux données cristallographiques de Srenger.²⁸

B. *Interactions de non liaison.* Plusieurs fonctions de potentiel ont été proposées dans la littérature⁹ pour calculer les interactions de van der Waals entre atomes non liés. Nous avons utilisé ici la formule de Hill.²⁹ $E_{NL} = -(B/r^6) + A^{-Cr}$, où r est la distance interatomique. Les valeurs des paramètres A, B et C^{30,31} sont regroupées dans le Tableau 2. Le groupement méthyle est considéré globalement. Les paramètres relatifs aux interactions mixtes (Me \leftrightarrow S par exemple) sont les moyennes géométriques des valeurs proposées pour les interactions homogènes (Me \leftrightarrow Me, S \leftrightarrow S, dans le cas considéré).

L'énergie totale calculée E_{tot} correspond donc à la somme: $E_{tot} = E_{elec} + E_{Rep} + E_{NL}$.

Tableau 2. Paramétrisation de l'équation de Hill

Nature de l'interaction	A (kcal)	B (kcal)	C (Å ⁻¹)
H-H	65000	150	-4.80
C-H	30000	140	-4.17
C-C	16600	325	-3.63
O-H	61500	141	-4.55
O-C	97000	209	-3.87
S-H	113000	502	-4.05
S-C	56900	738	-3.52
O-S	106300	464	-3.83
Me-O	232000	214	-4.41
Me-C	123000	344	-4.08
Me-H	25000	234	-4.69
Me-S	442000	783	-3.96
O-N	58000	134	-4.27

ANALYSE DES RESULTATS

On constate que l'énergie ($E_{elec} + E_{rep}$) est sensiblement la même pour toutes les formes, quel que soit l'angle de rotation, les écarts énergétiques n'atteignant que quelques centièmes d'électron-volt. Lorsque θ croît de 0 à 90° cette énergie croît, tandis que l'on observe une décompression stérique. Dans le domaine 90-140° c'est l'inverse qui se produit. Pour les valeurs de θ supérieures à 140°, les distances entre atomes non liés deviennent trop faibles pour que l'on envisage l'existence des conformations correspondantes.

En ce qui concerne les formes 1 et 2, deux minimums énergétiques apparaissent, l'un pour $\theta = 30^\circ$, l'autre pour $\theta = 120^\circ$ (Figs 1 et 2). Deux minimums sont également mis en évidence pour les formes 3 et 4, mais à 60° et 120° (Figs 3 et 4).

La comparaison des courbes de variation de l'énergie totale du système en fonction de l'angle de rotation pour les quatre formes (Fig 5) montre que le conformère le plus stable correspondrait à la forme 2 angulaire pour laquelle $\theta = 30^\circ$. On notera que dans ce cas, la différence d'énergie totale ($E_{tot(90)} - E_{tot(30)}$) est par contre faible, ce qui permet de prévoir que l'angle dièdre de déformation de la molécule doit se trouver dans la région de 10 à 40°. La même conclusion est possible pour la forme 1, mais le minimum énergétique est alors moins profond.

L'énergie totale respective des formes 3 et 4 est bien minimale lorsque $\theta = 60^\circ$, mais la différence ($E_{tot(90)} - E_{tot(60)}$) est trop faible (0.025 et 0.066 eV) pour que ce minimum soit significatif. Il serait de toute façon plus élevé d'environ 2 eV que ceux des formes 1 et 2.

Notons que si les formes 3 et 4 sont énergétiquement défavorisées, ceci est dû en grande partie à une interaction stérique de type H \leftrightarrow CH₃ qui n'apparaît pas pour les formes 1 et 2. Cette contrainte stérique est bien entendu maximale pour des structures planes.

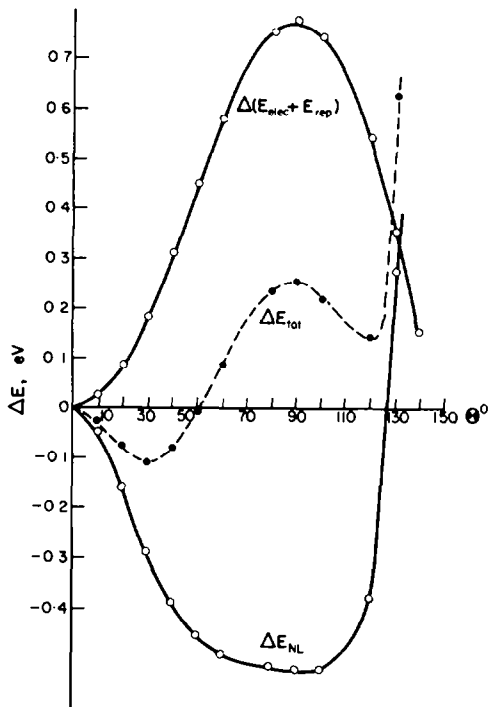


Fig 1. Forme 1: $\Delta(E_{elec} + E_{rep})$, $\Delta(E_{NL})$ et $\Delta E_{tot} = f(\theta)$. Référence énergétique: forme plane ($\theta = 0$). Minimum énergétique pour $\theta = 30^\circ$ et $\theta = 120^\circ$.

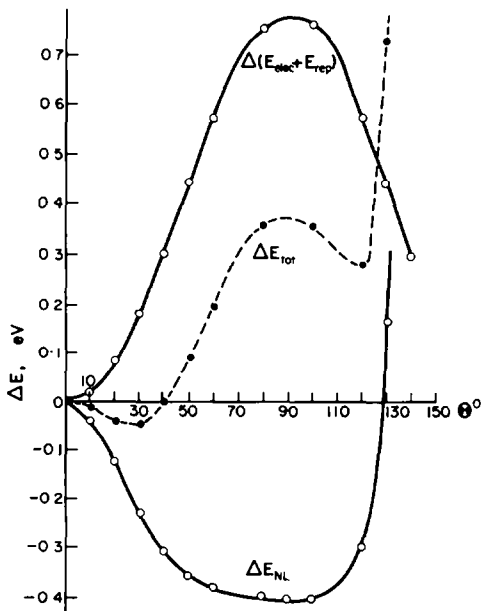


Fig 2. Forme 2: $\Delta(E_{elec} + E_{rep})$, $\Delta(E_{NL})$ et $\Delta E_{tot} = f(\theta)$. Référence énergétique: forme plane ($\theta = 0$). Minimum énergétique pour $\theta = 30^\circ$ et $\theta = 120^\circ$.

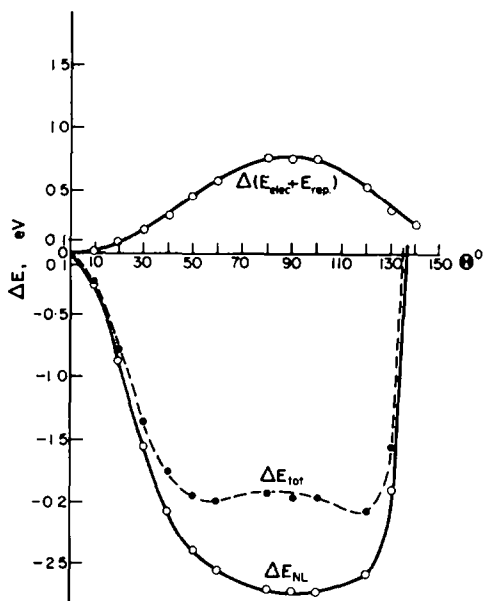


Fig 3. Forme 3: $\Delta(E_{elec} + E_{rep})$, $\Delta(E_{NL})$ et $\Delta E_{tot} = f(\theta)$. Référence énergétique: forme plane ($\theta = 0$). Minimum énergétique pour $\theta = 60^\circ$ et $\theta = 120^\circ$.

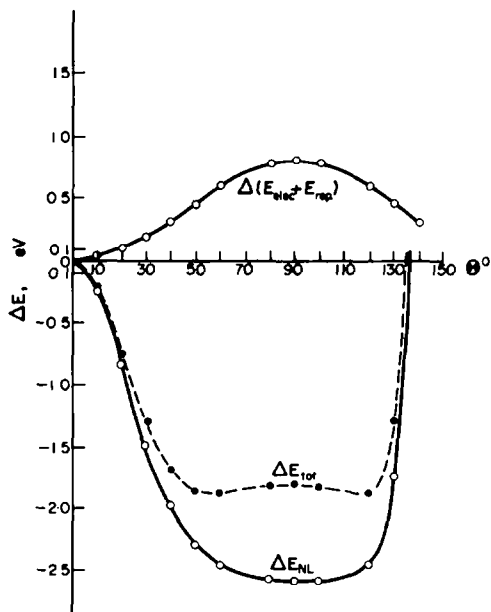
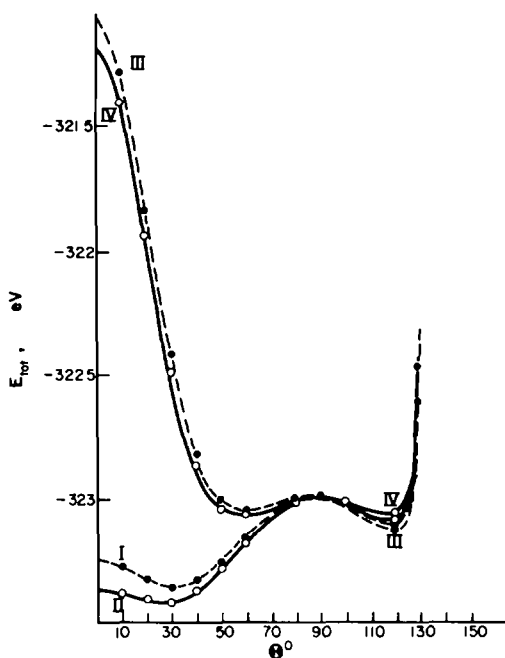


Fig 4. Forme 4: $\Delta(E_{elec} + E_{rep})$, $\Delta(E_{NL})$ et $\Delta E_{tot} = f(\theta)$. Référence énergétique: forme plane ($\theta = 0$). Minimum énergétique pour $\theta = 60^\circ$ et $\theta = 120^\circ$.

Pour toutes les formes apparaît un second minimum pour $\theta = 120^\circ$, ce qui correspond à une forme cis angulaire (angle de rotation par rapport à la forme cis plane: 60°). Suivant les conformères, la différence $(E_{tot(90)} - E_{tot(120)})$ est comprise entre 0.07

Tableau 3. Valeurs énergétiques pour les quatre stéréoisomères

	$E_{\text{tot}}(0^\circ)$ eV	$E_{\text{tot}}(90^\circ)$ eV	θ min $^\circ$	$E_{\text{tot}}(\text{min}^\circ)$ eV	$E_{\text{tot}}(0^\circ) - E_{\text{tot}}(\text{min}^\circ)$ $= \Delta E_{\text{rot}}$ eV	$E_{\text{tot}}(90^\circ) - E_{\text{tot}}(\text{min}^\circ)$ eV
Forme 1	-323.248	-322.992	30	-323.351	+0.103	+0.359
			120	-323.025	-0.144	+0.112
Forme 2	-323.363	-322.986	30	-323.410	+0.047	+0.424
			120	-323.092	-0.271	+0.106
Forme 3	-321.059	-323.030	60	-323.055	+1.996	+0.025
			120	-323.130	+2.071	+0.100
Forme 4	-321.189	-322.995	60	-323.061	+1.872	+0.066
			120	-323.062	+1.873	+0.067

Fig 5. $E_{\text{tot}} = f(\theta)$ pour les quatre formes.

et 0-10 eV. Ce minimum énergétique pourrait être associé à une forme intermédiaire proche de la forme *cis* apparaissant lors de l'ouverture ou de la fermeture du cycle spiropyranne.

En conclusion, ce nouveau travail d'approche de la conformation des diméthylmérocyanines confirme la non planéité de ces molécules, tout au moins dans les limites des approximations que nous nous sommes fixées. Il est, en effet, probable qu'en milieu polaire l'énergie de solvation joue un rôle considérable dans la stabilisation de l'ensemble. Il faut, toutefois, noter que nous avons considéré une molécule ne comportant qu'un groupement méthyle fixé sur l'atome d'azote et que la présence d'autres substituants, en particulier en position 3 ou 5, ne peut qu'accentuer l'angle de rotation entre les plans des parties benzothiazoliniques et "phénoliques", comme nous l'avons précédemment montré.³

Nous adressons nos vifs remerciements à M. le Professeur J. Sandström et au Dr O. Chalvet pour les discussions fructueuses que nous avons échangées.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg et E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **66**, 2465 (1962)
²J. C. Metras, M. Mosse, C. Wippler, *J. Chim. Phys.* **62**, 659 (1965)
³J. Arnaud, C. Wippler et F. Beure-d'Augeres, *J. Phys. Chem.* **64**, 1165 (1967)
⁴T. Bercovici, R. Heiligman-Rim et E. Fischer, *Mol. Photochem.* **1**, 23 (1969)
⁵A. Samat, R. Guglielmetti, Y. Ferre, H. Pommier et J. Metzger, *J. Chim. Phys.* **69**, 1202 (1972)
⁶R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)
⁷H. B. Bürgi et J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1255 (1971)
⁸R. Daudel, *Tetrahedron* **19** (Suppl. 2), 351 (1963)
⁹I. Fischer-Hjalmar, *Tetrahedron* **19**, 1805 (1963)
¹⁰A. Imamura et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5379 (1968)
¹¹V. I. Minkin, I. D. Sadekov, L. L. Popova et Yu. V. Kolodyazhnyi, *J. Gen. Chem. USSR* **40**, 1846 (1970)
¹²C. I. Ghirvu, O. Gropen et P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2023 (1971)
¹³N. Bodor, M. Farkas et N. Trinajstic, *Croat. Chem. Acta* **43**, 107 (1971)
¹⁴H. Stegemeyer et W. Rapp, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **75**, 1165 (1971)
¹⁵A. Bromberg et K. A. Muszkat, *Tetrahedron* **28**, 1265 (1972)
¹⁶T. Beringhelli, A. Gavezzotti et M. Simonetta, *J. Mol. Structure* **12**, 333 (1972)
¹⁷B. Tinland et C. Decoret, *Gazz. Chim. Ital.* **101**, 792 (1971)
¹⁸R. Radeaglia et S. Dähne, *J. Mol. Structure* **5**, 399 (1970)
¹⁹H. Pommier, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Marseille (1972)
²⁰R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 et 767 (1953)
²¹J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
²²R. G. Parr et R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **23**, 711 (1955)
²³G. Salmona, Y. Ferre et E. J. Vincent, *J. Chim. Phys.* **69**, 1292 (1972)
²⁴Y. Ferre, E. J. Vincent, H. Larive et J. Metzger, *Bull. Soc. chim.* 3862 (1972)
²⁵K. Nishimoto et N. Mataga, *Z. phys. Chem.* **12**, 335 (1957)

²⁶H. Kon, *Bull. Chem. Soc. Japan* **18**, 275 (1955)

²⁷H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York (1967)

²⁸E. M. Srenger, *Bull. Soc. chim.* 3970 (1969)

²⁹T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **16**, 399 (1948)

³⁰P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. chim.* 4456 (1967)

³¹N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller et I. J. Tyminski, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 338 (1969)