

LES BENZAZOLES (INDAZOLE, BENZIMIDAZOLE, BENZOTRIAZOLE) STRUCTURE MOLECULAIRE ET PROPRIETES FONDAMENTALES

A. ESCANDE et J. LAPASSET

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Pl. E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

et

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'Etude Physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Pl. E. Bataillon 34060 Montpellier Cedex, France

(Received in France 3 January 1974; Received in the UK for publication 6 February 1974)

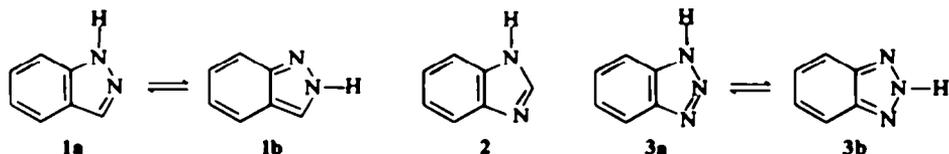
Résumé—Les géométries expérimentales des trois benzazoles, déterminées par rayons X, ont servi de base à un calcul CNDO des caractéristiques de ces molécules: charges et indices de liaison, moments dipolaires, transitions électroniques, énergies associées aux plus hautes orbitales moléculaires occupées. L'accord avec l'expérience est très satisfaisant. Dans le cas de l'indazole et du benzotriazole, le tautomère présent à l'état cristallin est le N(H) 1.

Abstract—CNDO calculation of the characteristics of the three benzazoles has been based on their geometries established by X-ray analysis. Charges, bond orders, dipole moments, electronic transitions, energies associated with the highest-occupied molecular orbitals, have been considered. The agreement with experimental data is very satisfactory. In the crystalline state, indazole and benzotriazole exist in the N(H)1 form.

Si la structure des azoles a fait l'objet de nombreux travaux, celle des benzazoles est par contre beaucoup moins connue.¹ Ainsi la géométrie moléculaire de chacun des azoles (sauf du ν -triazole qui est liquide à température ambiante) a été déterminée plusieurs fois (à différentes températures, par diffraction de rayons X et par diffraction de neutrons²) tandis que celle de trois benzazoles, indazole 1, benzimidazole 2,[†] benzotriazole 3, n'avait jamais été étudiée.

De la même façon, tandis que les applications des méthodes semiempiriques de la chimie théorique se comptent par dizaines dans la série des azoles (voir⁴ pour un traitement systématique), elles sont beaucoup plus rares, plus incomplètes et moins élaborées dans le cas des benzazoles.

Enfin, l'indazole 1 et le benzotriazole 3, présentent un problème de tautomérie: si en solution, il ne fait pas de doute que c'est le tautomère N(H)1, 1a et 3a, qui est le plus stable,¹ on ne sait pas s'il en est de



*Ce travail était déjà fini, quand est apparu une brève communication sur le benzimidazole.¹ Les résultats sont cohérents en tous points; pour les distances interatomiques l'écart est ≤ 0.015 Å.

même à l'état solide (rappelons qu'il est traditionnel dans les azoles de désigner sous le nom d'azote "pyrrolique" celui qui porte le proton, les autres recevant le nom de "pyridiniques").

Résultats de l'étude par rayons X

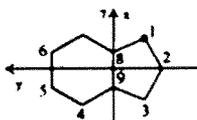
Les détails cristallographiques ainsi que les problèmes d'association intermoléculaire feront l'objet d'une publication séparée.⁵ Dans la Figure 1 sont réunis les angles et les distances interatomiques des six molécules (les atomes d'hydrogène n'ont pas été positionnés); en effet dans le cas du benzotriazole on trouve quatre molécules cristallographiquement indépendantes dans la maille (elles sont peu différentes entre elles). Toutes ces molécules sont planes la distance d'un atome au plan moyen défini par les atomes de carbones et d'azote est $\leq 0.03 \text{ \AA}$.

Bien que les atomes d'hydrogène n'aient pas été localisés, les distances interatomiques ne laissent aucun doute quant à la position du proton sur l'atome d'azote N-1. Comparer par dans le cas de l'indazole les distances 1-8 et 2-3; dans le cas du benzotriazole, aucune des molécules n'a la symétrie C_{2v} du tautomère 3b.

Calculs Semiempiriques

La méthode CNDO/2 a été utilisée dans la paramétrisation originale proposée par ses auteurs.⁶ Il en est de même pour la CNDO/S⁷ excepté le choix des intégrales bicentriques $\gamma_{\mu\nu}$ qui ont été calculées par la formule de Nishimoto et Mataga^{8,9} laquelle donne de bons résultats pour l'étude des transitions électroniques singulet-singulet.^{8,10} Dans la partie interaction de configuration, seules les trente six premières transitions monoexcitées ont été prises en considération.

La géométrie utilisée est celle déterminée par rayons X. Dans le cas du benzotriazole nous avons utilisé une géométrie moyenne des quatre molécules. Les atomes d'hydrogène ont été placés dans la bissectrice de l'angle et à une distance de 1.08 Å pour les CH et 1.02 Å pour le NH. L'axe des x est confondu avec la liaison 8-9, l'axe des y est perpendiculaire au centre de la liaison C₇-C₈.



Les trois composés ont déjà fait l'objet de quelques calculs quantiques à l'aide des différentes méthodes de la chimie théorique (HMO, Del Re, PPP, CNDO et *ab initio*), en utilisant, si nécessaire, des géométries idéales. Dans la plupart des cas, les auteurs ont avant tout cherché à rendre compte des spectres d'absorption électronique; néanmoins certains travaux ont pour objet l'étude de la réactivité chimique,^{12,16,21} de la stabilité thermique,^{15,18-20} des moments dipolaires,^{11,14,16,18,27} et de la spectroscopie RMN du carbone-13²⁵ et de l'azote-14.²⁶

C'est à propos du benzimidazole 2 que l'on trouve le plus de résultats^{11-21,24-27} et en comparaison l'in-

dazole^{15,17,21-23} et le benzotriazole^{15,20-23,26} ont été relativement peu étudiés.

Diagrammes électroniques. Le Tableau 1 contient les charges et le Tableau 2 les indices de liaisons calculés pour les trois benzazoles. Dans tous les composés étudiés, l'atome d'azote "pyrrolique" prend une charge nette $\delta\pi$ positive, par suite de la délocalisation de son doublet $2p\pi$ sur les atomes du système conjugué, mais en même temps il se produit un transfert de charges σ des atomes voisins, tous moins électropositifs que lui, de telle sorte que cet atome a encore, au total, une charge électrique négative.

L'atome d'azote "pyridinique", au contraire, est électron attracteur π et faiblement électron donneur σ (du moins pour le benzimidazole, car dans les autres molécules, cet atome, subissant l'effet électron attracteur σ de l'atome d'azote "pyrrolique", devient électron donneur σ et son caractère électron attracteur π est moins marqué).

Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux obtenus sur d'autres molécules hétérocycliques,¹⁰ mais en total désaccord avec les travaux SCF. MO de Gelus, Vay et Berthier¹⁸ sur la molécule de benzimidazole où l'atome d'azote "pyridinique" prend un caractère électron donneur π .

Il convient également de noter que si tous les atomes d'azote portent une charge globale nette $\delta(\sigma + \pi)$ négative, en accord avec les critères d'électronégativité, l'atome d'azote en position 2 du benzotriazole porte une charge totale nulle dans le cas du calcul CNDO/2.

Si les deux méthodes CNDO décrivent d'une manière cohérente la répartition électronique du système hétérocyclique, les résultats obtenus, pour la distribution au niveau du cycle benzénique, diffèrent suivant le choix du modèle et il nous a semblé intéressant de voir s'il était possible de trouver de relations entre la distribution électronique et certaines propriétés spectroscopiques obtenues par RMN, d'une part et les distances interatomiques, d'autre part.

L'étude par RMN protonique du benzimidazole²⁸ et du benzotriazole²⁹ ainsi que celle par RMN du ¹³C du benzimidazole²⁵ indiquent que l'échange protonique entre les sites azotés 1 et 3 est très rapide et qu'au niveau de l'observation expérimentale la molécule possède une symétrie C_{2v} .¹ Les calculs théoriques s'effectuant sur des molécules à structure fixe, on est obligé, soit d'utiliser des valeurs moyennes, soit de faire les comparaisons avec les dérivés méthylés.

Les tentatives de corrélation entre les charges totales ($\sigma + \pi$) des atomes de carbone et les déplacements chimiques des protons correspondants sont décevants autant par la méthode CNDO/S que la méthode CNDO/2. Par contre, les variations des déplacements chimiques sont bien représentés par la méthode CNDO/2.

L'analyse des indices de liaison π montre que la liaison CN est très localisée ($p_{23} = 0.80$). Günther²² a suggéré que le rapport des constantes de couplage *ortho* correspondant aux protons du noyau aromatique des dérivés benzohétérocycliques pouvait être une mesure qualitative du degré de localisation des liaisons π . Une localisation complète doit conduire à une valeur se rapprochant de 0.5, une équivalence totale des liaisons π à une valeur proche de l'unité.

Que l'on utilise les constantes de couplage mesurées sur l'indazole,²⁰ le benzimidazole,²³ ou le

benzotriazole²⁴ (valeurs moyennes) ou celles mesurées sur le méthyl-1 indazole,²⁰ le méthyl-1 benzimidazole,²³ ou le méthyl-1 benzotriazole,²⁴ on obtient des résultats voisins. Si l'on appelle $J_{34}/J_{45} \approx J_{56}/J_{67}$, $R(J)$ et $p_{34}/p_{45} \approx p_{56}/p_{67}$, $R(p)$, on trouve indazole, $R(J) \approx 0.85$, $R(p) \approx 0.74$; benzimidazole, $R(J) \approx 0.88$, $R(p) \approx 0.88$; benzotriazole, $R(J) \approx 0.83$, $R(p) \approx 0.79$.

On voit qu'expérimentalement les trois benzazoles se ressemblent, tandis que le calcul indique un ordre de localisation décroissant: indazole >

Tableau 1. Répartition électronique: charges

Composé	Atomes	CNDO/2		CNDO/S	
		$\sigma + \pi$	π	$\sigma + \pi$	π
Indazole	N1	5.0878	1.7117	5.0816	1.7556
	N2	5.1001	1.1553	5.1629	1.2067
	C3	3.9295	1.0128	3.9404	0.9539
	C4	3.9699	0.9737	3.9938	0.9658
	C5	4.0297	1.0560	4.0446	1.0571
	C6	3.9731	0.9776	3.9966	0.9650
	C7	4.0441	1.0596	4.0428	1.0647
	C8	3.8802	0.9743	3.9098	0.9543
	C9	4.0432	1.0790	4.0279	1.0768
	H1	0.8991		0.8832	
	H3	1.0101		0.9749	
	H4	1.0129		0.9838	
	H5	1.0077		0.9881	
	H6	1.0103		0.9845	
H7	1.0023		0.9850		
Benzimidazole	N1	5.1282	1.6726	5.0977	1.7226
	C2	3.8158	0.9522	3.8750	0.9362
	N3	5.2250	1.2110	5.2369	1.2106
	C4	4.0135	1.0117	4.0211	1.0087
	C5	4.0154	1.0359	4.0265	1.0264
	C6	3.9926	1.0134	4.0234	1.0111
	C7	4.0316	1.0452	4.0289	1.0433
	C8	3.9227	1.0343	3.9527	1.0340
	C9	3.9268	1.0237	3.9507	1.0071
	H1	0.8933		0.8891	
	H2	1.0098		0.9552	
	H4	1.0010		0.9793	
	H5	1.0084		0.9883	
	H6	1.0132		0.9891	
H7	1.0036		0.9862		
Benzotriazole	N1	5.0665	1.6532	5.0440	1.6990
	N2	5.0009	1.0659	5.0585	1.1143
	N3	5.1302	1.1560	5.1363	1.1139
	C4	3.9991	0.9935	4.0037	0.9790
	C5	4.0114	1.0351	4.0250	1.0322
	C6	3.9834	0.9980	4.0081	0.9834
	C7	4.0329	1.0459	4.0312	1.0509
	C8	3.9171	1.0141	3.9317	0.9971
	C9	3.9463	1.0383	3.9546	1.0303
	H1	0.8935		0.8755	
	H4	0.9999		0.9755	
	H5	1.0095		0.9883	
	H6	1.0010		0.9850	
	H7	0.9983		0.9814	

Tableau 2. Répartition électronique: Indices de liaison

Composés	Liaisons	CNDO/2	CNDO/S
Indazole	L12	0.3623	0.3258
	L18	0.4554	0.4260
	L23	0.8438	0.8497
	L39	0.4561	0.4445
	L45	0.7554	0.7497
	L49	0.5473	0.5542
	L56	0.5593	0.5680
	L67	0.7535	0.7474
	L78	0.5501	0.5579
Benzimidazole	L89	0.5935	0.6015
	L12	0.4868	0.4529
	L18	0.3840	0.3652
	L23	0.8227	0.8276
	L39	0.3995	0.4157
	L45	0.7011	0.7028
	L49	0.6061	0.5997
	L56	0.6218	0.6228
	L67	0.7073	0.7062
Benzotriazole	L78	0.6014	0.6041
	L89	0.5943	0.5957
	L12	0.4755	0.4341
	L18	0.4252	0.4111
	L23	0.8046	0.8084
	L39	0.4541	0.4700
	L45	0.7407	0.7420
	L49	0.5573	0.5507
	L56	0.5829	0.5844
L67	0.7392	0.7377	
L78	0.5618	0.5641	
L89	0.6047	0.6036	

benzotriazole > benzimidazole; pour ce dernier il y a coïncidence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

Les distances interatomiques des trois benzazoles avaient été calculées par Dewar et Gleicher¹⁵ par deux méthodes différentes (PPP et SPO); une régression linéaire multiple* montre que la corrélation entre les distances expérimentales et calculée est mauvaise; on obtient des meilleurs résultats en comparant les distances expérimentales avec les indices de liaison p_n que nous avons donné dans le Tableau 2, spécialement avec ceux calculés par la méthode CNDO/2. La pente, l'ordonnée à l'origine, le carré du coefficient de régression multiple des différents calculs sont réunis dans le Tableau 3. Pour la liaison CC, deux points sortent nettement de l'intervalle de confiance: ils correspondent aux liaisons 3-9 de l'indazole ($R = 1.40 \text{ \AA}$) et 4-5 du benzimidazole ($R = 1.40 \text{ \AA}$), la première plus courte et la seconde plus longue que la laissait prévoir le calcul (la valeur de Van der Meer³ pour la liaison 4-5

du benzimidazole, 1.386 \AA ; est plus cohérente avec le calcul).

Moments dipolaires. Les moments dipolaires que nous avons calculés** figurent dans le Tableau 4; à côté nous avons donné les valeurs expérimentales de la littérature: l'accord est très satisfaisant, la marge d'erreur n'excédant pas 6%, quel que soit la méthode utilisée (il convient de noter que le calcul CNDO/S de Ferré²⁷ sur le benzimidazole, avec une géométrie légèrement différente de celle que nous avons utilisé, conduit à une valeur de 4.05 D, plus proche de l'expérimentale).

On remarquera également que la méthode CNDO/S surestime systématiquement les moments dipolaires (excepté pour le benzimidazole). Ceci a été déjà signalé par de nombreux auteurs lors de calculs sur des molécules hétérocycliques^{10,36-39} ou même sur des hydrocarbures comme l'azulène.⁴⁰

Del Bene et Jaffé⁷ ont noté que, bien que leur méthode soit paramétrisée pour l'étude des propriétés spécifiques aux états excités, elle donne souvent d'excellents résultats sur les propriétés de l'état fondamental: c'est ce que nous observons dans le cas présent.

Spectres d'absorption électronique

Dans le Tableau 5 sont regroupés les divers paramètres spectraux calculés (énergie de transition singulet-singulet en eV, forces oscillatrices en unités cgs, composantes du moment de transition et angle de polarisation) et les données relatives aux spectres expérimentaux.

Dans le calcul d'interaction de configuration on n'a pris en considération que les trente six premières configurations monoexcitées de plus basse énergie.

Les quatre bandes de type $\pi - \pi^*$ situées au delà de 200 nm et notées α , β , β' et β'' dans la terminologie de Clar,⁴⁴ bandes que l'on retrouve systématiquement dans ce type de composés,^{10,47,48} sont ici parfaitement mises en évidence; l'accord entre le calcul et l'expérience est très satisfaisant autant par la position relative des diverses bandes d'absorption que par leur intensité; les transitions $\pi - \pi^*$ sont tout à fait comparables à celles obtenues par des méthodes π , PPP et PPP-VESCF.²¹⁻²³

On peut également noter que les deux bandes β et β' sont d'énergie très voisines (surtout dans le cas de la molécule d'indazole) et que la première transition $n - \pi^*$ se trouve toujours située entre les deux premières bandes d'absorption $\pi - \pi^*$.

Une étude de spectroscopie de fluorescence⁴² montre que pour les trois composés étudiés les deux bandes d'adsorption de plus basse énergie sont polarisées de manière très différente et que dans le cas du benzimidazole les angles de polarisation de la première et troisième transition sont voisins. Ces faits expérimentaux confirment la validité de nos calculs, puisque les différences angulaires entre les deux premiers moments de transition des molécules de l'indazole, de benzimidazole et de benzotriazole sont respectivement de 99, 149 et 105

*Nous remercions MM. R. Phan Tan Luu et D. Mathieu (Université de Provence) pour nous avoir facilité leur programme de calcul.

Tableau 3. Distances interatomiques: comparaison expérience-calcul $R_{n,n}^{exp}(\text{\AA}) = A + B R_{n,n}^{calc}(\text{\AA})$ (PPP et SPO¹³), $R_{n,n}^{calc}(\text{\AA}) = C + D p_{n,n}$ (CNDO/2 et CNDO/S)

Méthode de calcul:	Liaison CC	Liaisons CN
PPP ¹⁴	A = 0.76 ± 0.31	A = 0.79 ± 0.23
	B = 0.45 ± 0.22	B = 0.41 ± 0.15
SPO ¹³	RM ² = 0.208	RM ² = 0.543
	A = 0.78 ± 0.18	A = 0.78 ± 0.25
	B = 0.44 ± 0.13	B = 0.42 ± 0.17
CNDO/2	RM ² = 0.413	RM ² = 0.510
	C = 1.51 ± 0.02*	C = 1.45 ± 0.01*
	D = -0.18 ± 0.03	D = -0.18 ± 0.02
CNDO/S	RM ² = 0.635	RM ² = 0.923
	C = 1.50 ± 0.02	C = 1.44 ± 0.02
	D = 0.18 ± 0.004	D = 0.17 ± 0.03
	RM ² = 0.597	RM ² = 0.879

* Comparer à la relation classique proposée par Julg:¹⁴ $R_{n,n}(\text{\AA}) = 1.52 - 0.19 P_{n,n}$.

* Comparer à la relation de Häfelinger:¹³ $R_{n,n}(\text{\AA}) = 1.44 - 0.17 P_{n,n}$.

Tableau 4. Moments dipolaires calculés et expérimentaux des benzazoles

Composé	Méthode de calcul	μ_{N1}^z	μ_{N2}^z	μ_{N3}^z	μ_{N4}^z	μ total	μ exp (D)
Indazole	CNDO/S	0.45	0.61	0.31	1.34	2.09	1.85 ¹⁴
	CNDO/2	0.66	-0.07	0.35	1.40	1.67	
Benzimidazole	CNDO/S	1.72	-0.98	2.09	0.15	3.90	4.03 ¹⁴
	CNDO/2	1.49	-1.01	2.25	0.14	3.84	
Benzotriazole	CNDO/S	1.64	0.81	1.88	1.72	4.34	4.07 ¹⁴
	CNDO/2	1.38	-0.06	2.06	1.86	3.89	

Tableau 5. Spectres d'absorption électronique (méthode CNDO/S)

Composés	$E_{e,v}$	f(cgs)	M_x	M_y	θ^* (degré)	Type	Notation de Clar ¹⁶	Spectres observés eV (log ϵ)
Indazole	4.32	0.045	-0.319	-0.133	23	$\pi - \pi^*$	α	4.19-4.37 (3.61)
	4.87	0.000	0	0		$n - \pi^*$		
	5.10	0.124	-0.129	0.511	-76	$\pi - \pi^*$	ρ	4.90 (3.64)
	5.79	0.754	0.630	1.05	59	$\pi - \pi^*$	β	5.60
	5.81	0.544	-0.495	0.909	-61	$\pi - \pi^*$	β'	
	5.99	0.000	0	0		$n - \pi^*$		
	6.27	0.427	0.661	-0.584	-41	$\pi - \pi^*$		Réf 43
Benzimidazole	4.27	0.020	0.071	0.218	72	$\pi - \pi^*$	α	4.55 (3.83) 4.40 (3.80)
	4.69	0.000	0	0		$n - \pi^*$		
	4.98	0.175	-0.147	0.617	-77	$\pi - \pi^*$	ρ	5.08 (3.74) 6.02 (3.73)
	5.61	0.434	-0.612	-0.714	49	$\pi - \pi^*$	β	6.14 (4.6) 6.02 (4.50)
	5.86	0.712	-0.254	1.150	-78	$\pi - \pi^*$	β'	
	5.94	0.000	0	0		$n - \pi^*$		
	6.13	0.485	-0.914	0.260	-16	$\pi - \pi^*$		Réf 41 Réf 42
Benzotriazole	4.31	0.042	0.257	0.217	40	$\pi - \pi^*$	α	4.51 (3.7) 4.45
	4.47	0.000	0	0		$n - \pi^*$		
	4.95	0.265	-0.332	0.709	-65	$\pi - \pi^*$	ρ	4.77 (3.75) 4.98
	5.63	0.416	0.621	0.678	47	$\pi - \pi^*$	β	
	5.64	0.000	0	0		$n - \pi^*$		Réf 44 Réf 45
	5.87	0.575	0.087	-1.054	-85	$\pi - \pi^*$	β'	
	6.22	0.262	0.674	0.168	-41	$\pi - \pi^*$		

* Angle de polarisation de la transition par rapport à l'axe des x et compté positivement dans le sens trigonométrique direct.

Tableau 6. Energies associées aux plus hautes orbitales moléculaires occupées

Méthode de calcul		Indazole	Benzimidazole	Benzotriazole
CNDO/2	$-\epsilon_{a_1}$	11.63(π)	11.47(π)	11.66(π)
	$-\epsilon_{a_2}$	12.00(π)	11.81(π)	12.21(π)
	$-\epsilon_{a_3}$	13.14(σ)	12.76($\sigma + n$)	13.13(σ)
CNDO/S	$-\epsilon_{a_1}$	9.11(π)	8.85(π)	9.22(π)
	$-\epsilon_{a_2}$	9.20(π)	9.10(π)	9.36(π)
	$-\epsilon_{a_3}$	11.24(π)	11.11(n)	11.48($n + \sigma$)
	$-\epsilon_{a_4}$	11.65(σ)	11.53(π)	
	$-\epsilon_{a_5}$	11.90(n)		

degrés et que l'écart entre les angles de polarisation de la première et troisième transition du benzimidazole n'est que de 23°.

Schutt et Zimmermann²² ont également observé une bande singulet-triplet pour ce type de composés: indazole à 2.6 eV, benzimidazole à 2.8 eV et benzotriazole à 2.8 eV. Les seules transitions $S_0 \rightarrow T^*$ calculées, dont la force oscillatrice ne soit pas trop faible, se situent à 3.43 eV pour l'indazole, 3.90 eV pour le benzimidazole et 3.92 pour le benzotriazole. Nous avons déjà rencontré un tel désaccord avec l'expérience¹⁰ qui serait dû à l'utilisation du formalisme de Nishimoto et Mataga⁹ pour l'évaluation des intégrales biélectroniques.

Energies associées aux plus hautes orbitales moléculaires occupées. D'après le théorème de Koopmans,²³ le potentiel d'ionisation moléculaire vertical est égal, au signe près, à l'énergie ϵ_a associée à la plus haute orbitale moléculaire occupée.

Le calcul attribue dans tous les cas une symétrie d'ordre π aux deux plus hautes orbitales moléculaires occupées ψ_{a_1} et ψ_{a_2} , et une symétrie d'ordre σ ou n pour l'orbitale ψ_{a_3} , excepté dans le cas de la molécule d'indazole lorsqu'on utilise comme modèle théorique la CNDO/S; on observe dans ce cas l'ordre suivant: les trois premières orbitales moléculaires sont de symétrie σ et n (avec pour cette dernière orbitale moléculaire une participation du doublet libre de l'atome d'azote en position 2 de 44%). On peut encore noter que dans le calcul CNDO/S les valeurs théoriques des deux premiers potentiels d'ionisation sont très proches l'une de l'autre (dans le cas de l'indazole l'écart n'est que de 0.09 eV).

Les résultats expérimentaux sur ce type de composés sont encore peu nombreux; toutefois on peut signaler les résultats obtenus par spectroscopie photoélectronique concernant le benzofurane,^{20,21} l'indole,^{20,21} et le benzothiazole²² et noter que les résultats théoriques obtenus avec la méthode CNDO/S sont très proches des valeurs expérimentales de la SPE.^{22,23} Ces valeurs sont cependant légèrement différentes de celles obtenues par une méthode PPP-VESCF,²¹ mais tout à fait comparables aux résultats PPP de Kamiya.²¹

REFERENCES

1. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky et P. Linda, *Heteroaromatic Tautomerism*, Academic Press, New York (sous presse)
2. P. Wheatley, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5 (Ed A. R. Katritzky), Academic Press, New York (1973)
3. C. J. Dik-Edixhoven, H. Schenk et H. van der Meer, *Crystal. Struct. Comm.* 2 23 (1973)
4. M. Roche et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1097 (1969); M. Roche et L. Pujol, *Ibid.* 273 (1973); M. Roche et L. Pujol, *J. Chim. Phys.* 68, 465 (1971); M. Roche, *Thèse*, Marseille (1970)
5. A. Escande et J. Lapasset, résultats non publiés
6. J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966)
7. J. Del Bene et H. H. Jaffé, *Ibid.* 48, 1807, 4050 (1968); 49, 1221 (1968); 50, 1226 (1969)
8. R. L. Ellis, G. Kuehnlenz et H. H. Jaffé, *Theoret. Chim. Acta* 26, 131 (1972)
9. K. Nishimoto et N. Mataga, *Z. Phys. Chem.* 12, 335 (1957)
10. Y. Ferré, R. Faure et E. J. Vincent, *J. Chim. Phys.* 69, 861 (1972)
11. A. Pullman, B. Pullman et G. Berthier, *C.R. Acad. Sci.* 243C, 380 (1959)
12. R. D. Brown et M. L. Heffernan, *J. Chem. Soc.* 4288 (1956)
13. O. E. Polansky et G. Derflinger, *Monatsh.* 92, 1114 (1961)
14. H. Berthod et A. Pullman, *J. Chim. Phys.* 62, 942 (1965)
15. M. J. S. Dewar et G. J. Gleicher, *J. Chem. Phys.* 44, 759 (1966)
16. V. I. Minkin, A. F. Pozharskii et Y. A. Ostroumov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 4, 551 (1966)
17. G. Favini et A. Gamba, *J. Chim. Phys.* 64, 1443 (1967)
18. M. Gelus, P. M. Vay et G. Berthier, *Theoret. Chim. Acta* 9, 182 (1967)
19. M. J. S. Dewar et T. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 796 (1969)
20. M. J. S. Dewar, A. J. Harget et N. Trinajstic, *Ibid.* 91, 6321 (1969)
21. M. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 3344 (1970)
22. Z. Yoshida et T. Kobayashi, *Theoret. Chim. Acta* 19, 377 (1970)
23. Z. Yoshida et T. Kobayashi, *Ibid.* 20, 216 (1971)
24. O. Serafimov, W. Seifert, R. Krabig et H. Zimmermann, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 75, 3 (1971)
25. R. J. Pugmire et D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1880 (1971)
26. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewsky, Z. Grabawski et G. A. Webb, *Tetrahedron* 28, 637 (1972)
27. Y. Ferré, *Thèse*, Marseille (1972)

- ²⁸J. Elguero, A. Fruchier et S. Mignonac-Mondon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2916 (1972)
- ²⁹R. E. Rondeau, H. M. Rosenberg et D. J. Dunbar, *J. Mol. Spectroscopy* 26, 139 (1968)
- ³⁰J. Elguero, A. Fruchier, R. Jacquier et U. Scheidegger, *J. Chim. Phys.* 68, 1113 (1971)
- ³¹R. E. Rondeau, *J. Mol. Spectroscopy* 29, 305 (1969); $J_{aa} = 6.96$, $J_{ab} = 8.34$, $J_{bb} = 8.36$
- ³²H. Günther, *Tetrahedron Letters* 2967 (1967)
- ³³G. Häfelinger, *Chem. Ber.* 103, 2902 (1970)
- ³⁴J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 5136 (1965)
- ³⁵V. I. Minkin, O. A. Osipov et Y. A. Zhdanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, p. 120, Plenum Press (1970)
- ³⁶P. Mauret, J. P. Fayet, M. Fabre, J. Elguero et J. Mendoza, *J. Chim. Phys.* 71, 115 (1974)
- ³⁷B. Tinland, *Spectrosc. Letters* 1, 407 (1968)
- ³⁸B. Tinland et C. Decoret, *Ibid.* 3, 345 (1970)
- ³⁹C. Leibovici et J. F. Labarre, *J. Chim. Phys.* 67, 1664 (1970)
- ⁴⁰C. Leibovici et J. Streith, *Tetrahedron Letters* 387 (1971)
- ⁴¹C. Leibovici et O. Chalvet, *Theoret. Chim. Acta* 19, 102 (1970)
- ⁴²G. Leandri, A. Mangini, F. Montanari et R. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.* 85, 769 (1955)
- ⁴³H. U. Schutt et H. Zimmermann, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 67, 54 (1963)
- ⁴⁴J. M. Barclay, N. Campbell et G. Dodds, *J. Chem. Soc.* 113 (1941)
- ⁴⁵H. Ley et H. Specker, *Ber.* 72, 192 (1939)
- ⁴⁶J. E. Fagel et G. W. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4360 (1951)
- ⁴⁷A. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Springer Verlag, Berlin (1941)
- ⁴⁸J. R. Platt, *Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules: a Source Book*, John Wiley, New York (1964)
- ⁴⁹F. Momicchioli et A. Rastelli, *J. Mol. Spectroscopy* 22, 310 (1967)
- ⁵⁰T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1934)
- ⁵¹J. H. Eland, *J. Mass Spectr. and Ion Phys.* 2, 471 (1969)
- ⁵²M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic et S. D. Worley, *Tetrahedron* 26, 4505 (1970)
- ⁵³G. Salmona, R. Faure et E. J. Vincent, *Tetrahedron Letters* (sous presse)
- ⁵⁴G. Salmona, Y. Ferré et E. J. Vincent, *J. Chim. Phys.* 67, 1292 (1972)
- ⁵⁵A. Julg, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 25 (1963)
- ⁵⁶G. Häfelinger, *Chem. Ber.* 103, 2902 (1970)