

INTERACTIONS DE TYPE 1-4 DANS LA PIPERAZINE, LE DIOXANNE-1, 4, LE DITHIANNE-1, 4¹

D. GONBEAU, M. LOUDET et G. PFISTER-GUILLOUZO*
Laboratoire de Chimie Organique Physique I.U.R.S., Avenue Philippon, 64000 Pau, France

(Received in France 29 January 1979)

Abstract—1,4-Interactions in piperazine, 1,4-dioxan and 1,4-dithian are analysed in terms of through-space and through-bond contributions, reformulated in the framework of a SCF *ab initio* (STO 3G) treatment. Lone pair splittings in PES spectra are discussed. The analysis quoted draws attention to some of the difficulties involved in generalisation of through-bond interactions and point to the different contributions of oxygen and sulphur.

Résumé—Les interactions de type 1,4 ont été analysées sur la base des concepts through-bond et through-space (à travers l'espace et à travers liaisons) reformulés dans le cadre d'un traitement SCF *ab initio*. L'analyse effectuée a fait apparaître la difficulté d'une généralisation sur les processus d'interactions à travers liaisons et met en évidence un comportement nettement différencié entre le soufre et l'oxygène.

De nombreux travaux ont mis en évidence l'apport de la spectroscopie photoélectronique pour résoudre les problèmes de structure et/ou conformationnels. L'exploitation de ces données expérimentales est généralement réalisée à partir de concepts qualitatifs d'interaction à travers l'espace et à travers les liaisons entre orbitales localisées (paires libres) ou semi localisées (système π). Le but de ce travail a été de tenter d'expliquer de façon plus quantitative l'importance relative de ces interactions.

Nous avons repris pour cela les idées de base développées par Heilbronner² reformulant, dans le cadre d'un traitement SCF multi-électronique, les schémas d'interaction à travers l'espace et à travers les liaisons initialement proposés par Hoffman.³ Une telle approche conserve évidemment des limites puisque les résultats obtenus sont dépendants de la méthode de calcul utilisée; ceci nous a amené à examiner les interactions de type 1-4 pour une conformation chaise en analysant essentiellement leur évolution selon la nature des hétéroatomes en position 1 et 4. Nous avons choisi comme modèles la piperazine, le dioxanne-1,4 et le dithianne-1,4.

* En fait tous les éléments $F_{\lambda_a \lambda_b}$ sont différents de zéro et il est nécessaire de fixer une limite au delà de laquelle une interaction à travers l'espace puisse être négligée. Cette limite dépend du problème examiné, mais également de la valeur du rapport: $(F_{\lambda_a \lambda_b})^2 / (F_{\lambda_a \lambda_a} - F_{\lambda_b \lambda_b})$ (dans le cas d'un traitement perturbatif au second ordre).

^b Comme précédemment tous les éléments non diagonaux du type $F_{\psi_a \psi_b}$ sont différents de zéro; deux cas sont à considérer:

(1) Éléments non diagonaux petits devant la différence des éléments diagonaux correspondants; il est alors possible de calculer par une approximation du second ordre la destabilisation due aux interactions à travers liaisons

$$\tau_{a'} = \sum_j \tau_{a'j} = \sum_j [(F_{\psi_a \psi_j})^2 / (F_{\psi_a \psi_a} - F_{\psi_j \psi_j})].$$

(2) Éléments non diagonaux grands devant la différence des éléments diagonaux correspondants; dans ce cas seule une diagonalisation totale de F_ψ permet d'évaluer les interactions à travers liaisons.

Méthode de calcul

Pour une molécule à couches fermées avec 2N électrons, les N orbitales moléculaires canoniques (OMC) ϕ_j sont obtenues par résolution des équations de Hartree-Fock: $F\phi_j = \epsilon_j \phi_j$ ($j = 1, 2, \dots, N$), où F: opérateur de Fock; ϵ_j : énergie de l'OMC ϕ_j . Il est possible de passer par transformation unitaire du jeu d'orbitales moléculaires canoniques ϕ_j à un jeu d'orbitales moléculaires localisées λ_j (OML): $\lambda = L\phi$. La matrice Hartree-Fock devient: $F_\lambda = LF_\phi L^T$.

Interactions à travers l'espace. L'examen des éléments non diagonaux de la matrice pleine F_λ permet de caractériser les interactions à travers l'espace. L'interaction entre deux orbitales moléculaires localisées λ_a et λ_b est qualifiée d'interaction à travers l'espace si l'élément non diagonal $F_{\lambda_a \lambda_b}$ diffère de façon significative de zéro.^a

Interactions à travers liaisons. Pour discuter des interactions à travers liaisons entre deux OML λ_a et λ_b , il est possible de mettre la matrice F_λ sous une forme partiellement diagonale F_ψ et de procéder à un examen des éléments non diagonaux de cette matrice. L'obtention de cette matrice F_ψ passe par un certain nombre d'étapes que nous allons examiner: (1) annulation dans la matrice F_λ des éléments non diagonaux associés aux lignes et colonnes a et b; (2) diagonalisation de cette matrice et obtention d'un jeu d'orbitales moléculaires pré-anoniques (OMPC) $\psi = P\lambda$, et (3) expression de F_λ dans la base des ψ : $F_\lambda \rightarrow F_\psi = PF_\lambda P^T$. (obtention des éléments non diagonaux qui lient les OMPC ψ_a , ψ_b (combinaisons de λ_a et λ_b) aux OMPC ψ_j ($j \neq a, b$) dites orbitales relais).

Nous dirons qu'il y a interaction à travers liaisons entre λ_a et λ_b si au moins un des éléments non diagonaux $F_{\psi_a \psi_j}$ ($j \neq a, b$) et/ou $F_{\psi_j \psi_b}$ ($j \neq a, b$) diffère de façon significative de zéro.^b

Ce découpage en interactions à travers l'espace et les liaisons bien qu'étroitement lié au modèle SCF adopté va toutefois permettre des comparaisons entre systèmes voisins.

Pour ce travail, les calculs de base ont été réalisés en méthode *ab initio* à l'aide du programme Gaussian 70 en

utilisant la base minimale STO-3G.⁴ Le procédé de localisation choisi est celui de Foster Boys⁵ adapté au programme Gaussian 70 par Peeters.⁶ Les géométries adoptées pour la pipérazine, le dioxanne-1,4 et le dithiane-1,4 correspondent à des géométries standards.⁷

RÉSULTATS

Pipérazines. Nelsen et Buschek⁸ ont examiné les spectres photoélectroniques de pipérazines ($R = H, R = CH_3$). Ils ont envisagé *a priori* trois conformations chaises (Fig. 1). Dans le cas du dérivé diméthylé ($R = CH_3$), aucun éclatement n'est apparu dans le spectre photoélectronique; par contre, pour $R = H$, un éclatement de 0.55 eV a été observé.

Sur la base de concepts qualitatifs, l'interaction à travers les liaisons est attendue importante dans le cas de la conformation C (eq, eq) et plus faible pour les conformations A (ax, ax) et B (ax, eq); par contre, l'interaction à travers l'espace est estimée notable dans le cas de la conformation B (ax, eq), ceci conduisant tout au moins pour le dérivé diméthylé à proposer une forme A.

Par ailleurs, les éclatements calculés en EHT (0.168 eV (A ax, ax); 0.476 eV (B ax, eq); 1.654 eV (C eq, eq)) amènent ces auteurs à proposer un mélange de conformations A et B pour $R = H$ et une forme A pour $R = CH_3$, résultat en accord avec les conclusions déduites de l'analyse du spectre RMN en solution⁹ et du spectre de microondes.¹⁰

Nous avons, pour notre part, examiné la pipérazine ($R = H$) dans les trois conformations A(ax, ax), B(ax, eq) et C(eq, eq).

Les deux dernières orbitales moléculaires canoniques occupées ϕ caractéristiques des paires libres en position 1 et 4 et leurs énergies associées sont: (a) pour la conformation A paires axiales: $1a_n \epsilon = -7.76$ eV; $1b_n \epsilon = -8.16$ eV; $\Delta\epsilon = 0.40$ eV; (b) pour la conformation B paires axiale-équatoriale: $1a' \epsilon = -7.45$ eV; $2a' \epsilon = -8.33$ eV; $\Delta\epsilon = 0.88$ eV; (c) pour la conformation C paires équatoriales: $1a_n \epsilon = -6.80$ eV; $1b_n \epsilon = -9.36$ eV; $\Delta\epsilon = 2.56$ eV.

Etant donné l'éclatement expérimental de 0.55 eV, ces résultats examinés dans le cadre du théorème de Koopmans¹¹ paraissent tout à fait en accord avec la conclusion établie par Nelsen et Buschek d'un mélange de conformations A(ax, ax) et B(ax, eq) pour la pipérazine ($R = H$).

L'examen des énergies totales obtenues en STO-3G confirme d'ailleurs cette hypothèse: $E_t A(ax, ax) = -262.9364$ u.a.; $E_t B(ax, eq) = -262.9347$ u.a.; $E_t C(eq, eq) = -262.9329$ u.a.

Interactions à travers l'espace. La localisation des orbitales moléculaires et la construction de F_λ nous ont conduit en ce qui concerne les paires libres n_1 et n_4 aux résultats reportés dans le Tableau 1.

Nous constatons que les valeurs des éléments F_{λ_1, λ_4} correspondent à une interaction à travers l'espace faible dans tous les cas.

Interactions à travers liaisons. Lors du passage de F_λ à F_ψ nous avons afin de pouvoir établir des comparaisons avec les dérivés examinés ultérieurement procédé de la manière suivante:

1. Annulation simultanée de plusieurs lignes et colonnes correspondant aux OML λ faisant intervenir les coeurs (ls) des atomes d'azote, les liaisons N-H, les paires des atomes d'azote, ce qui revient à traiter en bloc indépendant tout ce qui se trouve en position 1 et 4.

2. Diagonalisation qui conduit à l'obtention d'OMPC ψ ; nous qualifierons par ψ_+^n (A_n) et ψ_-^n (B_n)^c les combinaisons symétrique et antisymétrique à fort poids sur les paires des atomes d'azote, par ψ_+^{NH} (A_n) ψ_-^{NH} (B_n)^c celles à fort poids sur les liaisons N-H, ceci dans le cas des conformations A(ax, ax) et C(eq, eq); dans le cas de la conformation B(ax, eq) nous qualifierons par ψ^{eq} (A') ψ^{ax} (A') les combinaisons des paires à fort poids sur

^c Soit dans le cas de la conformation A

$$\psi_+^n = -0.66 (\lambda_{n,ax} + \lambda_{n,ax}) + 0.23 (\lambda_{N,H} + \lambda_{N,H})$$

$$\psi_-^n = 0.66 (\lambda_{n,ax} - \lambda_{n,ax}) + 0.23 (\lambda_{N,H} - \lambda_{N,H})$$

^c Soit dans le cas de la conformation A

$$\psi_+^{NH} = 0.66 (\lambda_{N,H} + \lambda_{N,H}) + 0.23 (\lambda_{n,ax} + \lambda_{n,ax})$$

$$\psi_-^{NH} = 0.66 (\lambda_{N,H} - \lambda_{N,H}) + 0.23 (\lambda_{n,ax} - \lambda_{n,ax})$$

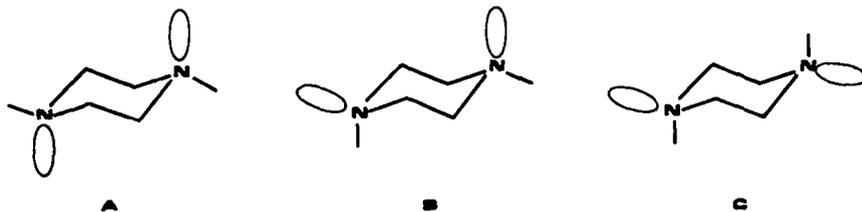


Fig. 1. Pipérazine: conformations A, B, C.

Tableau 1. Eléments de la matrice E_λ (eV) associés aux paires libres des atomes d'azote en position 1 et 4. Pipérazine

F_λ (eV)	Conformation A		Conformation B		Conformation C	
	n_1^{ax}	n_4^{ax}	n_1^{ax}	n_4^{eq}	n_1^{eq}	n_4^{eq}
$F_{\lambda_{n_1}, \lambda_{n_1}}$	-13,69		-13,77		-13,78	
$F_{\lambda_{n_4}, \lambda_{n_4}}$	-13,69		-13,70		-13,78	
$F_{\lambda_{n_1}, \lambda_{n_4}}$	+ 0,08		- 0,09		- 0,02	

la paire équatoriale et à fort poids sur la paire axiale. Les autres OMC ψ_j sont des relais carbonés que nous retrouverons similaires dans tous les composés (pipérazine, dioxanne-1,4 dithiane-1,4).

3. Obtention et analyse de F_{ψ}° . Etant donné les valeurs importantes des éléments non diagonaux vis à vis des différences entre éléments diagonaux correspondants, nous avons procédé à une diagonalisation totale de F_{ψ} pour discuter des interactions à travers liaisons.

Nous avons ainsi obtenu les OMC ϕ développées sur la base des ψ (Schémas 1-3); le coefficient affectant chaque ψ traduit l'importance de sa participation à l'interaction. Nous avons visualisé sur les Schémas 1-3 les interactions entre ψ_+ , ψ_- (ou ψ^{ax} , ψ^{eq}) et les orbitales relais ψ' conduisant aux OMC $1a_g$, $1b_u$ pour A(ax, ax), C(eq, eq) ou OMC $1a'$, $2a'$ pour B(ax, eq).

Nous allons discuter ces schémas en parallèle avec les résultats reportés dans le Tableau 2 du développement pour chaque conformation des OMC caractéristiques des paires libres $1a_g$, $1b_u$ (ou $1a'$, $2a'$) sur la base des OML λ .

En premier lieu, nous constatons pour les trois conformations des interactions à travers les liaisons importantes et très supérieures aux interactions à travers l'espace dans tous les cas; elles affectent ψ_+ et ψ_- caractéristiques des combinaisons symétrique et antisymétrique des paires avec des destabilisations: de 2.43 eV ($\epsilon_{1a_g} - \epsilon_{\psi_+}$) et 2.25 eV ($\epsilon_{1b_u} - \epsilon_{\psi_-}$) pour la conformation A(ax, ax); de 2.78 eV ($\epsilon_{1a'} - \epsilon_{\psi^{ax}}$) et 2.11 eV ($\epsilon_{2a'} - \epsilon_{\psi^{eq}}$) pour la conformation B(ax, eq); et de 3.56 eV ($\epsilon_{1a_g} - \epsilon_{\psi_+}$) et 1.04 eV ($\epsilon_{1b_u} - \epsilon_{\psi_-}$) pour la conformation C(eq, eq).

Dans le cas de la conformation A(ax, ax) les combinaisons ψ_+ (A_g) et ψ_- (B_u) subissent une destabilisation par interaction avec les relais à peu près du même ordre de grandeur (Schéma 1).

Au niveau de la combinaison ψ_+ (A_g) nous observons essentiellement l'intervention du relai ψ_6 caractéristique des liaisons CH_{ax} . Pour la combinaison ψ_- (B_u) nous notons des interactions simultanément avec les relais ψ_4 et ψ_5 (Schéma 1) ce qui conduit globalement à une intervention notable de $\lambda_{CH_{ax}}$ et λ_{CN} comme le fait apparaître le développement sur la base des λ (Tableau 2).

Dans le cas de la conformation C(eq, eq) la destabilisation de 3.56 eV concernant ψ_+ provient essentiellement de l'interaction avec le relai ψ_7 localisé fortement sur les liaisons C-C (Schéma 3).

La destabilisation de 1.04 eV nettement moins importante résulte de l'interaction de ψ_- principalement avec les relais ψ_2 et ψ_3 ce qui se traduit lors du développement sur la base des λ par l'intervention essentielle de λ_{C-N} .

L'examen de l'ensemble des relais mis en jeu dans les conformations A(ax, ax) et C(eq, eq) permet d'observer des relais strictement identiques (ψ_2 , ψ_3 , ψ_5) dans les deux cas, il met surtout en évidence suivant la position des paires, l'intervention de relais bien spécifiques tels que ψ_7 (caractéristique des C-C) dans le cas de la conformation C(eq, eq), ψ_6 (caractéristique des C- H_{ax}) et ψ_4 (caractéristique des C- H_{ax} et des C-N) dans le cas de la conformation A(ax, ax).

Dans le cas de la conformation B(ax, eq) nous observons une superposition des relais intervenant lors d'interactions entre paires équatoriales et de ceux mis en jeu lors d'interactions entre paires axiales. Nous constatons ainsi pour la combinaison des paires avec un poids important de la paire équatoriale ψ^{eq} une destabilisation de 2.78 eV par interaction essentiellement avec le relai ψ_7 caractéristique des liaisons C-C (Schéma 2). La combinaison des paires plutôt localisée sur la paire de type axial ψ^{ax} est destabilisée de 2.11 eV par interaction avec les relais ψ_4 , ψ_5 , ψ_6 .

¹Dans le cas où la molécule appartient à un groupe de symétrie, nous avons les termes du type F_{ψ}° strictement égaux à zéro lorsque ψ_+ et ψ_- n'appartiennent pas à la même représentation irréductible.

²Nous n'avons numéroté par ordre d'énergie croissante que les relais ψ_j qui ont une interaction significative avec ψ_+ ou ψ_- .

Tableau 2. Développement des deux dernières OMC sur la base des OML λ Pipérazine: conformations A(ax, ax), B(ax, eq), C(eq, eq)

Conformation A(ax, ax)	
$\psi_+ + 1a_g^{(n)}$	$= 0,58 (\lambda_{n_{1ax}} + \lambda_{n_{4ax}}) + 0,22 \lambda_{C_{2,6}H_{ax}} - 0,17 \lambda_{C_2C_3} - 0,13 \lambda_{N_1H} - 0,10 \lambda_{C_{2,6}N_1}$
$\psi_- + 1b_u^{(n)}$	$= 0,61 (\lambda_{n_{1ax}} - \lambda_{n_{4ax}}) + 0,18 \lambda_{C_{2,6}H_{ax}} - 0,18 \lambda_{C_{3,5}H_{ax}} - 0,14 \lambda_{C_{2,6}N_1} + 0,14 \lambda_{C_{3,5}N_4}$
Conformation B(ax, eq)	
$\psi^{eq} + 1a'^{(n)}$	$= -0,43 \lambda_{n_{1ax}} + 0,67 \lambda_{n_{4eq}} + 0,31 \lambda_{C_2C_3} + 0,17 \lambda_{N_1H} - 0,15 \lambda_{C_{3,5}N_4}$
	$- 0,14 \lambda_{C_{2,6}H_{ax}} - 0,11 \lambda_{N_4H}$
$\psi^{ax} + 2a'^{(n)}$	$= 0,73 \lambda_{n_{1ax}} + 0,43 \lambda_{n_{4eq}} + 0,24 \lambda_{C_{2,6}H_{ax}} - 0,2 \lambda_{C_{2,6}N} - 0,15 \lambda_{C_{2,6}H_{eq}}$
Conformation C(eq, eq)	
$\psi_+ + 1a_g^{(n)}$	$= -0,55 (\lambda_{n_{1eq}} + \lambda_{n_{4eq}}) - 0,35 \lambda_{C_2C_3} + 0,13 \lambda_{C_{2,6}N_1} + 0,12 \lambda_{C_{3,5}H_{eq}}$
$\psi_- + 1b_u^{(n)}$	$= 0,66 (\lambda_{n_{1eq}} - \lambda_{n_{4eq}}) + 0,14 \lambda_{N_4H} - 0,14 \lambda_{N_1H} + 0,12 \lambda_{C_{3,5}N_4} - 0,12 \lambda_{C_{2,6}N_1}$

$$\Delta\epsilon(1a_g, \psi_g^a) = 2,43 \text{ eV} \quad 1 a_g = -0,83 \psi_g^a + 0,52 \psi_6 - 0,12 \psi_1 + 0,11 \psi_3 + 0,1 \psi_2^{NH}$$

$$\Delta\epsilon(1b_u, \psi_u^a) = 2,25 \text{ eV} \quad 1 b_u = -0,86 \psi_u^a + 0,34 \psi_5 - 0,31 \psi_4 - 0,17 \psi_2^{NH} + 0,15 \psi_2$$

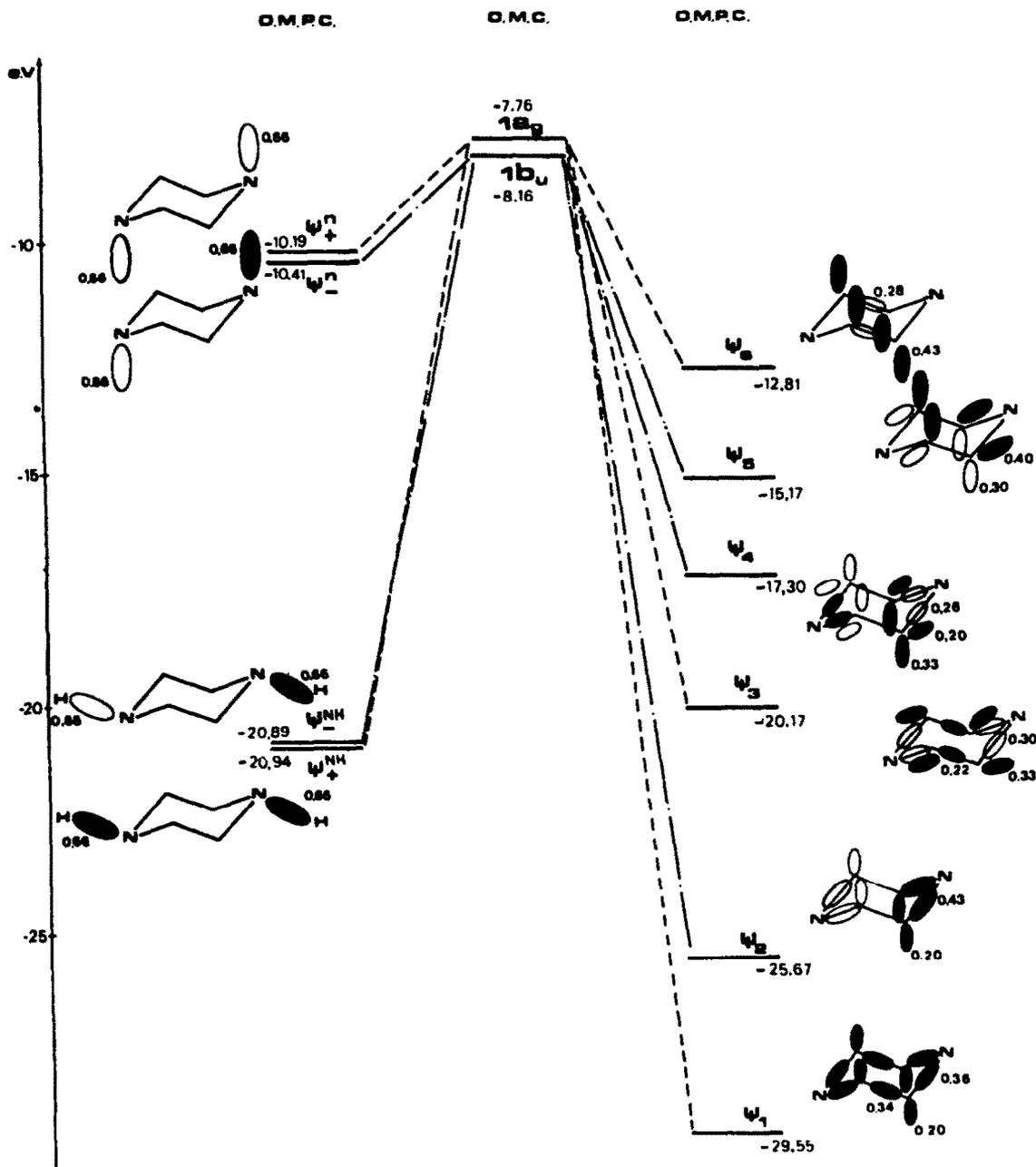


Schéma 1. Energies orbitales et localisation des OMPC et des deux dernières OMC ($1a_g$, $1b_u$).

● Pipérazine conformation A(ax, ax).

$$\Delta\epsilon(1a', \psi^{eq}) = 2,78 \text{ eV} \quad 1a' = -0,81 \psi^{eq} + 0,53 \psi_7 - 0,14 \psi_2 - 0,1 \psi_4 - 0,1 \psi_{ax}^{NH}$$

$$\Delta\epsilon(2a', \psi^{ax}) = 2,11 \text{ eV} \quad 2a' = -0,85 \psi^{ax} + 0,39 \psi_6 - 0,21 \psi_5 + 0,19 \psi_4 - 0,17 \psi_{ax}^{NH} + 0,14 \psi_3 - 0,12 \psi_1$$

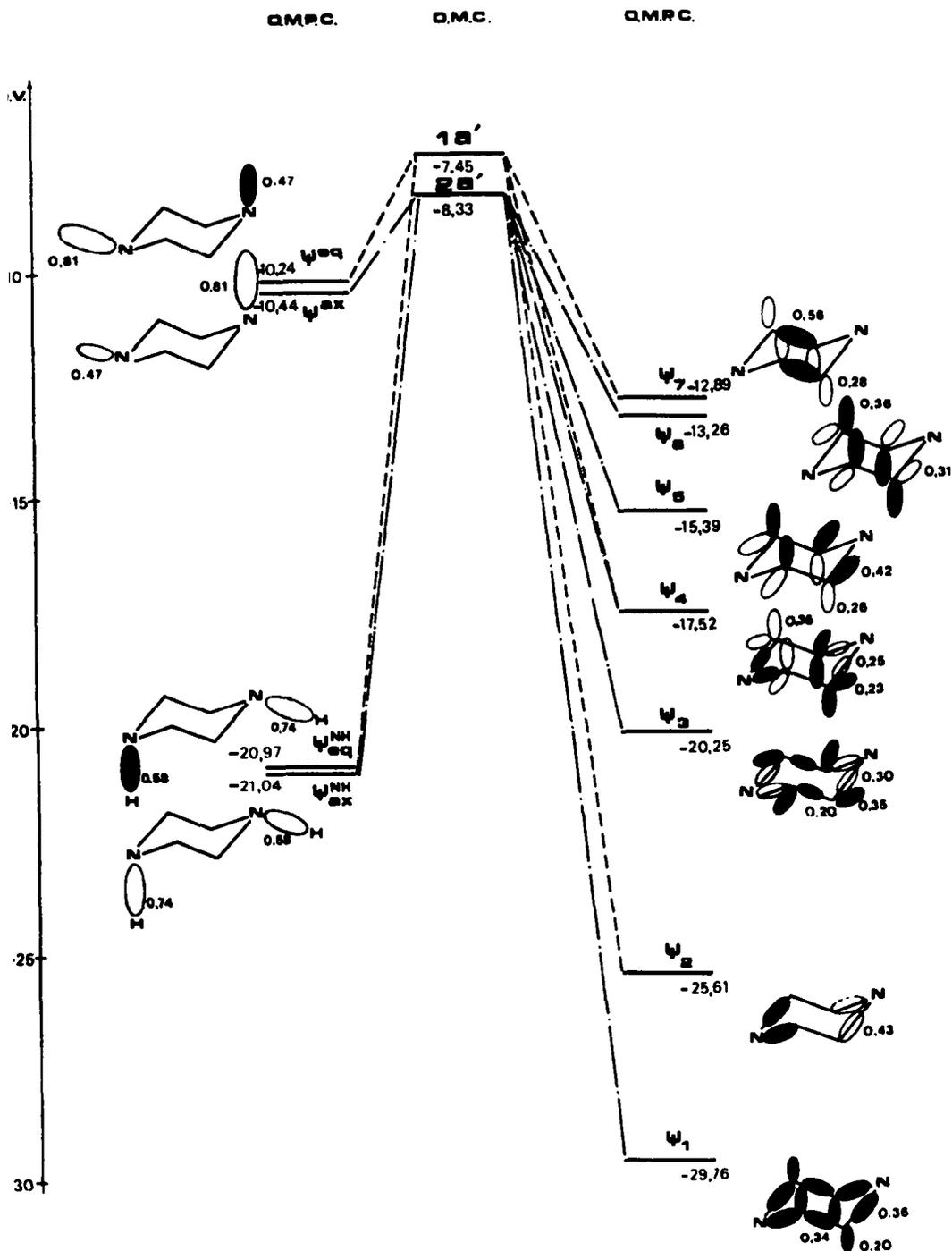


Schéma 2. Energies orbitales et localisation des OMPC et des deux dernières OMC (1a', 2a').

● Piperazine conformation B(ax, eq).

$$\Delta\epsilon(1a_g, \psi_+^n) = 3,56 \text{ eV} \quad | a_g = 0,77 \psi_+^n - 0,60 \psi_7 + 0,15 \psi_+^{NH} + 0,11 \psi_3$$

$$\Delta\epsilon(1b_u, \psi_-^n) = 1,04 \text{ eV} \quad | b_u = 0,95 \psi_-^n - 0,25 \psi_2 - 0,15 \psi_6 - 0,12 \psi_-^{NH}$$

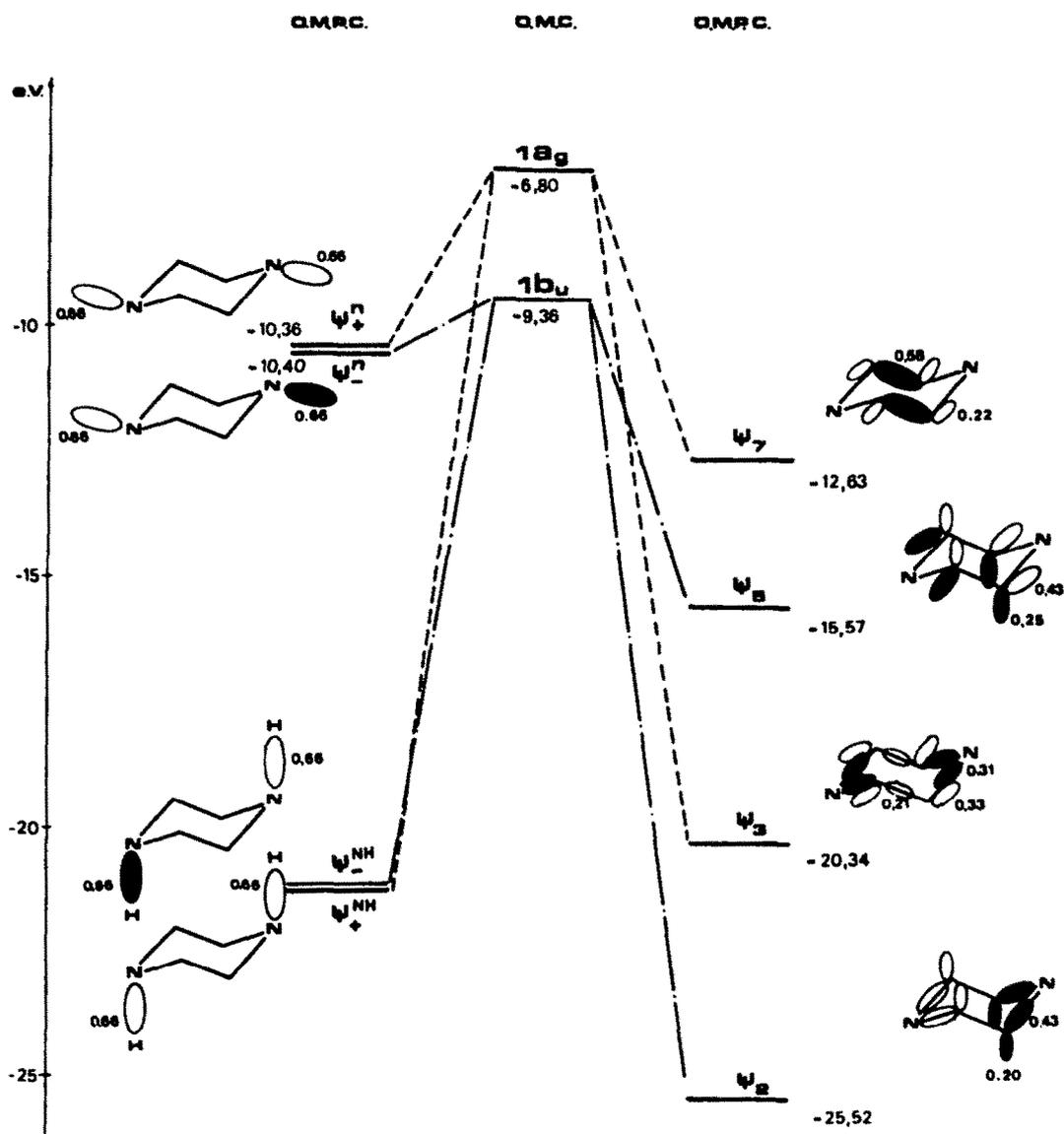


Schéma 3. Energies orbitales et localisation des OMPC et des deux dernières OMC ($1a_g$, $1b_u$).

● Pipérazine conformation C(eq, eq).

ce qui se traduit lors du développement sur la base des λ par l'intervention de $\lambda_{C-H_{ax}}$ et λ_{C-N} (Tableau 2).

En conclusion, l'éclatement important observé dans le cas d'une conformation paires équatoriale-équatoriale est du essentiellement aux fortes interactions à travers liaisons affectant la combinaison ψ_+ des paires avec un rôle essentiel joué par les liaisons C-C. Le faible éclatement observé pour une conformation paires axiale-axiale ne provient pas d'une absence d'interaction mais du fait que les combinaisons ψ_+ et ψ_- sont également affectées par les interactions à travers liaisons avec l'intervention de relais du même type (C-H_{ax}) pour les deux. L'éclatement moyen constaté dans le cas d'une conformation paires axiale-équatoriale provient réellement d'une superposition des interactions à travers liaisons intervenant dans les conformations équatoriale-équatoriale et axiale-axiale.

Dioxanne-1,4 et dithianne-1,4

Dans le cas du dioxanne-1,4 et du dithianne-1,4 (Fig. 2) Sweigart et Turner¹² ont mis en évidence expérimentalement des éclatements pour les deux premières bandes respectivement de 1.22 eV et de 0.45 eV. Ils les ont attribués à des interactions à travers les liaisons plus ou moins importantes entre les combinaisons des paires de type p sur chaque sommet ("pseudo π "). Remarquons que ces auteurs se sont limités à une attribution des deux premiers potentiels d'ionisation, aucune interprétation n'ayant été avancée pour les autres bandes du spectre.

En fait, dans le dioxanne-1,4 et dans le dithianne-1,4, chaque hétéroatome présente deux paires libres, que nous qualifierons l'une d'axiale et l'autre d'équatoriale, définition raisonnable a priori étant donné les géométries adoptées;⁸ nous aurons donc quatre OMC caractéristiques des paires à associer dans le cadre du théorème de Koopmans à quatre bandes dans le spectre photoélectronique.

Le but de ce travail a été de déterminer l'importance des interactions 1-4 dans ces deux composés sur la base de l'étude préliminaire réalisée au niveau de la pipérazine dans ses trois conformations pour préciser la nature des ionisations observées expérimentalement.



Fig. 2. Dioxanne-1,4; dithianne-1,4.

D'après les calculs que nous avons effectués les quatre dernières OMC caractéristiques des paires libres en position 1-4 se classent de la manière suivante.

En accord avec les résultats expérimentaux, nous remarquons un écart énergétique entre les deux dernières OMC occupées $1a_g$ et $1b_u$ nettement plus important pour le dioxanne-1,4 (2.03 eV) que pour le dithianne-1,4 (0.64 eV), et un écart énergétique entre les OMC $1b_u$ et $2a_g$ nettement plus important dans ce cas pour le dithianne-1,4 (1.88 eV) que pour le dioxanne-1,4. (0.05 eV).

Interactions à travers l'espace

Nous avons procédé comme précédemment à une transformation des OMC en OML λ , les termes de la matrice F_λ concernant les paires ont été reportés dans le Tableau 3.

Nous constatons ainsi des valeurs faibles pour les éléments $F_{A_{21}(A_{04})}$, la valeur la plus importante intervenant dans le cas d'une paire axiale et d'une paire équatoriale pour les deux composés. Ces résultats correspondent à une interaction 1-4 à travers l'espace faible pour les deux dérivés, légèrement plus importante dans le cas du dioxanne-1,4.

Interactions à travers liaisons

Nous avons annulé pour cela simultanément les lignes et colonnes correspondant aux OML λ faisant intervenir dans le dioxanne-1,4: les coeurs (1s) des atomes d'oxygène, les paires n_1^{ax} , n_1^{eq} , n_4^{ax} , n_4^{eq} de ces mêmes atomes, et dans le dithianne-1,4: les coeurs (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) des atomes de soufre, les paires n_1^{ax} , n_1^{eq} , n_4^{ax} , n_4^{eq} .

La diagonalisation de la matrice ainsi obtenue nous conduit à l'obtention d'OMPC ψ . Nous qualifierons par ψ_+ , ψ_- les combinaisons symétrique et antisymétrique "pseudo π " c'est-à-dire avec les paires en opposition de phase sur chaque sommet; ψ_+ , ψ_- les combinaisons symétrique et antisymétrique "pseudo σ " c'est-à-dire avec les paires en phase sur chaque sommet et ψ_i les relais carbonés.

Pour l'obtention et l'analyse de F_ψ , nous allons maintenant examiner les interactions à travers liaisons par l'intermédiaire des relais entre les positions 1 et 4.

Étant donné qu'il n'est pas possible d'appliquer une approximation du second ordre pour évaluer l'importance des interactions à travers liaisons, nous avons procédé à une diagonalisation totale des F_ψ . Il nous a ainsi été possible d'établir les diagrammes reportés dans les Schémas 4 et 5 visualisant de façon qualitative les interactions à travers liaisons qui affectent ψ_+ , ψ_- , ψ_+ et ψ_- et qui conduisent à l'établissement des quatre OMC caractéristiques des paires libres $1a_g$, $1b_u$, $2a_g$, $2b_u$.

Nous allons discuter ces diagrammes en parallèle avec les résultats reportés dans le Tableau 4 (développement des OMC $1a_g$, $1b_u$, $1a_g$, $2b_u$ sur la base des OML λ).

En premier lieu, nous remarquons que les relais identiques intervenant dans le dioxanne-1,4 et dans le dithianne-1,4 correspondent réellement à une superposition

Dioxanne-1,4			
	Valeurs théoriques (eV)		Valeurs expérimentales (eV)
$1a_g$	$\epsilon = -8.04$		9.43
$1b_u$	$\epsilon = -10.07$	$\Delta\epsilon = 2.03$	10.65
$2a_g$	$\epsilon = -10.12$	$\Delta\epsilon = 0.05$	11.1
$2b_u$	$\epsilon = -12.03$	$\Delta\epsilon = 1.91$	12.7

Dithianne-1,4			
	Valeurs théoriques (eV)		Valeurs expérimentales (eV)
$1a_g$	$\epsilon = -6.38$	$\Delta\epsilon = 0.64$	8.58
$1b_u$	$\epsilon = -7.02$	$\Delta\epsilon = 1.88$	9.03
$2a_g$	$\epsilon = -8.90$	$\Delta\epsilon = 0.69$	10.7
$2b_u$	$\epsilon = -9.59$		11.5

⁸ Les caractères axiaux et équatoriaux des paires libres de l'oxygène et du soufre définis par la position de leurs centroïdes de charge déterminés par localisation, s'ils sont légèrement différents de la définition classique (position axiale $\approx 80^\circ$ avec l'axe 1-4, position équatoriale $\approx 30^\circ$ avec l'axe 1-4) restent comparables entre-eux. Dioxanne-1, 4 position axiale: 92° , position équatoriale: 34° . Dithianne-1, 4 position axiale: 94° , position équatoriale: 42° .

Tableau 3. Eléments de la matrice F_{λ} (eV) associés aux paires libres des atomes d'oxygène et de soufre en position 1 et 4. Dioxanne-1,4; Dithiane-1,4

	Dioxanne-1,4	Dithiane-1,4
$F_{\lambda_{n_1}^{ax} \lambda_{n_1}^{ax}} ; F_{\lambda_{n_4}^{ax} \lambda_{n_4}^{ax}}$	-17,88	-13,36
$F_{\lambda_{n_1}^{eq} \lambda_{n_1}^{eq}} ; F_{\lambda_{n_4}^{eq} \lambda_{n_4}^{eq}}$	-17,79	-13,27
$F_{\lambda_{n_1}^{ax} \lambda_{n_4}^{ax}}$	+ 0,06	+ 0,01
$F_{\lambda_{n_1}^{eq} \lambda_{n_4}^{eq}}$	- 0,03	- 0,02
$F_{\lambda_{n_1}^{ax} \lambda_{n_4}^{eq}} ; F_{\lambda_{n_1}^{eq} \lambda_{n_4}^{ax}}$	- 0,10	- 0,04

Tableau 4. Développement des quatre dernières OMC sur la base des OML λ Dioxanne-1,4; Dithiane-1,4

Dioxanne-1,4	
$\psi_+^x + 1a_g = -0,48 (\lambda_{n_4}^{eq} + \lambda_{n_1}^{eq}) + 0,26 (\lambda_{n_4}^{ax} - \lambda_{n_1}^{ax}) - 0,37 \lambda_{C_2,6} C_3 + 0,12 \lambda_{C_2,6} C_{3,5} H_{ax}$	
$\psi_-^x + 1b_u = 0,56 (-\lambda_{n_4}^{ax} + \lambda_{n_1}^{ax}) - 0,26 (-\lambda_{n_4}^{eq} + \lambda_{n_1}^{eq}) + 0,20 \lambda_{C_2,6} H_{ax} - 0,20 \lambda_{C_3,5} H_{ax} - 0,12 \lambda_{C_2,6} O_1 + 0,12 \lambda_{C_3,5} O_4$	
$\psi_+^y + 2a_g = -0,44 (\lambda_{n_4}^{ax} + \lambda_{n_1}^{ax}) - 0,13 (\lambda_{n_4}^{eq} + \lambda_{n_1}^{eq}) - 0,24 \lambda_{C_2,6} H_{ax} + 0,23 \lambda_{C_2,6} O_1 + 0,16 \lambda_{C_2,6} C_{3,5} H_{eq}$	
$\psi_-^y + 2b_u = 0,58 (-\lambda_{n_4}^{eq} + \lambda_{n_1}^{eq}) + 0,11 (-\lambda_{n_4}^{ax} + \lambda_{n_1}^{ax}) - 0,26 \lambda_{C_2,6} O_1 + 0,26 \lambda_{C_3,5} O_4$	
Dithiane-1,4	
$\psi_+^x + 1a_g = -0,50 (\lambda_{n_1}^{eq} + \lambda_{n_4}^{ax}) + 0,41 (\lambda_{n_4}^{ax} + \lambda_{n_1}^{ax}) + 0,23 \lambda_{C_2} C_3$	
$\psi_-^x + 1b_u = -0,52 (\lambda_{n_4}^{ax} + \lambda_{n_1}^{ax}) + 0,44 (\lambda_{n_1}^{eq} - \lambda_{n_4}^{eq}) + 0,11 \lambda_{C_2,6} H_{ax} - 0,11 \lambda_{C_3,5} H_{ax}$	
$\psi_+^y + 2a_g = -0,42 (\lambda_{n_1}^{ax} + \lambda_{n_4}^{ax}) - 0,25 (\lambda_{n_1}^{eq} + \lambda_{n_4}^{eq}) - 0,28 \lambda_{C_2,6} C_{3,5} O_1 + 0,16 \lambda_{C_2,6} C_{3,5} H_{ax} + 0,16 \lambda_{C_2} C_3$	
$\psi_-^y + 2b_u = 0,44 (\lambda_{n_1}^{eq} - \lambda_{n_4}^{eq}) + 0,31 (-\lambda_{n_4}^{ax} + \lambda_{n_1}^{ax}) + 0,30 \lambda_{C_2,6} O_1 - 0,30 \lambda_{C_3,5} O_4$	

de ceux observés pour la pipérazine dans les conformations A(ax, ax) et C(eq, eq), ce qui est compréhensible étant donné la présence de paires axiales et équatoriales dans ces deux dérivés.

Dans le cas du dioxanne-1,4, nous observons pour les quatre combinaisons caractéristiques des paires (ψ_+^x , ψ_-^x , ψ_+^y , et ψ_-^y) des destabilisations très importantes par interaction avec les relais $\epsilon_{1a_g} - \epsilon_{+x} = 3.17$ eV; $\epsilon_{1b_u} - \epsilon_{-x} = 1.36$ eV; $\epsilon_{2a_g} - \epsilon_{+y} = 10.38$ eV; et $\epsilon_{2b_u} - \epsilon_{-y} = 8.30$ eV.

De part leur position énergétique, elles sont particulièrement notables pour ψ_+^y et ψ_-^y (combinaisons

symétrique et antisymétrique en phase sur chaque sommet). Ces interactions à travers liaisons sont par ailleurs très supérieures aux interactions à travers l'espace, puisque la séquence finale observée est A_g, B_u, A_g, B_u (Schéma 4).

Un examen du Schéma 4 nous montre que la combinaison ψ_+^x (A_g) est destabilisée de 3.17 eV essentiellement par une interaction très importante avec le relai ψ_+ caractéristique des liaisons C-C.

En ce qui concerne la combinaison ψ_-^y (B_u) des paires (destabilisée de 1.36 eV), nous observons une interaction non négligeable avec la combinaison ψ_-^y des paires de

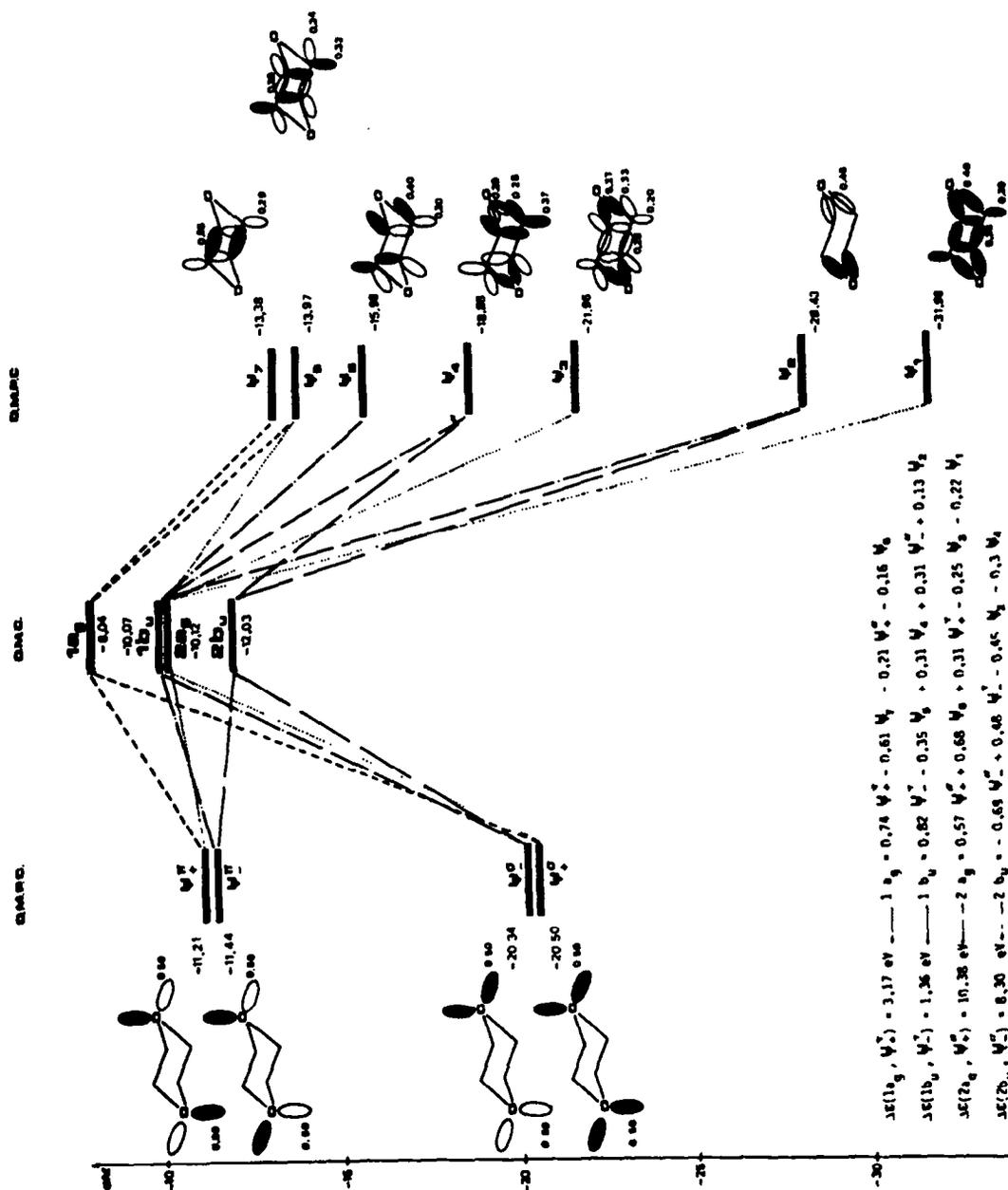


Schéma 4. Energies orbitales et localisation des OMC et des quatre dernières OMC (1a, 1b, 2a, 2b).
 ● Dioxane-1,4.

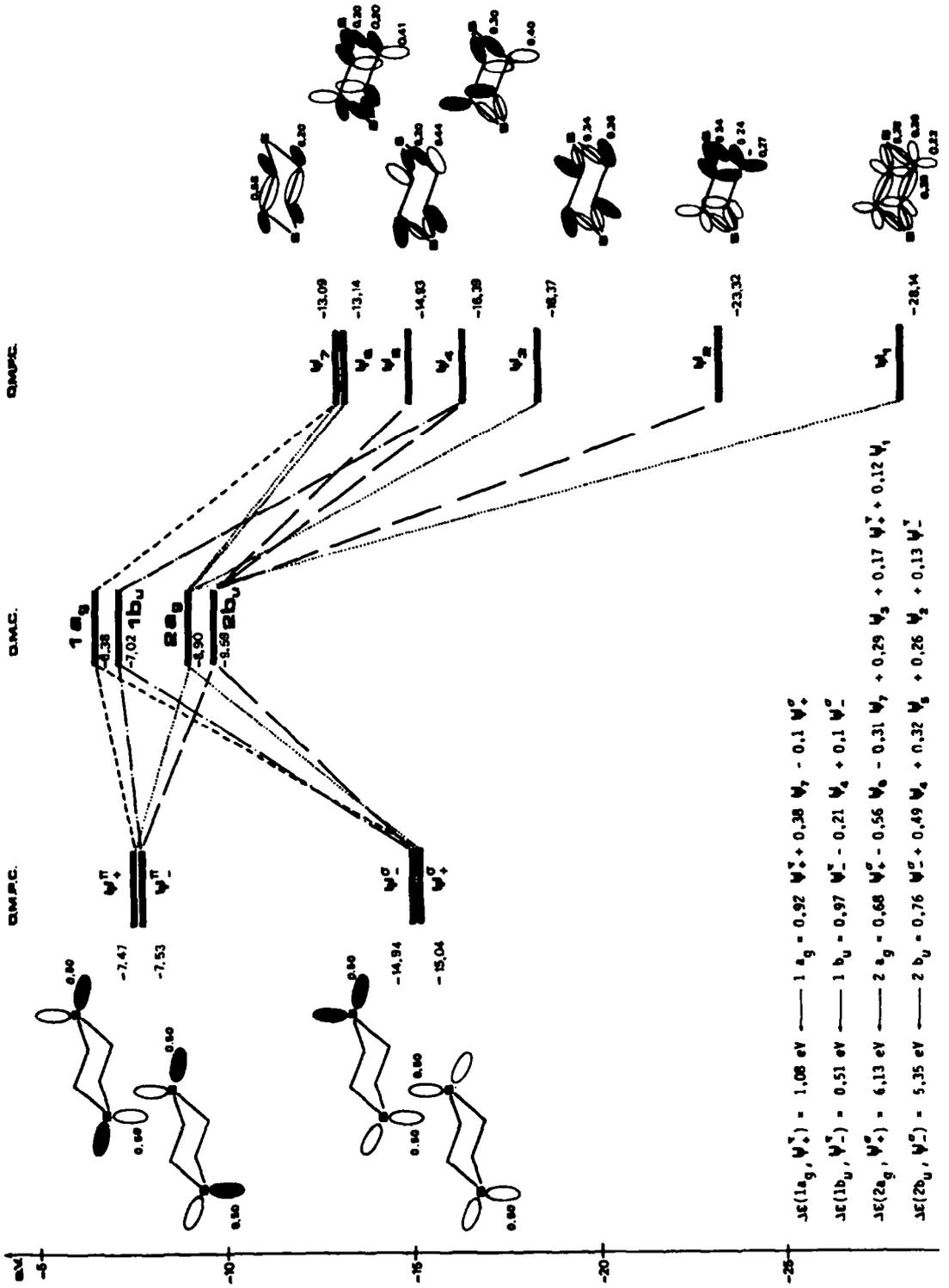


Schéma 5. Energies orbitales et localisation des OMPC et des quatre dernières OMC ($1a_g, 1b_u, 2a_g, 2b_u$).

même symétrie; l'intervention des relais ψ_4 et ψ_5 se traduit lors du développement sur la base des λ par un poids significatif de $\lambda_{CH_{ax}}$ et une faible participation de λ_{CO} (Tableau 4).

Ces interactions à travers les liaisons notablement différentes en ce qui concerne ψ_+ et ψ_- (nettement plus importantes pour ψ_+) sont à l'origine de l'écart énergétique observé expérimentalement entre les deux premières bandes du spectre.

Au niveau des combinaisons ψ_+ (A_g) et ψ_- (B_u) nous observons des interactions importantes avec les combinaisons des paires de même symétrie $\psi_+(A_g)$ et $\psi_-(B_u)$; de plus, la combinaison ψ_+ se trouve fortement destabilisée de 10.38 eV par interaction avec les relais ψ_1, ψ_3, ψ_6 (leur intervention simultanée se traduit par des poids importants de $\lambda_{C-H_{ax}}$ et λ_{C-O} ; Tableau 4) de même une destabilisation de 8.3 eV intervient pour ψ_- par interaction avec les relais ψ_2, ψ_4 (leur intervention simultanée correspond à un poids important de λ_{C-O} ; Tableau 4).

Remarquons que ce sont les interactions à travers les relais importantes intervenant au niveau des ψ_+ qui sont à l'origine du très faible écart énergétique observé entre les deuxième et troisième pics du spectre.

Dans le cas du dithiane-1,4, nous observons pour les quatre combinaisons caractéristiques des paires (ψ_+ , ψ_- , ψ_+ , ψ_-) des destabilisations beaucoup moins importantes que pour le dioxanne-1,4 ce qui correspond à des interactions à travers les liaisons plus faibles en rapport avec les positions énergétiques respectives de ces combinaisons et des relais: $\epsilon_{1a_g} - \epsilon_{\psi_+} = 1.08$ eV; $\epsilon_{1b_u} - \epsilon_{\psi_-} = 0.51$ eV; $\epsilon_{2a_g} - \epsilon_{\psi_+} = 6.13$ eV $\epsilon_{2b_u} - \epsilon_{\psi_-} = 5.35$ eV.

Ces interactions à travers les liaisons sont cependant comme pour le dioxanne-1,4 très supérieures aux interactions à travers l'espace, puisque la séquence finale observée est A_g, B_u, A_g, B_u (Schéma 5).

La combinaison ψ_+ subit sa plus forte interaction avec le relai ψ_7 caractéristique essentiellement des liaisons C-C.

Au niveau de la combinaison ψ_- une faible interaction intervient avec ψ_4 ce qui se traduit par la seule participation de $\lambda_{CH_{ax}}$ avec un faible poids.

La différence en ce qui concerne l'importance des interactions à travers les liaisons intervenant au niveau de ψ_+ et ψ_- est moins marquée que dans le dioxanne-1,4 ce qui permet d'expliquer l'écart énergétique plus faible observé expérimentalement entre les deux premiers pics du spectre.

Des interactions à travers les liaisons nettement plus importantes sont observées pour ψ_+ et ψ_- .

Les principaux relais mis en jeu au niveau de ψ_+ sont ψ_6, ψ_7, ψ_3 , ce qui se traduit globalement dans le développement sur la base des λ par un poids non négligeable de $\lambda_{C-S}, \lambda_{CH_{ax}}, \lambda_{C-C}$.

L'intervention par interaction avec ψ_- des relais ψ_4, ψ_5 et ψ_2 conduit lors du développement sur la base des λ à un fort poids de λ_{C-S} .

Remarquons que les interactions à travers les liaisons affectant ψ_+ nettement moins importantes que dans le dioxanne-1,4 conduisent à un écart énergétique entre les deuxième et troisième pics du spectre beaucoup plus important que dans le dioxanne-1,4.

Cette analyse des interactions à travers les liaisons réalisée pour le dioxanne-1,4 et le dithiane-1,4 nous a permis de mettre en évidence en premier lieu pour ces deux dérivés des interactions à travers les liaisons très

supérieures aux interactions à travers l'espace.

Par ailleurs, les interactions à travers les liaisons nettement plus importantes pour le dioxanne-1,4 que pour le dithiane-1,4 ont leur origine dans les positions énergétiques relatives des combinaisons $\psi_+, \psi_-, \psi_+, \psi_-$ des paires prises isolément vis à vis des relais carbonés ψ_i identiques pour les deux composés.

Enfin, il nous a été possible par une analyse du développement des OMC sur la base des λ (Tableau 4) de dégager des conclusions intéressantes.

Dans le cas du dioxanne-1,4 au niveau des quatre OMC 1a_g, 1b_u, 2a_g, 2b_u, les combinaisons des paires qui interviennent présentent des caractères "axiaux" ou "équatoriaux" assez nets et non comme nous aurions pu l'attendre sur la base des représentations classiques paires "pseudo π ", paires "pseudo σ " (sans interaction possible " $\pi\sigma$ ") des parts équivalentes d'axial et d'équatorial. Ceci est particulièrement notable pour les OMC 2a_g et 2b_u qui apparaissent respectivement comme une combinaison des paires axiales en 1 et 4 et des paires équatoriales en 1 et 4. Les OMC 1a_g et 1b_u restent plus assimilables à des paires "pseudo π " avec néanmoins un caractère équatorial marqué pour l'OMC 1a_g et axial pour l'OMC 1b_u.

Dans le cas du dithiane-1,4 les développements sur la base des λ des quatre OMC 1a_g, 1b_u, 2a_g, 2b_u montrent contrairement à ce qui a été observé pour le dioxanne-1,4 que les combinaisons des paires libres interviennent avec des poids voisins de paires axiales et équatoriales. Ce résultat est en accord avec une représentation classique des paires "pseudo π ", "pseudo σ " (sans interaction notable " π, σ ").

Ces remarques nous paraissent particulièrement importantes puisqu'elles soulignent la différence de comportement entre oxygène et soufre liée aux caractéristiques énergétiques propres à ces atomes et la difficulté d'une généralisation sur les processus d'interaction à travers les liaisons.

Nous nous proposons d'étendre cette démarche à l'étude d'interactions 1-4 entre deux hétéroatomes différents et au problème de la nature tant discutée des interactions 1-3 (compétition entre interaction spatiale et par les liaisons).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Partie IV de "Applications de la spectroscopie photoélectronique aux propriétés moléculaires".
- ²E. Heilbronner et A. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **58**, 936 (1975).
- ³R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- ⁴(a) W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969); (b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart et J. A. Pople *ibid.* **52**, 2769 (1970).
- ⁵J. M. Foster et S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).
- ⁶D. Peeters, *Q.C.P.E.* **330** (1977).
- ⁷Les données géométriques adoptées correspondent à des valeurs standards: C-C = 1.54 Å - C-N = 1.47 Å - C-O = 1.42 Å - C-S = 1.81 Å; C-H = 1.10 Å - N-H = 1.01 Å; CNC = 111.7° - CQC = 109.5° - CSC = 100°; NCC = 109.5° - OCC = 108.9° - SCC = 111°. Compte tenu de ces données les angles dièdres entre les plans 1 2 6 et 2 6 3 sont très voisins pour la piperazine (126° 1), pour le dioxanne-1,4 (124° 2) et le dithiane-1,4 (123° 9).
- ⁸S. F. Nelsen et J. M. Buschek, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7930 (1974).
- ⁹R. G. Letl, L. Petrakis, A. F. Ellis et R. K. Jensen, *J. Phys. Chem.* **74**, 2816 (1970).
- ¹⁰M. Dans et D. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963).
- ¹¹T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- ¹²D. A. Sweigart et D. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5599 (1972).