

## ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ION AZOTURE VIS A VIS DE CATIONS HETEROCYCLIQUES—II

### INHIBITION DE LA FORMATION D'AZIDES COVALENTS PAR UN COMPLEXE PYRYLIUM-AZOTURE CONSTITUANT UN "CUL DE SAC" REACTIONNEL. APPROCHE THEORIQUE

P.-L. DESBENE,\* D. RICHARD et J.-C. CHERTON

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, ERA 557, Université Pierre et Marie Curie,  
Bât. F, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

et

P. CHAQUIN

Laboratoire de Chimie Organique Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4 place Jussieu,  
75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 8 April 1983)

**Résumé**—La réactivité des pyryliums substitués vis-à-vis de l'ion azoture est discutée sur un plan théorique sur la base de calculs semi-empiriques (Hückel généralisé). Lorsque le cycle pyrylium est encombré, l'approche la plus aisée des réactifs correspond à la coordonnée de réaction conduisant à la formation d'azidopyrannes. En revanche, quand le cycle est dégagé, une autre approche permet d'atteindre une géométrie pour laquelle les interactions d'échange, coulombienne et de transfert de charge sont favorables à la formation d'un complexe stable constituant un cul-de-sac réactionnel et inhibant la formation d'azidopyrannes.

**Abstract**—The reactivity of pyrylium ions with azide is discussed on a theoretical basis (EHMO calculations). As long as pyrylium ring is hindered, the most favorable approach of the reactants corresponds to a reaction coordinate yielding azidopyrans. On the other hand, when the ring approach is free, the system can reach a geometry allowing the formation of a stable complex. The latter is favoured by exchange, coulombic and charge transfer interactions and constitutes a dead-end reaction, quenching the formation of azidopyrans.

De l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'addition du nucléophile azoture sur des cations pyrylium et thiopyrylium,<sup>1,2</sup> il ressort que de légères modifications de structure peuvent entraîner des différences de réactivité importantes. Par exemple, le perchlorate d'isopropyl-3 triphényl-2,4,6 pyrylium **1a** conduit à l'azide covalent **2a** (Fig. 1: réaction 1). En revanche le perchlorate de méthyl-3 triphényl-2,4,6 pyrylium **1b** fournit avec l'ion azoture un complexe de type donneur-accepteur **4b** (Fig. 1: réaction 2). L'attaque sur le pôle 4 (Fig. 1: réaction 3) n'est jamais observée dans les séries étudiées.

Cependant, elle se produit avec certains autres nucléophiles (par exemple les magnésiens), résultat aisément interprété à l'aide des concepts de dureté et de mollesse.<sup>3</sup> On rappellera que, par définition, une base dure est un ion négatif peu polarisable dont la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) est basse en énergie et qu'au contraire une base molle est une entité peu chargée, polarisable possédant une HO d'énergie élevée. L'ion azoture, chargé, polarisable et dont la HO est relativement élevée, n'est donc ni une base dure ni une base molle.<sup>4</sup> De même, les cations pyrylium et thiopyrylium qui sont des entités chargées, polarisables et possédant une basse orbitale moléculaire vacante (BV) d'énergie peu élevée, ne sont ni des acides durs, ni des acides mous. Aussi, toute approche théorique de la réactivité de l'ion

azoture vis à vis de ces cations hétérocycliques devra-t-elle obligatoirement prendre en compte les interactions électrostatiques (terme Coulombien) et les interactions d'échange, réductibles en première approximation aux interactions HO-BV.

Le but du présent travail consiste à confirmer par une approche théorique la compétition entre la formation d'un complexe donneur-accepteur et celle de l'azide covalent. Nous aborderons également le problème de la régiosélectivité de l'attaque dans l'hypothèse d'un contrôle cinétique. On doit toutefois noter, qu'il ne nous a pas été possible d'étayer expérimentalement cette hypothèse.

#### 1. Méthodes De Calcul

La taille des systèmes envisagés prohibant l'utilisation de méthodes ab initio auto-cohérentes, nous avons opté pour des techniques de type Hückel. Ces méthodes sont connues pour donner une bonne description des orbitales moléculaires. En revanche l'énergie des orbitales et, a fortiori, l'énergie totale peuvent être entachées d'erreurs importantes encore aggravées par l'absence d'interaction de configurations. Aussi ne prétendons-nous qu'à des résultats essentiellement qualitatifs.

Deux méthodes ont été utilisées. Méthode de Hückel simple (HMO) itérative (méthode  $\omega$ ):<sup>5</sup> Dans cette méthode classique, seul le système  $\Pi$  est pris en

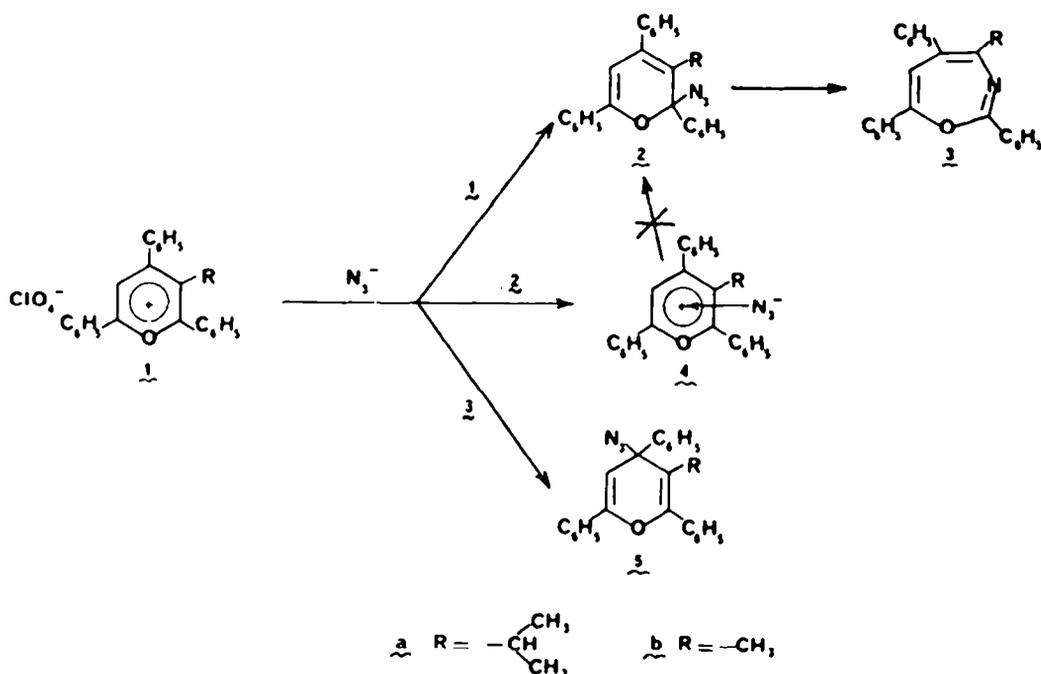


Fig. 1. Différents chemins réactionnels possibles entre un cation pyrylium et l'anion azoture.

compte. Les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  (intégrales de Coulomb et d'échange) adoptées sont celles de Streitwieser<sup>6</sup> pour le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, et de Young<sup>7</sup> pour le soufre.

Pour l'ion azoture, nous avons optimisé les paramètres en prenant comme référence les résultats du calcul *ab initio* SCF de Clementi.<sup>8</sup> Les intégrales  $\alpha_N$  et  $\beta_N$ , sont exprimées, selon l'usage, en fonction de  $\alpha_C$  et  $\beta_{CC}$  sous la forme:

$$\alpha_N = \alpha_C + h_{N1}\beta_{CC}$$

$$\beta_{NN} = k_{NN}\beta_{CC}$$

Les valeurs suivantes ont été adoptées:

$$h_{N1} = h_{N2} = -0,39; \quad h_{N3} = 0,27; \quad k_{N1N1} = k_{N2N2} = 1.$$

Méthode de Hückel généralisée (méthode de Hoffmann): Le programme ICON<sup>9</sup> avec calcul itératif auto cohérent des charges a été utilisé (EHMO). Rappelons que cette méthode prend en compte les électrons  $\sigma$ , les recouvrements et les intégrales d'échange entre toutes les orbitales atomiques en présence.

Pour ce qui est des longueurs et des angles de liaison nous avons assimilé le cycle pyrylium à un benzène comme l'avaient fait précédemment Mårtensson et coll.<sup>10</sup> En conséquence les paramètres suivants ont été retenus

- cycle pyrylium: C-O = C-C = 1,39 Å
- C-H = 1,08 Å
- tous les angles de liaison = 120°
- substituant phényle: C-C = 1,39 Å
- C-H = 1,08 Å
- angles de liaison = 120°
- liaison C (pyrylium)-C (phényle) = 1,45 Å

## II. Description Des Réactifs: Orbitales Cruciales Et Densité Electronique

(a) *Ion azoture.* Les interactions orbitales stabilisantes prévisibles les plus importantes ont lieu entre la BV du pyrylium (ou thiopyrylium) et l'une des orbitales occupées de l'ion azoture. Suivant la géométrie de l'attaque, c'est la HO de type  $\Pi$  "non liante", ou la "paire  $\sigma$ " de plus haute énergie, localisée sur les atomes terminaux qui présenterait a priori avec le système  $\Pi$  de l'hétérocycle le plus grand recouvrement.

(b) *Cations pyrylium et thiopyrylium.* L'orbitale BV, l'énergie correspondante et la densité électronique  $\Pi$  (HMO/ $\omega$ ) de quelques pyryliums et thiopyryliums substitués sont données le Tableau 1.

Dans le Tableau 2, sont présentées les caractéristiques de l'OMBV et la charge totale nette (EHMO) de quelques pyryliums modèles. Dans tous les cas, ici, les substituants phényles sont supposés coplanaires à l'hétérocycle. Cette condition n'est évidemment pas réalisée dans le cas des composés polysubstitués. Nous étudierons plus loin l'effet de la rotation d'un groupement phényle sur des composés modèles.

Bien que la méthode employée confère à ces résultats un caractère semi-quantitatif, l'étude des corrélations du déplacement chimique du <sup>13</sup>C avec la charge  $\Pi$  permet de leur accorder une certaine validité. De telles corrélations ont été constatées par plusieurs auteurs<sup>11-15</sup> dans le cas de composés aromatiques. En particulier, Dradi<sup>14</sup> a montré que pour les cations xanthylum et dibenzoxanthylum il était possible de relier  $\delta$  (<sup>13</sup>C) à la densité électronique  $\Pi$  ( $\rho^{11}$ ) calculée par la méthode CNDO avec un coefficient de corrélation de 0.95. Nous obtenons pour les sels de pyrylium, une corrélation linéaire des charges  $\Pi$  avec  $\delta$  (<sup>13</sup>C) (*cf.* Tableau 3). Le coefficient de corrélation est de 0.95 et la pente, de

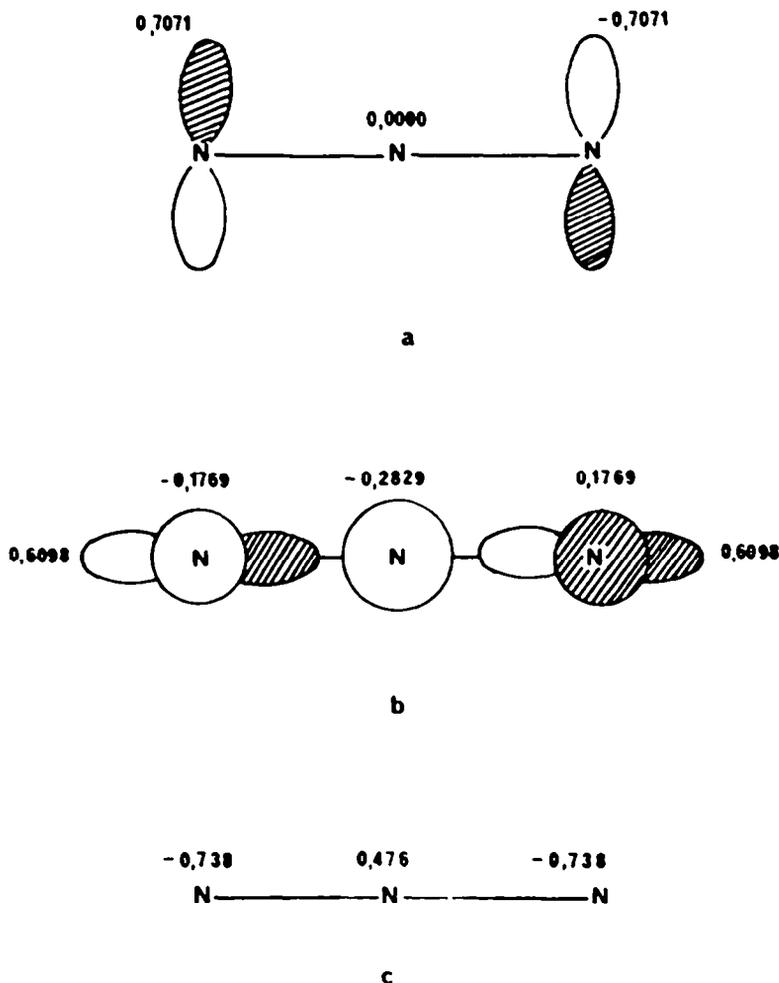


Fig. 2. Description de l'ion azoture: (a) HO de l'ion azoture (HMO); (b) "paire  $\sigma$ " de plus haute énergie (EHMO); (c) charges nettes (ab initio<sup>11</sup>).

190 ppm/e<sup>-</sup>, est comparable aux valeurs de la littérature.<sup>16</sup> Précisons que nous avons inclus dans cette corrélation des résultats précédemment publiés, concernant tant des déplacements chimiques  $^{13}\text{C}^{15}$  que des distributions de charges  $\Pi$  obtenues par le méthode HMO.<sup>17,18</sup> En revanche, il a été signalé par Balaban<sup>15</sup> qu'une mauvaise corrélation est obtenue avec les charges  $\Pi$  INDO pour des pyryliums polyalkylés.

Dans le cas des thiopyryliums, nous obtenons de même une bonne corrélation linéaire (coefficient de corrélation 0.92) des charges  $\Pi$  avec  $\delta(^{13}\text{C})$  (cf Tableau 4) avec une valeur de la pente satisfaisante (202 ppm/e<sup>-</sup>).

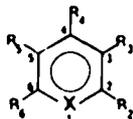
L'ensemble de ces résultats appelle quelques commentaires. Parmi les systèmes étudiés expérimentalement du Tableau 1, on constate, d'une manière générale, que l'effet des substituants phényle sur la charge  $\Pi$  et les coefficients est relativement faible. Dans cette même série le coefficient C, de la BV et la charge  $\Pi$  sont du même ordre de grandeur pour les sommets 2 et 4 ( $\alpha$  et  $\gamma$ ). L'utilisation des coefficients de superdélocalisabilité de Fukui<sup>19</sup> (Tableau 5), qui tiennent compte de l'ensemble des orbitales vacantes, montre une réactivité du pôle 2 (pôle  $\alpha$ ) légèrement

supérieure, mais qui ne suffit pas à expliquer l'absence de la réaction 3 (cf Fig. 1), absence constatée expérimentalement.

En revanche, des différences plus importantes sur les charges totales et les coefficients apparaissent entre le pyrylium et ses dérivés 2 et 4 phénylés (Tableau 2). En particulier le phényl-2 pyrylium possède sur le carbone C<sub>2</sub> un coefficient de la BV moins grand mais une charge importante, ces effets sont inversés pour le carbone C<sub>4</sub> (pôle  $\gamma$ ).

Afin de discuter de l'influence de la conformation relative des substituants phényles et du cycle pyrylium, deux molécules modèles ont été étudiées: le phényl-2 et le phényl-4 pyrylium. Sur la Fig. 3 est montrée la variation de l'énergie EHMO totale de chaque molécule en fonction de l'angle dièdre,  $\theta$ , des deux cycles.

Les minima, correspondant à  $\theta \approx 35^\circ$  et  $55^\circ$ , sont à rapprocher des valeurs observées expérimentalement par diffraction de rayons X<sup>20</sup> dans le cas du triphényl-2,4,6 pyrylium, à savoir  $10.4^\circ$ ,  $18^\circ$  et  $2.3^\circ$  pour les substituants en position 2, 6 et 4 respectivement. Ces écarts importants ne sont cependant pas surprenants, la méthode EHMO étant

Tableau I. Coefficients ( $c_i$ ) de la BV et densités  $\Pi(\rho_i^{\text{II}})$  nettes (HMO). L'énergie est donnée en unité  $\beta$  ( $\beta = -3 \text{ eV}^{12}$ )

cation	atome	1	2 et 6	3 et 5	4	$E_{\text{BV}}$
$1c$ $X=O; R_2=R_3=R_4=$ $R_5=R_6=H$	$c_i$	-0,295	0,545	0,060	-0,558	-0,215
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,806	0,711	1,008	0,756	
$1d$ $X=O; R_3=R_4=R_5=H;$ $R_2=R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,251	0,475	0,034	-0,455	-0,48
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,844	0,786	1,005	0,817	
$1e$ $X=O; R_3=R_5=H;$ $R_2=R_6=CH_3;$ $R_4=C_6H_5$	$c_i$	-0,261	0,475	0,080	-0,489	-0,184
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,828	0,750	1,021	0,804	
$1f$ $X=O; R_3=R_5=H;$ $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,235	0,417	0,048	-0,423	-0,128
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,853	0,806	1,009	0,841	
$1g$ $X=O; R_2=R_3=R_4=$ $R_5=R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,234	0,415	0,048	-0,426	-0,127
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,851	0,803	1,007	0,847	
$6a$ $X=S; R_2=R_3=R_4=$ $R_5=R_6=H$	$c_i$	-0,466	0,492	0,098	-0,528	-0,369
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,525	0,808	1,007	0,845	
$6b$ $X=S; R_3=R_4=R_5=H;$ $R_2=R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,420	0,408	0,056	-0,423	-0,266
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,585	0,846	1,005	0,873	
$6c$ $X=S; R_3=R_5=H;$ $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,400	0,377	0,083	-0,396	-0,232
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,603	0,857	1,008	0,887	
$6d$ $X=S; R_4=H;$ $R_2=R_3=R_5=R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,417	0,405	0,057	-0,432	-0,265
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,583	0,845	1,004	0,878	
$6e$ $X=S; R_2=R_3=R_4=R_5=$ $R_6=C_6H_5$	$c_i$	-0,393	0,370	0,083	-0,405	-0,230
	$\rho_i^{\text{II}}$	1,598	0,854	1,007	0,893	

\* Sel conduisant, par action de  $N_3^-$ , à la formation d'azide covalent.

connue pour exagérer les effets stériques. De plus, la différence d'état physique (solide/gaz) peut également induire des variations sensibles de la géométrie.

Quelques faits notables peuvent être soulignés. Pour le phényl-2 pyrylium, l'augmentation de l'angle  $\theta$  de 0 à 90° accroît la charge totale sur le sommet 2 (qui passe de 0,65 à 0,72) sans changer le coefficient correspondant de la BV. Le sommet 4 voit sa charge demeurer constante et son coefficient orbitalaire passer de -0,48 à -0,56. Pour le phényl-4 pyrylium la même rotation augmente très légèrement la charge du pôle 2, plus sensiblement le coefficient de la BV (de -0,48 à -0,55) tandis que le pôle  $\gamma$  voit sa charge et son coefficient orbitalaire croître.

Ainsi tout effet s'opposant à la planéité des substituants phényles accroît la réactivité du sommet 2 et, dans une moindre mesure celle du sommet 4. On peut de plus raisonnablement supposer qu'un encombrement important pourrait induire un gauchissement du cycle pyrylium. Il en résulterait une "pyramidalisation" du sommet 2 le plus encombré, d'où une localisation partielle de la charge accroissant encore la réactivité de ce pôle.

### III. Simulation Des Approches Réactionnelles 1, 2 et 3

Afin d'étudier de façon plus fine la compétition entre les chemins réactionnels 1 et 3 menant res-

Tableau 2. Coefficients ( $c_i$ ) de la BV, énergie (eV) de la BV et charge totale ( $q_i$ ) ((EHMO) de quelques pyryliums modèles dans la conformation plane


cation	atome	1	2	3	4	5	6	$E_{BV}$
$\underline{1c}$ $R_2=R_4=R_6=H$	$c_i$	0,450	-0,544	-0,085	0,601	-0,085	-0,544	- 10,17
	$q_i$	-0,499	0,595	-0,047	0,205	-0,047	0,595	
$\underline{1h}$ $R_2=C_6H_5$ $R_4=R_6=H$	$c_i$	0,410	-0,502	-0,051	0,536	-0,091	-0,483	- 10,21
	$q_i$	-0,539	0,653	-0,069	0,171	-0,061	0,567	
$\underline{1i}$ $R_4=C_6H_5$ $R_2=R_6=H$	$c_i$	0,402	-0,479	-0,089	0,538	-0,089	-0,479	- 10,21
	$q_i$	-0,521	0,560	-0,077	0,261	-0,077	0,560	
$\underline{1j}$ $R_2=R_4=C_6H_5$ $R_6=H$	$c_i$	0,374	-0,457	-0,062	0,494	-0,090	-0,439	- 10,24
	$q_i$	-0,557	0,626	-0,100	0,234	-0,087	0,539	
$\underline{1d}$ $R_2=R_6=C_6H_5$ $R_4=H$	$c_i$	0,382	-0,457	-0,062	0,493	-0,062	-0,457	- 10,23
	$q_i$	-0,573	0,632	-0,082	0,144	-0,082	0,632	
$\underline{1f}$ $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$	$c_i$	0,353	-0,420	-0,067	0,461	-0,067	-0,420	- 10,26
	$q_i$	-0,589	0,610	-0,111	0,213	-0,111	0,610	

pectivement au 2H- et 4H-pyranne, et surtout la formation d'un complexe selon la voie 2 (cf Fig. 1), nous avons cherché à évaluer les termes énergétiques<sup>21</sup> lors de l'approche des entités cation pyrylium-ion azoture. En raison des méthodes de calcul utilisées (EHMO) nous n'avons pas visé à une description de l'état de transition mais seulement à comparer de façon semi quantitative les gradients énergétiques au début des coordonnées réactionnelles.

(a) *Formation d'azides covalents.* L'expérience montre que cette réaction se produit sur le pôle 2 (pôle  $\alpha$ ) en cas d'encombrement important<sup>21 et 22</sup> (exemple du pentaphénylpyrylium). L'examen des modèles moléculaires montre dans ce cas que l'approche ne peut s'effectuer que si l'azoture linéaire se place à peu près perpendiculairement au plan du pyrylium. Deux coordonnées réactionnelles ont donc été examinées (cf Fig. 4): (a) approche de l'ion azoture perpendiculairement au plan du cation pyrylium et variation du seul paramètre  $d$  de 3,5 à 2,5 Å et (b) variation linéaire des paramètres  $d$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  entre leur valeur initiale (3 Å, 0°, 0°) et leur valeur finale (1,5 Å, 54°, 35°) correspondant à la géométrie de l'azide covalent final.

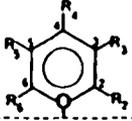
Cependant, seule la première partie de ces coordonnées réactionnelles a pu être étudiée, le paramètre  $d$  n'ayant pu être réduit en deça de 2 Å, en effet, à partir de cette valeur, des modifications "catastrophiques" des densités de charge se produisent. La méthode EHMO est incapable de les décrire, ceci se traduit par des difficultés de convergence dans le calcul itératif.

La Fig. 5 montre les courbes d'énergies potentielles relatives à ces diverses coordonnées réactionnelles. On voit que, en début de réaction, l'approche perpendiculaire est plus favorable et que la "pyramidalisation" du sommet attaqué ne commencerait que pour  $d$  voisin 2,5 Å.

Bien entendu, ce calcul ne prend en compte que l'énergie d'échange et de ce point de vue, l'attaque en 2 est favorisée d'environ 0,4 eV à une distance  $d = 2,3$  Å. Nous avons évalué le terme coulombien

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

étendu aux charges des atomes lourds des deux réactants. Ces charges sont fournies par la méthode EHMO à la distance  $d = 2,3$  Å choisie. Ce terme est

Tableau 3. Charges  $\Pi$  nettes (HMO)  $q_i^n$  et déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  (référence interne: TMS) de quelques sels de pyrylium


cation \ atome		2	3	4	5	6
<u>1d</u> $R_3=R_4=R_5=H;$ $R_2=R_6=C_6H_5$	$q_i^\Pi$	0,215	- 0,005	0,183	- 0,005	0,215
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	173,9	120,1	158,3	120,1	173,9
<u>1f</u> $R_3=R_5=H;$ $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$	$q_i^\Pi$	0,194	- 0,009	0,159	- 0,009	0,124
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	172,7	115,7	168,3	115,7	172,7
<u>1e</u> $R_3=R_5=H;$ $R_2=R_6=CH_3;$ $R_4=C_6H_5$	$q_i^\Pi$	0,250	- 0,021	0,196	- 0,021	0,250
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	179,7	119,3	168,8	119,3	179,7
<u>1k</u> $R_3=R_5=H;$ $R_2=R_4=R_6=CH_3$	$q_i^\Pi$	0,245	- 0,094	0,173	- 0,094	0,245
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	180,2	124,9	177,2	124,9	180,2
<u>1j</u> $R_4=H;$ $R_2=R_3=R_5=R_6=CH_3$	$q_i^\Pi$	0,204	- 0,024	0,085	- 0,024	0,204
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	178,3	134,9	160,0	134,9	178,3
<u>1m</u> $R_5=H;$ $R_2=R_3=R_4=R_6=CH_3$	$q_i^\Pi$	0,213	- 0,056	0,148	- 0,092	0,227
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	177,7	133,8	175,1	125,4	177,2

Tableau 4. Charges  $\Pi$  nettes (HMO)  $q_i^n$  et déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  (référence interne: TMS) de quelques sels d'aryltiopyrylium


cation \ atome		2 et 6	3 et 5	4
<u>6b</u> $R_3=R_4=R_5=H;$ $R_2=R_6=C_6H_5$	$q_i^\Pi$	0,154	- 0,005	0,128
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	174,3	133,6	152,0
<u>6c</u> $R_3=R_5=H;$ $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$	$q_i^\Pi$	0,143	- 0,009	0,113
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	172,3	131,9	165,0
<u>6d</u> $R_4=H;$ $R_2=R_3=R_5=R_6=C_6H_5$	$q_i^\Pi$	0,155	- 0,005	0,122
	$\delta^{13}C_i$ (ppm)	172,4	137,0	156,6

\* Sel conduisant, par action de  $\text{N}_3^-$ , à la formation d'azide covalent.

Tableau 5. Superdélocalisabilité nucléophile de certains cations pyrylium et thiopyrylium



cation \ atome	1	2 et 6	3 et 5	4
$\frac{1g}{X = O; R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = C_6H_5}$	0,893	3,517	0,920	3,369
$\frac{1f}{X = O; R_3 = R_5 = H; R_2 = R_4 = R_6 = C_6H_5}$	0,892	3,394	1,007	3,270
$\frac{1e}{X = O; R_3 = R_5 = H; R_2 = R_6 = CH_3; R_4 = C_6H_5}$	0,769	3,156	0,865	2,966
$\frac{1d}{X = O; R_3 = R_4 = R_5 = H; R_2 = R_6 = C_6H_5}$	0,874	3,369	0,948	3,227
$\frac{1c}{X = O; R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H}$	0,822	3,375	0,808	3,248
$\frac{6g}{X = S; R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = C_6H_5}$	1,361	2,011	0,933	1,923
$\frac{6d}{X = S; R_4 = H; R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = C_6H_5}$	1,361	2,000	0,873	2,011
$\frac{6c}{X = S; R_3 = R_5 = H; R_2 = R_4 = R_6 = C_6H_5}$	1,423	1,893	1,021	1,809
$\frac{6b}{X = S; R_3 = R_4 = R_5 = H; R_2 = R_6 = C_6H_5}$	1,363	1,883	0,955	1,873
$\frac{6a}{X = S; R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H}$	1,198	1,930	0,818	1,847

\* Sel conduisant, par action de  $N_3^-$ , à la formation d'azide covalent

en faveur de l'attaque en 4, la différence étant de 0.34 eV. Finalement la différence des énergies de ces deux chemins réactionnels est faible et en tout cas non significative, compte tenu de la méthode de calcul utilisée.

(b) Formation d'un complexe de transfert de charge (réaction 2). La constatation expérimentale est que ce type de réaction ne se produit qu'avec des pyryliums et des thiopyryliums peu encombrés. L'examen des interactions coulombiennes et orbitales suggère pour ce complexe la géométrie décrite en Fig. 6. Les valeurs voisines des distances  $C_2 \dots C_4$  (2.42 Å)<sup>20</sup> et  $N_1 \dots N_3$  (2.35 Å)<sup>23</sup> favorisent également un bon recouvrement simultané entre les sommets  $C_2$  et  $N_1$  d'une part,  $C_4$  et  $N_3$  d'autre part.

La formation du complexe a donc été simulée, en accord avec les hypothèses présentées par Balaban *et coll.* dans un cas voisin<sup>24</sup>, en approchant l'azoture parallèlement au plan du pyrylium, à une distance  $d$  de ce plan selon la Fig. 6. L'énergie potentielle calculée (EHMO) est portée, en fonction de  $d$  (cf Fig. 5). Cette énergie comporte un minimum ( $d = 2.8$  Å environ), suggérant effectivement la formation d'un complexe, qui représente un gain d'environ 0.4 eV par rapport à l'énergie d'activation approximative de la réaction de formation d'azide en position 2. Quelques remarques doivent cependant être faites sur ce calcul:

(1) Il ne prend pas en compte les interactions coulombiennes. Nous avons évalué ces interactions et porté en fonction de  $d$  leur différence entre les che-

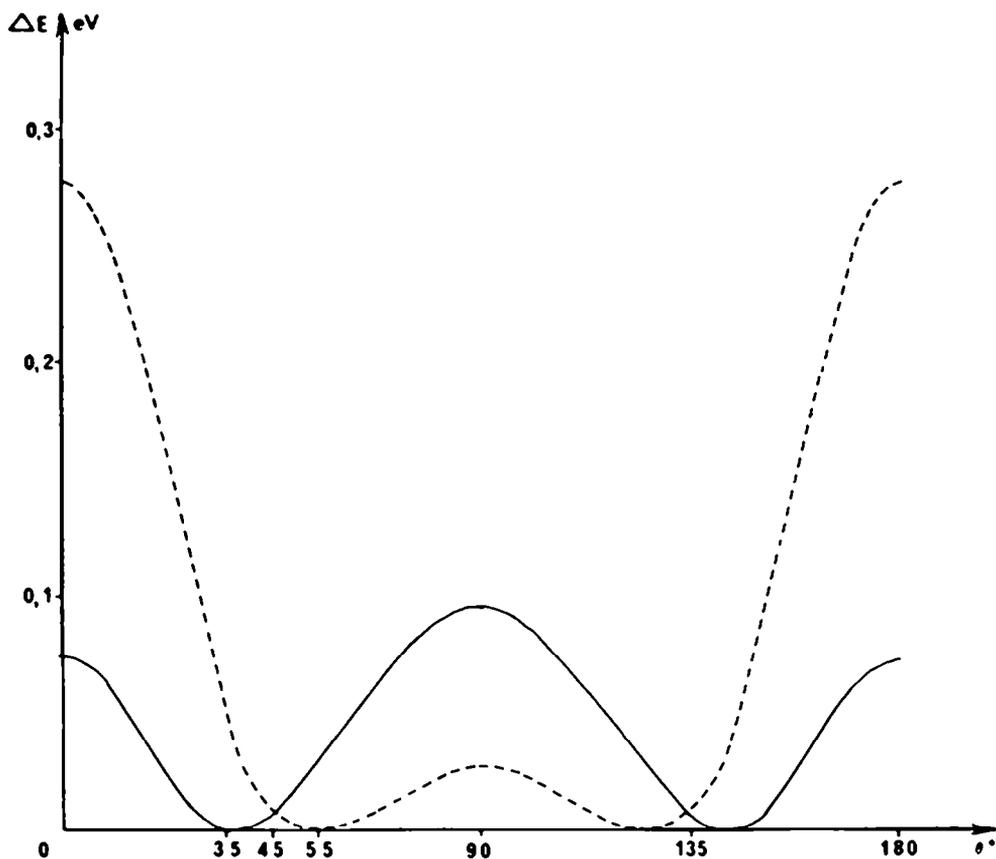


Fig. 3. Variation relative de l'énergie totale (EHMO) en fonction de l'angle dièdre  $\theta$  des 2 cycles: —; phényl-2-pyrylium; - - - - -; phényl-4-pyrylium. (La conformation la plus stable est prise pour origine des énergies de chaque molécule.)

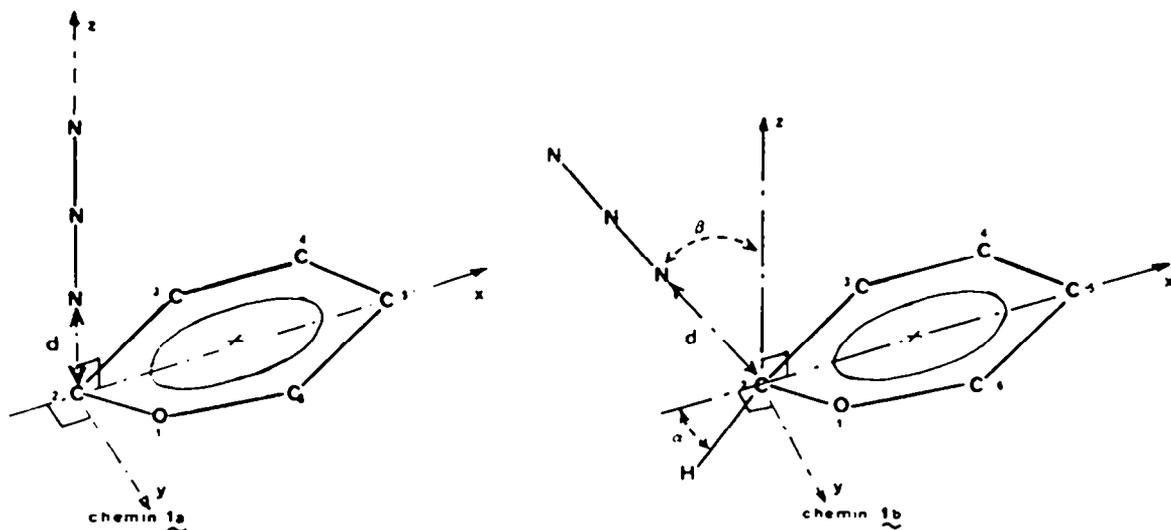


Fig. 4. Coordonnées réactionnelles examinées pour la formation d'azides covalents.



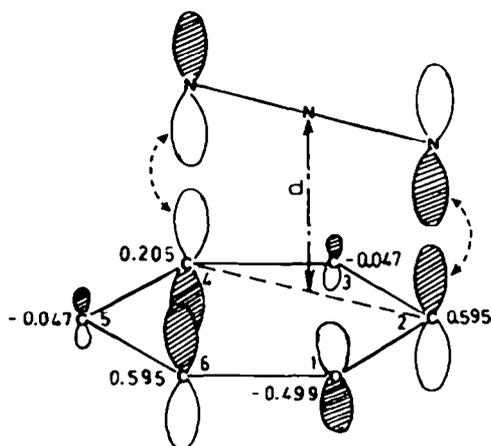


Fig. 6. Géométrie de l'interaction entre l'ion azoture et le cation pyrylium lors de la formation de complexe par transfert de charge. Les OM HO de l'azoture et BV du pyrylium sont symbolisées par des lobes  $p$  de taille proportionnelle au coefficient correspondant; les nombres représentant la charge électronique totale.

Tous les termes énergétiques (échange, Coulomb, transfert de charge) favorisent donc la formation d'un complexe.

#### IV. Conclusion

L'étude expérimentale<sup>2</sup> de l'attaque de l'ion azoture sur les cations pyrylium et thiopyrylium posait une double question:

-d'une part lorsque le pyrylium est moins encombré c'est un complexe de type donneur-accepteur qui se forme et ce complexe n'évolue plus.

-d'autre part lorsque le pyrylium est stériquement encombré il se forme un azide covalent et, c'est le pôle  $\alpha$  le plus encombré qui est attaqué.

Les calculs EHMO que nous venons de présenter ne permettent pas de répondre de manière décisive à la question de la régiosélectivité. On peut néanmoins souligner que la torsion d'un substituant phényle a pour effet d'accélérer l'attaque sur le pôle correspondant. Toutefois la facilité des sigmatropies-1,3 en série pyrannique peut faire que le produit isolé en fin de compte soit le produit thermodynamique plutôt que le produit cinétique prévu par le calcul. Ce seraient alors les conditions thermodynamiques qui décideraient de l'azide covalent intermédiaire.

En ce qui concerne la formation d'un complexe de type donneur-accepteur, nous montrons qu'elle est

favorisée de manière significative par rapport à celle d'un azide covalent. Dans le cas de sels de pyrylium dégagés, la formation d'un tel complexe, qui correspond à une approche de l'ion azoture parallèlement au plan du cation, est stériquement possible. Le système évolue donc naturellement vers ce "cul de sac" réactionnel. Au contraire, dans le cas de cations encombrés, cette approche parallèle est stériquement défavorisée et c'est une approche de l'ion  $N_3^-$  perpendiculairement au plan de l'hétérocycle qui se produit. C'est ce chemin conduisant à la formation d'un azide covalent qui est alors emprunté.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>P.-L. Desbène Thèse d'Etat, Paris (1979).
- <sup>2</sup>P.-L. Desbène, J.-C. Cherton, J. P. Le Roux et J. J. Basselier, *Tetrahedron* **40**, 3539-3548 (1984).
- <sup>3</sup>O. Chalvet, C. Decoret, J. Dreux, A. Safieddine et J. Royer, *Bull. Soc. Chim. France* 716 (1972).
- <sup>4</sup>R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Pennsylvania (1973).
- <sup>5</sup>G. W. Wheland et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **17**, 264 (1949).
- <sup>6</sup>A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, London (1962).
- <sup>7</sup>T. E. Young et C. J. Ohnmacht, *J. Org. Chem.* **32**, 15 (1967).
- <sup>8</sup>E. Clementi et A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **39**, 323 (1963).
- <sup>9</sup>R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- <sup>10</sup>O. Mårtensson et C. H. Warren, *Acta. Chem. Scand* **24**, 2745 (1970).
- <sup>11</sup>E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* **43**, 2728 (1965).
- <sup>12</sup>F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5243 (1950).
- <sup>13</sup>G. J. Martin, M. L. Martin et S. Odier, *Org. Magn. Reson.* **7**, 2 (1975).
- <sup>14</sup>E. Dradi et G. Gatti, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5472 (1975).
- <sup>15</sup>A. T. Balaban et W. Wray, *Org. Magn. Reson.* **9**, 16 (1977).
- <sup>16</sup>E. Breitmaier et W. Woelker, *<sup>13</sup>C NMR Spectroscopy*, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 5. Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- <sup>17</sup>C. Decoret et J. Royer, *C. R. Acad. Sci. série C* **267**, 1614 (1968).
- <sup>18</sup>C. C. Rentia, A. T. Balaban et Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.* **11**, 1193 (1966).
- <sup>19</sup>K. Fukui, T. Yonezawa et C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **27**, 423 (1954); *J. Chem. Phys.* **26**, 831 (1957); *J. Chem. Phys.* **27**, 1247 (1957).
- <sup>20</sup>T. Tamamura, T. Yamane, N. Yasuoka et N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **47**, 832 (1974).
- <sup>21</sup>G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 233 (1968).
- <sup>22</sup>P.-L. Desbène et J.-C. Cherton, *Tetrahedron* **40**, 3559-3565 (1984).
- <sup>23</sup>C. S. Choi, *Acta Cryst.* **25B**, 2638 (1969).
- <sup>24</sup>S. Bădilescu et A. T. Balaban, *Spectrochimica Acta* **32A**, 1311 (1976).