

## Structure électronique et stabilité thermique d'hétérocycles appartenant à la série de l'imidazole et du thiazole

MAURICE GELUS

Laboratoire de Chimie Générale

PAUL-MARIE VAY

Laboratoire de Chimie Organique  
de la Faculté des Sciences de Grenoble — Saint Martin d'Hères (Isère)

GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris, 13, Rue Pierre Curie,  
Paris (5ème)

Reçu le 4 Août, 1967

La structure électronique de l'imidazole, du benzimidazole, du thiazole et du benzothiazole a été calculée par une méthode de champ self-consistant simplifiée tenant compte des électrons  $\sigma$  et  $\pi$ . L'énergie d'arrachement d'un atome d'hydrogène fixé sur le noyau hétérocyclique a été évaluée de façon approximative, en vue d'interpréter la variation de stabilité observée dans les expériences de pyrolyse.

The electronic structure of imidazole, benzimidazole, thiazole and benzothiazole has been calculated by a simplified LCAO-SCF method taking into account  $\sigma$  and  $\pi$  electrons. Breacking energy for an hydrogen atom bounded to the heterocyclic ring is estimated by an approximated way and used for explaining changes of stability observed in pyrolysis experiments.

Die Elektronenstruktur von Imidazol, Benzimidazol, Thiazol und Benzthiazol wurde mittels eines vereinfachten LCAO-SCF-Verfahrens unter Einschluß von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen berechnet. Dann wurde die Trennungsenergie für ein am Heteroring gebundenes H-Atom abgeschätzt und zur Interpretation der relativen Stabilität, wie sie bei Pyrolysen beobachtet wird, verwendet.

Parmi les facteurs qui conditionnent les possibilités d'utilisation des composés organiques, l'un des plus importants à considérer est la stabilité thermique de la molécule: celle-ci intervient par exemple dans la recherche des lubrifiants, des fluides caloporteurs, des matières plastiques etc. Pour avoir des substances thermostables, on s'adresse souvent à des composés non saturés à noyaux aromatiques et l'on admet que la stabilité thermique de ces molécules est déterminée par la plus ou moins grande résistance à l'arrachement d'atomes d'hydrogène [7]. Deux classes de composés ont été particulièrement étudiées de ce point de vue: les dérivés méthylés des hydrocarbures benzéniques condensés et les hétérocycles aromatiques non substitués. Dans le premier cas, la réaction primaire semble être l'arrachement d'un hydrogène du groupement  $\text{CH}_3$ , donc la formation d'un radical aromatique stabilisé par conjugaison, de telle sorte que la différence d'énergie des

électrons  $\pi$  dans la molécule primitive et le radical formé apporte une contribution significative à l'énergie de la réaction; il est ainsi possible d'expliquer la stabilité thermique des dérivés méthylés d'un hydrocarbure aromatique donné; naphthalène par exemple [12]. Dans le second cas au contraire, la réaction d'arrachement met en jeu un atome d'hydrogène fixé directement sur un noyau aromatique; le radical formé n'est pas un radical aromatique du type  $\pi$  habituel, si bien qu'il est impossible de se limiter à l'étude des variations d'énergie du système d'électrons  $\pi$  dans l'analyse du bilan énergétique de la réaction: il est essentiel de tenir compte à la fois des électrons  $\pi$  et des électrons  $\sigma$  formant le squelette de la molécule.

L'imidazole et le thiazole sont deux hétérocycles de base dans la recherche des polymères conjugués thermostables. L'imidazole, le benzothiazole, le thiazole et le benzimidazole forment une série de composés qui résistent à la fois très bien à la chaleur et constituent le motif de polymères hétérocycliques [14, 21]. Que l'on mesure la température de la décomposition en phase gazeuse sous une atmosphère [14] ou à des pressions plus élevées [1], l'imidazole apparaît comme le composé le plus stable et le benzimidazole comme le plus fragile, tandis que le benzothiazole et le thiazole se classent entre les deux, le premier résistant mieux à la chaleur que le second.

On sait d'autre part que la réaction d'initiation de la pyrolyse d'une molécule conjuguée non substituée, hétéroatomique ou non, comporte une rupture homolytique d'une liaison extracyclique N-H ou C-H; celles-ci sont en effet beaucoup plus fragiles que les liaisons des cycles, si bien que le gaz le plus abondant produit au cours de la décomposition thermique est de l'hydrogène [20]. Ces résultats nous ont conduits à étudier s'il existe une relation entre la stabilité thermique et la structure électronique de ces molécules ou des radicaux qui en dérivent par arrachement d'hydrogène.

### Principe de la méthode de calcul

On peut penser que la stabilité thermique d'un composé dépend directement de la différence entre l'énergie totale de la molécule et celle du radical qui en résulte par rupture homolytique d'une liaison C-H ou N-H. Pour étudier théoriquement un tel problème, il est nécessaire d'employer une méthode qui permette de calculer les énergies totales des deux états, compte tenu des interactions coulombiennes des électrons du système  $\sigma$  ou  $\pi$ , et qui soit applicable à des édifices moléculaires complexes pouvant contenir des électrons non appariés. Différentes formes, plus ou moins élaborées de la méthode des orbitales moléculaires répondent à ces exigences [4, 23]; nous avons choisi la méthode de champ self consistant simplifiée, utilisée précédemment pour l'étude de radicaux libres [3].

La base d'orbitales atomiques est constituée par les orbitales de valence  $2s$  ou  $3s$ ,  $2p$  ou  $3p$  du carbone, de l'azote et du soufre, et l'orbitale  $1s$  de l'hydrogène. Celles-ci sont représentées pour le calcul des intégrales de recouvrement par de simples fonctions de SLATER, dont les charges nucléaires effectives ont les valeurs habituelles:  $Z_C = 3,25$ ,  $Z_N = 3,90$ ,  $Z_S = 5,45$ ,  $Z_H = 1$ .

L'hamiltonien monoélectronique, à partir duquel les orbitales moléculaires sont obtenues, est un hamiltonien du type Hartree-Fock qui traite de façon identique les orbitales doublement et simplement occupées du système [17].

L'élément  $H_{pp}$  correspondant à une orbitale  $\chi_p$  centrée sur l'atome  $P$  est de la forme:

$$H_{pp} = W_p + \sum_{r \in P} q_r (J_{pr} - \frac{1}{2} K_{pr})$$

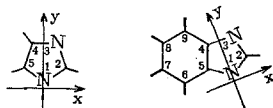
où la sommation s'étend sur les orbitales  $\chi_r$  appartenant aussi à l'atome  $P$ , y comprise  $\chi_p$  elle-même;  $q_r$ ,  $J_{pr}$  et  $K_{pr}$  désignent respectivement la population globale de l'orbitale  $\chi_r$  dans la molécule, l'intégrale coulombienne et l'intégrale d'échange entre les orbitales  $\chi_p$  et  $\chi_r$  de l'atome  $P$ . Le premier terme  $W_p$  englobe les termes d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire de l'électron décrit par  $\chi_p$ , ainsi que les termes de répulsion et d'échange avec les électrons des couches internes non considérés explicitement dans le calcul. L'expression précédente — comprenant seulement des termes relatifs à des orbitales centrées sur l'atome  $P$  — est la forme que prend l'élément de matrice diagonal des théories de champ self-consistant [27], quand on utilise systématiquement les approximations de MULLIKEN et de RUEDENBERG [28] pour les intégrales biélectroniques autres que coulombiennes; elle suppose que les variations de population des orbitales atomiques à partir de celles que les différents atomes possèdent dans l'état de valence servant de référence sont faibles.

Les éléments non diagonaux  $H_{pq}$  sont évalués à l'aide de la formule de WOLFSBERG-HELMHOLZ [30]:

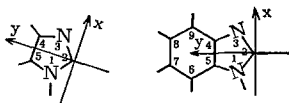
$$H_{pq} = \frac{1}{2} K S_{pq} (H_{pp} + H_{qq})$$

où  $S_{pq}$  est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales  $\chi_p$  et  $\chi_q$  et  $K$  une constante dont les valeurs possibles s'échelonnent entre 2 et 4. Parmi les nombreuses insuffisances de la formule précédente, les plus importantes sont les variations apparentes du facteur  $K$  avec le type d'orbitales et l'influence des trièdres de référence choisis pour les orbitales  $2p$  et  $3p$  sur les populations atomiques [2, 26].

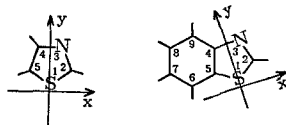
Comme les conclusions qualitatives qu'on peut tirer des calculs ne sont pas modifiées quand on change la valeur de  $K$  [8], nous avons posé  $K = 3$ , mais nous



Imidazole et benzimidazole : Axes A



Imidazole et benzimidazole : Axes B



Thiazole Benzothiazole

Fig. 1. Axes de référence et numérotation des atomes

avons vérifié l'invariance approximative de nos résultats par rapport au choix des trièdres de référence en considérant deux systèmes d'axes différents A et B pour l'imidazole et le benzimidazole (Fig. 1).

Les intégrales atomiques  $W_p$ ,  $J_{pr}$  et  $K_{pr}$  employées pour le calcul des éléments de matrice  $H_{pp}$  sont des valeurs spectroscopiques; elles ont été déterminées à partir des énergies de l'atome neutre et de ses ions positifs ou négatifs dans l'état de valence convenable. Les tables utilisées sont celles de PILCHER et SKINNER [25] pour le carbone et l'azote, celles de HINZE et JAFFE [13] pour le soufre (Tab. 1).

Tableau 1. *Intégrales atomiques  $W_p$ ,  $J_{pr}$  et  $K_{pr}$  en eV*

Atome	$W_s$	$W_p$	$J_{ss}$	$J_{sp}$	$J_{pp}$	$J_{pp'}$	$K_{sp}$	$K_{pp'}$
H	-13,59		12,85					
C	-51,26	-41,83	11,73	11,48	11,51	10,22	2,59	0,64
N	-76,24	-61,94	13,97	13,65	13,71	12,05	3,05	0,83
S	-67,24	-61,45	8,55	9,90	11,46	10,38	1,02	0,54

Dans le calcul des intégrales de recouvrement, les quatre hétérocycles étudiés ont été supposé plans et les distances interatomiques  $R_{p-q}$ , avec les numérotations de la Fig. 1, égales à [29]:

Imidazole:	$N_1C_2$	$C_2N_3$	$N_3C_4$	$C_4C_5$	$C_5N_1$	$N_1H$	CH
$R_{p-q}$ (Å)	1,33	1,35	1,37	1,37	1,36	0,90	1,10
Thiazole:	$S_1C_2$	$C_2N_3$	$N_3C_4$	$C_4C_5$	$C_5S_1$	CH	
$R_{p-q}$ (Å)	1,74	1,35	1,37	1,37	1,74	1,10	

Dans le cas des dérivés benzo-, la longueur des liaisons C-C du noyau benzénique a été fixe à 1,39 Å et celle des liaisons C-H à 1,10 Å. Pour évaluer les termes  $H_{pp}$ , il faut connaître en outre les populations  $q_r$  des orbitales centrées sur l'atome P. On doit donc procéder par itérations successives à partir d'un ensemble de valeurs  $q_r$  plausibles. Les populations obtenues à chaque itération permettent de recalculer les éléments de matrice  $H_{pp}$  et  $H_{pq}$ . Les populations de deux itérations consécutives doivent coïncider en fin de calcul; la précision demandée a été fixée ici à 0,01 électron.

## Analyse des résultats

### I. Structure électronique des noyaux imidazole et thiazole

La distribution des électrons dans l'imidazole et le benzimidazole a été calculée avec deux systèmes d'axes A et B, qui diffèrent par la direction donnée aux orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  de chaque atome. Puisque les orbitales  $2p_z$  sont maintenues perpendiculaires au plan de la molécule et restent associées aux électrons  $\pi$ , il s'agit donc d'un changement de base affectant les électrons  $\sigma$ . Les populations atomiques  $q_r$ , ainsi que les charges totales  $Q_P$  et les charges nettes  $\delta_P$  qu'on obtient en sommant les populations des orbitales centrées sur l'atome P considéré, sont données dans le Tab. 2.

Tableau 2. Répartition des charges entre les différentes orbitales atomiques dans l'imidazole

Système d'axes A						
atome	1s ou 2s	2pz	2px	2py	charge totale	charge nette
N 1	1,17	1,47	1,23	1,18	5,05	-0,05
C 2	0,98	1,29	0,93	0,80	3,99	+0,01
N 3	1,31	0,90	1,47	1,60	5,28	-0,28
C 4	1,00	1,25	0,81	1,01	4,07	-0,07
C 5	1,02	1,09	0,92	0,99	4,02	-0,02
H 6	0,80				0,80	+0,20
H 7	0,92				0,92	+0,08
H 8	0,94				0,94	+0,06
H 9	0,92				0,92	+0,08
Système d'axes B						
atome	1s ou 2s	2pz	2px	2py	charge totale	charge nette
N 1	1,17	1,50	1,19	1,21	5,08	-0,08
C 2	0,99	1,29	0,79	0,94	4,01	-0,01
N 3	1,33	0,89	1,78	1,25	5,25	-0,25
C 4	1,00	1,26	0,98	0,84	4,09	-0,09
C 5	1,02	1,05	1,05	0,87	4,00	0,0
H 6	0,80				0,80	+0,20
H 7	0,92				0,92	+0,08
H 8	0,94				0,94	+0,06
H 9	0,91				0,91	+0,09

(l'orbitale  $\pi$  est l'orbitale 2pz)

Le premier point à discuter concerne l'effet du changement de base. Il apparaît que la population des orbitales 1s et 2s et celle des orbitales 2pz ne varient pratiquement pas. L'invariance des populations 1s et 2s peut être attribuée vraisemblablement au caractère non directionnel de ces orbitales, celles des populations 2pz à la nature du changement de base opéré, qui constitue en une rotation des axes  $Ox$  et  $Oy$  autour de la direction  $Oz$ . Il en résulte que les charges totales  $Q_P$  sont elles mêmes à peu près indépendantes du choix des axes. Le moment dipolaire de l'imidazole, calculé dans l'approximation des charges ponctuelles [11], est de 3,55  $D$  ou de 3,40  $D$  selon qu'on choisit les axes A ou B, celui du benzimidazole est de 3,33  $D$  ou 3,23  $D$  avec les mêmes systèmes d'axes. De la même façon, on trouve que les populations de liaison au sens de MULLIKEN [20] sont pratiquement indépendantes du choix des axes. Si l'on s'intéresse à des caractéristiques structurales globales (charges ou indices de liaison), la non-invariance des formules d'approximation du type Wolfsberg-Helmholz ne crée pas de difficultés réelles, tant qu'on conserve un système d'axes acceptables (par exemple la direction  $Oz$  perpendiculaire au plan de la molécule).

Le second point qui ressort des tableaux précédents est la distribution des électrons entre les orbitales  $\chi_r$  d'un même atome P. Celle-ci détermine la grandeur des charges  $\sigma$  et  $\pi$  portées par chaque atome (Tab. 3). Dans les hétérocycles étudiés ici, les résultats les plus significatifs concernent l'atome d'azote. Il convient de distinguer deux cas, selon que l'orbitale 2pz de l'azote contient un ou deux électrons dans la formule chimique habituelle.

Tableau 3. Répartition des charges pour chaque atome entre les orbitales  $\pi$  et  $\sigma$ 

composés	atome	$\delta_\pi$	$\delta_\sigma$	composés	atome	$\delta_\pi$	$\delta_\sigma$
Imidazole	N 1	+0,53	-0,58	Thiazole	S 1	+0,40	-0,35
	C 2	-0,29	+0,29		C 2	-0,38	+0,37
	N 3	+0,10	-0,38		N 3	-0,05	-0,29
	C 4	-0,25	+0,18		C 4	+0,01	-0,03
	C 5	-0,09	-0,03		C 5	+0,02	+0,07
Benzimidazole	N 1	+0,53	-0,55	Benzothiazole	S 1	+0,45	-0,41
	C 2	-0,24	+0,26		C 2	-0,40	+0,44
	N 3	+0,05	-0,33		N 3	-0,09	-0,20
	C 4	-0,18	+0,19		C 4	-0,04	+0,06
	C 5	-0,07	+0,12		C 5	-0,05	+0,17
	C 6	-0,01	-0,06		C 6	+0,11	-0,16
	C 7	-0,02	-0,07		C 7	-0,01	-0,07
	C 8	-0,04	-0,05		C 8	-0,02	-0,05
	C 9	+0,03	-0,10		C 9	+0,06	-0,14

Le premier cas est celui des azines aromatiques, qui ont été déjà étudiés par la présente méthode [2] et celui de l'azote N<sub>3</sub> de l'imidazole et du benzimidazole. Dans ces composés, on peut considérer qu'il se produit un double transfert de charge au niveau du groupement CN: un transfert de charge  $\sigma$  du carbone vers l'azote et un transfert de charge  $\pi$  de l'azote vers le carbone, l'azote restant au total négatif. Le même effet d'opposition des transferts de charge (*opposition charge transfer*) avait été trouvé dans les calculs non empiriques sur des molécules simples azotées ou oxygénées, comme HCN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CO [9, 19]. Il semble cependant que la méthode utilisée ici exagère la tendance de l'azote à perdre des électrons  $\pi$ , si l'on compare d'une part avec les résultats de résonance quadripolaire [18] et d'autre part avec une étude récente de la pyridine et de la pyrazine avec tous les électrons, où l'azote est pratiquement neutre du point de vue des charges  $\pi$  [10]. Le second cas est celui des azotes du type pyrrolique. Comme dans des calculs d'électrons  $\pi$  par la méthode de Hückel ou les méthodes de champ self-consistant [8], l'azote prend une charge  $\delta_\pi$  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 charge  $\sigma$  des carbones et hydrogènes voisins, tous moins électronégatifs que lui, de telle sorte que l'azote a encore au total une charge électrique négative. Ce résultat est comparable à celui obtenu par les calculs non-empiriques sur les molécules d'ammoniac NH<sub>3</sub>, où l'azote porte une charge  $\sigma$  négative et une charge  $\pi$  positive [15].

L'inclusion des électrons  $\sigma$  dans le calcul de la structure électronique des hétérocycles non saturés modifie donc appréciablement la description donnée par les théories d'électrons  $\pi$  habituelles. L'électronégativité réelle d'un atome vis à vis des électrons  $\pi$  dépend de la façon dont se répartissent les électrons  $\sigma$  dans la molécule. Alors que la charge nette  $\delta_\pi$  d'un hétéroatome portant formellement deux électrons  $\pi$  est toujours positive, celle d'un hétéroatome avec un seul électron  $\pi$  peut devenir positive ou négative, même si l'électronégativité de l'atome isolé laisse presager le contraire. Par contre, les charges nettes globales ( $\delta_\sigma + \delta_\pi$ ) sont en accord avec le critère d'électronégativité: dans l'imidazole et le benzimidazole, les

Tableau 4. *Moments dipolaires calculés et expérimentaux en Debye*

Composés	$\mu_{\sigma_x}$	$\mu_{\pi_x}$	$\mu_x$	$\mu_{\sigma_y}$	$\mu_{\pi_y}$	$\mu_y$	$\mu_{th.}$	$\mu_{exp}$
Imidazole <sup>a</sup>	-1,21	+0,10	-1,11	-0,35	-3,02	-3,37	3,55	4,03
Benzimidazole <sup>a</sup>	-1,42	+0,63	-0,79	-0,39	-2,84	-3,23	3,33	3,92
Thiazole	+0,22	-2,57	-2,35	+0,10	-2,53	-2,43	3,38	1,04
Benzothiazole	+0,59	-3,63	-3,04	+1,20	-2,95	-1,75	3,51	1,42

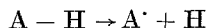
<sup>a</sup> Le calcul a été fait avec les axes A.

différents types d'azote portent tous une charge globale négative; dans le thiazole et le benzothiazole, les atomes d'azote sont négatifs, tandis que les atomes de soufre portent une charge faiblement positive en accord avec leur différence d'électro-négativité avec le carbone voisin. L'étude des moments dipolaires permet de vérifier dans une certaine mesure la validité des répartitions de charges précédentes. Le Tab. 4 donne une comparaison des moments dipolaires théoriques, calculés dans l'approximation des charges ponctuelles [11], avec des valeurs expérimentales qui ont été déterminées au cours de ce travail [12].

Pour l'imidazole et le benzimidazole, l'accord est très satisfaisant, et il serait même possible de faire coïncider les valeurs expérimentales et théoriques en modifiant légèrement la constante  $K$  dans les formules de WOLFSBERG-HELMHOLZ. Les moments  $\sigma$  de ces deux hétérocycles sont très proches de ceux fournis par la méthode à liaisons localisées de DEL RE [8b]. Par contre, les moments dipolaires obtenus pour le thiazole et le benzothiazole ne sont pas en bon accord avec les valeurs expérimentales. Ce désaccord est sans doute lié aux difficultés d'étude des hétérocycles soufrés, qui n'ont pas encore été complètement résolues. On doit signaler tout d'abord que la détermination des intégrales  $J$  et  $K$  à partir des états de valence du soufre est beaucoup moins sûre que celle des atomes de la première ligne; il semble que l'estimation de 8,55 eV faite pour l'intégrale  $J_{ss}$  du soufre d'après les tables de HINZE et JAFFE [13] soit trop petite, si on compare avec les intégrales  $J_{ss}$  et  $J_{pp}$  du carbone et de l'azote. D'autre part, les orbitales  $3d$  du soufre dont l'inclusion réduit de moitié le moment dipolaire  $\pi$  du thiophène [6] jouent peut-être un rôle important dans le cas du noyau thiazole. Enfin, il serait possible d'attribuer à la constante  $K$  de la formule de WOLFSBERG-HELMHOLZ une valeur particulière dans le cas des liaisons partant du soufre, ou mieux une valeur particulière pour chaque paire d'orbitales  $\chi_p$  et  $\chi_q$  considérée [23]; cependant, l'introduction de paramètres supplémentaires dans la méthode semble très difficile sans calculs non-empiriques pour en faciliter le choix.

## II. Niveaux d'énergie et stabilité thermique

Pour pouvoir évaluer théoriquement le bilan énergétique de la réaction:



qu'on suppose être la réaction d'initiation de la pyrolyse, on doit trouver une approximation de l'énergie totale pour la molécule  $A-H$  et le radical  $A\cdot$  qui en dérive par coupure d'une liaison  $C-H$  ou  $N-H$ . En principe, une molécule  $AH$  peut donner autant de radicaux différents qu'elle contient de liaisons  $C-H$  ou  $N-H$ . Cependant, on peut prévoir quel sera le radical formé au cours de la pyrolyse en se basant sur les faits expérimentaux et certaines indications théoriques.

Dans le cas du noyau imidazole, la liaison qui se rompt est probablement la liaison N-H. On sait en effet que des composés avec des groupements NH, comme le benzopyrrole, résistent moins bien à la chaleur que des hydrocarbures de structure voisine [20]. D'autre part, des études de résonance paramagnétique électronique ont montré que l'action des rayons  $\gamma$  sur l'imidazole arrache celui des hydrogènes qui est lié à l'azote [16]. Enfin, dans les réactions de phénylation radicalaire le radical phényle se fixe sur l'azote pyrrolique; or, on sait que l'atome le plus facilement attaqué dans ce type de réactions est aussi celui qui perd un hydrogène dans la pyrolyse [7].

Du point de vue théorique, on peut penser qu'il existe une réaction entre l'énergie de rupture et la population de recouvrement de liaisons analogues. Les liaisons C-C, C-N et C-S des cycles considérés ont des populations de recouvrement comprises entre 0,58 et 0,44, tandis que les liaisons C-H et N-H ont des populations voisines de 0,40. Parmi les liaisons qui mettent en jeu un hydrogène dans l'imidazole et le benzimidazole, c'est la liaison N-H qui a toujours la plus petite population de recouvrement: 0,39 contre 0,41 - 0,42 pour les C-H. Enfin, dans le thiazole et le benzothiazole, la liaison C<sub>2</sub>-H comprise entre le soufre et l'azote (Fig. 1) a la population la plus faible: 0,32 contre 0,35 pour la liaison C<sub>5</sub>-H et 0,40 - 0,41 pour les autres liaisons. Nous avons donc admis que le radical A' formé au début de la pyrolyse est un radical imidazole ou un radical thiazole en position 2.

Les méthodes d'orbitales moléculaires fondées sur l'emploi d'un hamiltonien effectif empirique présentent toutes le même défaut: elles fournissent les valeurs des énergies orbitales possibles, mais non celle de l'énergie totale qui contient en plus des énergies  $e_i$  correspondant aux orbitales moléculaires occupées, des termes provenant des opérateurs de répulsion biélectroniques de l'hamiltonien total exact. On est donc obligé de faire des hypothèses sur la valeur de ces termes, si l'on veut interpréter par une méthode de ce genre des faits expérimentaux reliés à l'énergie totale d'une molécule. Une solution simple de ce problème a été proposée récemment [24]: on écrit l'énergie totale  $E$  d'un système à couches complètes sous la forme

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (I_i^m + e_i) + N,$$

où  $I_i^m$  est l'énergie cinétique et d'attraction nucléaire d'un électron occupant la  $i^{\text{ème}}$  orbitale moléculaire,  $e_i$  l'énergie orbitale correspondante obtenue comme valeur propre de l'hamiltonien effectif et  $N$  l'énergie des noyaux; la sommation porte sur l'ensemble des spinorbitales occupées. En analysant les résultats de calculs non-empiriques effectués sur des molécules simples, on s'aperçoit que l'énergie  $E$  est approximativement égal à la quantité

$$E = \frac{1}{2} \sum_i (I_i^a + e_i),$$

où  $I_i^a$  représente l'énergie cinétique et d'attraction nucléaire du  $i^{\text{ème}}$  électron dans les atomes supposés isolés. Autrement dit, on peut considérer seulement la somme des énergies orbitales  $\sum e_i$ , quand on s'intéresse à des variations d'énergie d'origine moléculaire. En toute rigueur, il est impossible d'établir une formule aussi simple dans le cas des radicaux, en raison de la structure plus complexe de l'expression donnant l'énergie totale d'un système à couches électroniques incomplètes [27];



mais comme l'hamiltonien effectif utilisé ici n'introduit pas entre les orbitales doublement et simplement occupées d'autre discrimination que le nombre d'électrons situés sur chacune d'elles, la somme des énergies des spinorbitales occupées reste probablement le terme prépondérant dans les variations d'énergie qui affectent des radicaux apparentés. Dans ces conditions, la quantité

$$\Delta E = \frac{1}{2} (\sum_i e_i)_R - \frac{1}{2} (\sum_i e_i)_M + C$$

où la sommation porte sur les énergies  $(e_i)_R$  et  $(e_i)_M$  des spinorbitales occupées dans le radical et la molécule, représente le bilan énergétique de la pyrolyse, à une constante près spécifique de la réaction d'arrachement d'un atome d'hydrogène. Les valeurs ainsi obtenues sont comparées aux températures de pyrolyse des différentes molécules AH dans le Tab. 5. Le système d'axes définissant la direction des orbitales  $2p$  est le système B, parallèle aux axes de symétrie du radical imidazole.

Tableau 5. Différences d'énergie entre la molécule AH et le radical A

Composés	$\frac{1}{2}(\sum_i e_i)_M$	$\frac{1}{2}(\sum_i e_i)_R$	$\Delta E$ (u.a.)	Température de pyrolyse (°C)	
				(a)	(b)
Imidazole	6,832	6,594	0,238	620—650	590
Benzimidazole	11,269	11,167	0,102	400—425	555
Thiazole	6,577	6,498	0,080	538	510
Benzothiazole	11,015	10,868	0,147	400—570	405

(a) Réf. [14]; (b) Réf. [12].

Bien que la méthode de calcul précédente soit très simplifiée, les différences d'énergie totale  $\Delta E$  qu'on peut ainsi évaluer indiquent que les variations de stabilité thermique dans les hétérocycles étudiés sont liées à la différence d'énergie entre la molécule AH et le radical A'. En particulier, l'inversion caractéristique de stabilité entre le monocycle et son dérivé benzénique quand on passe de la série de l'imidazole à celle du thiazole est reproduite par les valeurs de  $\Delta E$ . L'écart entre les différences d'énergie  $\Delta E$  de l'imidazole et du benzimidazole est de 0,136 u.a. soit 85 kcal/mole en faveur de l'imidazole plus stable; au contraire, l'écart est de 0,067 u.a. soit 46 kcal/mole entre le benzothiazole, plus stable, et le thiazole. Ces valeurs n'ont évidemment pas une signification théorique indiscutable mais sont d'un ordre de grandeur correct. Il semble donc qu'une forme simplifiée de la méthode des orbitales moléculaires, qui tienne compte à la fois de l'influence des électrons  $\sigma$  et  $\pi$  sur la structure électronique de la molécule et du radical, puisse être utilisée pour avoir des renseignements théoriques sur la stabilité relative des hétérocycles non saturés, en attendant que les méthodes non empiriques soient applicables à ce type de problème.

*Remerciements.* Les auteurs veulent exprimer leurs remerciements à Monsieur A. VEILLARD (E.N.S. Paris), de leur avoir fourni le programme qui leur a servi de modèle pour leurs calculs sur l'ordinateur I.B.M. 7044 de la Faculté des Sciences de Grenoble.

### Bibliographie

1. ARNAUD, R., M. GELUS, J. C. MALET et J. M. BONNIER: Bull. Soc. chim. France **1966**, 2858.
2. BERTHIER, G., G. DEL RE e A. VEILLARD: Nuovo Cimento **44 B**, 315 (1966).
3. —, H. LEMAIRE, A. RASSAT und A. VEILLARD: Theoret. chim. Acta **3**, 213 (1966).

4. —, P. MILLIE et A. VEILLARD: *J. Chim. physique* **62**, 8 (1965).
5. —, u. A. VEILLARD: *Theoret. Chim. Acta* **4**, 347 (1966).
6. BIELEFELD, M. J., and D. D. FITTS: *J. Amer. chem. Soc.* **13**, 49 (1966).
7. BONNIER, J. M., et G. DE GAUDEMARIS: *Revue de l'I.F.P.* **17**, 852 (1962).
8. a) BROWN, R. D., and M. L. HEFFERNAN: *Austral. J. Chem.* **13**, 49 (1960).  
b) BERTHOD, H., et A. PULLEMAN: *J. Chim. physique* **63**, 942 (1965).
9. CLEMENTI, E., and H. CLEMENTI: *J. chem. Physics* **36**, 2824 (1962).
10. — A paraître.
11. DEL RE, G.: *J. Chem. Soc.* **1958**, 4031; *Int. J. Quan. Chem.* **1**, 293 (1967).
12. GELUS, M.: Thèse, Grenoble 1967.
13. HINZE, J., and H. H. JAFFE: *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 540 (1962).
14. JOHNS, I. B., E. A. McHILL, and J. O. SMITH: *Ind. Eng. Chem.* **1**, 1 (1962).— W.A.D.C.  
Technical Report, 59, 95, Monsanto Research Corporation.
15. KALDOR, U., and I. SHAVITT: *J. chem. Physics* **45**, 888 (1966).
16. LAMOTTE, B.: Résultats non publiés.
17. LONGUET-HIGGINS, H. C., and J. A. POPLÉ: *Proc. phys. Soc. (London) A* **68**, 591 (1955).
18. LUCKEN, E. A. C.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 719 (1961).
19. MACLEAN, A. D.: *J. chem. Physics* **37**, 624 (1962).
20. MADISON, J. J., and R. M. ROBERTS: *Ind. Eng. Chem.* **50**, 237 (1958).
21. MARVEL, C. S., and H. VOGEL: *J. Polymer. Sci.* **50**, 1511 (1961).
22. MULLIKEN, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833 (1955).
23. NEWTON, M. D., F. P. BOER, and W. N. LIPSCOMB: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2353 (1966).
24. — — — *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **52**, 890 (1964).
25. PILCHER, G., and H. A. SKINNER: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 937 (1962).
26. POPLÉ, J. A., D. P. SANTRY, and G. A. SEGAL: *J. chem. Physics* **43**, 5129 (1965).
27. Roothann, C. C.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951); **32**, 179 (1960).
28. RUEDENBERG, K.: *J. chem. Physics* **19**, 1433 (1951).
29. SUTTON, L. E.: Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions.  
Special publication No. 11. London: The Chemical Society 1958.
30. WOLFSBERG, M., and L. HELMHOLZ: *J. chem. Physics* **20**, 1837 (1952).

Dr. M. GELUS  
Laboratoire de Chimie Générale  
Faculté des Sciences  
Domaine Universitaire  
B.P. 22  
F-38 - Saint Martin d'Hères