

# Etude théorique de la molécule de diazométhane

Georges Leroy et Michel Sana

Laboratoire de Chimie Quantique Université Catholique de Louvain, 3030 Heverlee, Belgique

Reçu le 17 septembre 1973/21 janvier 1974

## *Theoretical Study of Diazomethane Molecule*

In this work we have calculated the electronic structure of diazomethane using Hehre's Gaussian-70 program with STO-3G and  $7s3p$  atomic basis sets.

We have also estimated some thermodynamic properties of this compound. The theoretical results allow us to propose a description of the chemical bonds in  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

*Key words:* Diazomethane

## Introduction

Le diazométhane est un réactif utilisé depuis très longtemps déjà dans de nombreuses synthèses organiques.

Cependant, beaucoup de ses propriétés restent encore mal comprises à l'heure actuelle.

Sa géométrie et sa structure électronique dont la connaissance est indispensable pour interpréter la réactivité de ce composé, ont fait l'objet de nombreuses controverses.

On connaît peu de travaux théoriques sur la molécule  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Hoffmann [1] a appliqué la méthode (EHT) à l'étude des états excités et de la photochimie du diazométhane.

Yosheda et Kobazashi ont également calculé le spectre électronique du diazométhane par les méthodes ASMO-LCAO-SCF-CI [2] et INDO-SCF-MO-CI [3].

En 1969, Brintzinger [4] propose une description qualitative des liaisons chimiques dans le diazométhane sur laquelle nous reviendrons par la suite.

L'étude *ab initio* de  $\text{CH}_2\text{N}_2$  à laquelle l'un de nous a participé [5] est entachée d'une erreur de géométrie. Ces résultats ne peuvent donc être pris en considération.

Bastide et Rousseau se sont intéressés à la réactivité du diazométhane [6]. Leurs résultats, obtenus par la méthode CNDO, les ont conduits à admettre l'existence d'un équilibre entre une forme linéaire et une forme coudée du  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (angle CNN =  $75^\circ$ ). La barrière de rotation serait de 22 kcal. Ces mêmes auteurs [7] proposent aussi une interprétation des effets d'orientation dans les réactions d'addition dipolaire 1,3 basée sur le formalisme de Dewar.

Enfin, en 1973, Hart a effectué une étude *ab initio* des isomères du diazo-méthane [8] en utilisant la base LW [5 · 33; 3] de fonctions gaussiennes lobaires. Ce travail peut être considéré comme complémentaire de celui que nous présentons ici.

### Résultats théoriques

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode LCAO-SCF-MO de Roothaan avec différents types de bases atomiques selon la nature des grandeurs recherchées.

Les résultats présentés en premier lieu ont été obtenus dans la base gaussienne contractée *7s3p* de Clementi. Cette base minimale donne une fonction d'onde satisfaisante et une analyse de population valable. Nous avons utilisé la double base 4-31 G de Hehre *et al.* [9] pour calculer certaines caractéristiques énergétiques du diazométhane. Cependant, l'analyse de population selon Mulliken n'est pas aussi significative que dans le cas d'une base minimale. Enfin, l'évaluation des constantes de force qui nécessite l'optimisation de la géométrie a été menée en base STO-3 G [10], moins coûteuse et valable dans ce genre de calcul. Dans tous les cas, nous avons employé le programme Gaussian-70 de Hehre *et al.* [11].

Pour les calculs effectués avec les bases *7s3p* et 4-31 G, nous avons adopté la géométrie déterminée par Cox, Thomas et Sheridan [12].

#### 1. Résultats obtenus en base *7s3p*

L'énergie totale et les énergies d'orbitales sont données dans le Tableau 1. En vue de préciser la nature des liaisons dans la molécule, nous avons été amenés à construire un jeu d'orbitales localisées par les procédés de Boys et de Magnasco et Perico. Les énergies de ces orbitales sont également reprises dans le Tableau 1.

Tableau 1. Energie totale et énergies d'orbitales canoniques et localisées

Symétrie	$\epsilon^{OC}$ (u.a.)	Orbitale localisée	$\epsilon^{OL}$ (u.a.) (Boys)	$\epsilon^{OL}$ (u.a.) (M-P)
$1a_1$	-15,94328	$1sN(1)$	-15,88677	-15,65253
$2a_1$	-15,80763	$1sN(2)$	-15,62691	-15,46186
$3a_1$	-11,40433	$1sC$	-11,38172	-11,25256
$4a_1$	-1,54816	N-N(1)	-0,99700	-1,66071
$5a_1$	-1,11706	N-N(2)	-0,96864	-0,71245
$6a_1$	-0,77457	N-N(3)	-0,90374	-0,64114
$1b_2$	-0,76131	paire N	-0,94837	-1,02444
$1b_1$	-0,74538	C-N(1)	-0,81624	-1,33132
$7a_1$	-0,67909	C-N(2)	-0,81039	-0,48833
$2b_2$	-0,59105	C-H(1)	-0,73485	-0,79208
$2b_1$	-0,38409	C-H(2)	-0,73485	-0,79208
$1^e$ virtuelle				
$3b_2$	0,09891			
Energie totale: -147,18569 u.a.				

Les résultats de l'analyse de population selon Mulliken sont réunis dans le Tableau 2. Nous y indiquons également le type de chaque orbitale moléculaire et les populations de recouvrement.

Tableau 2. Analyse de population du diazométhane (base 7s3p).

Atome	Populations d'atomes						Charge	Charge $\pi$
	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	Total		
C	1,999	1,071	1,169	0,750	1,412	6,401	-0,401	-0,412
N <sub>1</sub>	1,998	1,261	1,338	1,246	1,199	7,042	-0,042	0,463
N <sub>2</sub>	1,998	1,672	0,684	1,220	1,389	6,963	0,037	-0,073
H	0,797						0,203	

	Populations de recouvrement								
	4a <sub>1</sub>	5a <sub>1</sub>	6a <sub>1</sub>	1b <sub>2</sub>	1b <sub>1</sub>	7a <sub>1</sub>	2b <sub>2</sub>	2b <sub>1</sub>	Total
CH	—	0,022	0,169	0,039	—	0,027	0,166	—	0,423
CN <sub>1</sub>	0,039	0,308	-0,029	0,117	0,074	0,002	-0,129	0,069	0,451
CN <sub>2</sub>	0,393	0,037	-0,010	0,136	0,213	-0,151	0,099	-0,065	0,651
Type	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\bar{\pi}$	$\pi$	$\sigma$	$\bar{\pi}$	$\pi$	

Nous jugeons utile de présenter les densités électroniques totales et les densités par orbitale canonique  $\pi$  et par orbitale localisée. Les Fig. 1 et 2 donnent une représentation schématique de ces densités.

En vue de mettre en évidence la réorganisation électronique provoquée par la formation d'une liaison entre les fragments CH<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, nous avons calculé la fonction  $D$ , définie par la relation suivante:

$$D(M) = \rho(M)(\text{CH}_2\text{N}_2) - [\rho(M)(\text{CH}_2 \ ^1A_1) + \rho(M)(\text{N}_2 \ ^1\Sigma_g^+)].$$

Sur la Fig. 3, nous représentons la fonction  $D$  le long de la ligne des noyaux et le long de lignes parallèles à la première et situées respectivement à 0,5 et 1 u.a. de celle-ci, dans le plan moléculaire et dans le plan perpendiculaire au précédent.

D'autre part, les énergies de liaison dans le diazométhane peuvent être estimées approximativement à partir des populations de recouvrement totales de ces liaisons [13].

On obtient ainsi les résultats suivants, pour le diazométhane:

$$E_{\text{CN}}(298,16 \text{ }^\circ\text{K}) = 104 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{\text{NN}}(298,16 \text{ }^\circ\text{K}) = 181 \text{ kcal/mole}.$$

## 2. Résultats obtenus en base 4-31 G

Pour calculer les propriétés thermodynamiques du diazométhane, nous avons utilisé la double base 4-31 G qui fournit des résultats énergétiques meilleurs que la base 7s3p dont la souplesse est moins grande. Nous donnons ici les principaux résultats obtenus en base 4-31 G. Utilisant toujours la géométrie expérimentale du diazométhane, nous calculons un moment dipolaire de 1,52 D beau-

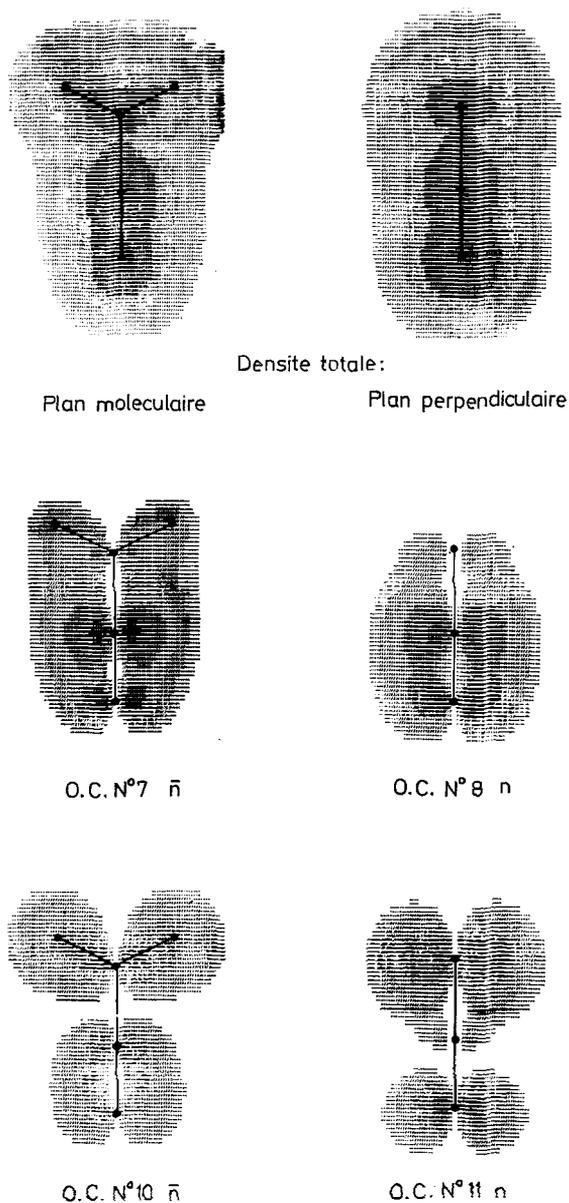


Fig. 1

coup plus proche de la valeur expérimental (1,40 D) [12] et une énergie totale de  $-147,60552$ , inférieure de 0,42 u.a. à celle que fournit la base  $7s3p$ . Nous avons également estimé par deux méthodes différentes les énergies d'atomisation et de formation du diazométhane. L'énergie de formation à  $0^\circ\text{K}$  peut s'obtenir par la relation suivante:

$$\Delta E_f(0^\circ\text{K}) = E^\circ = \Delta E_f^{\text{th}} + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i$$

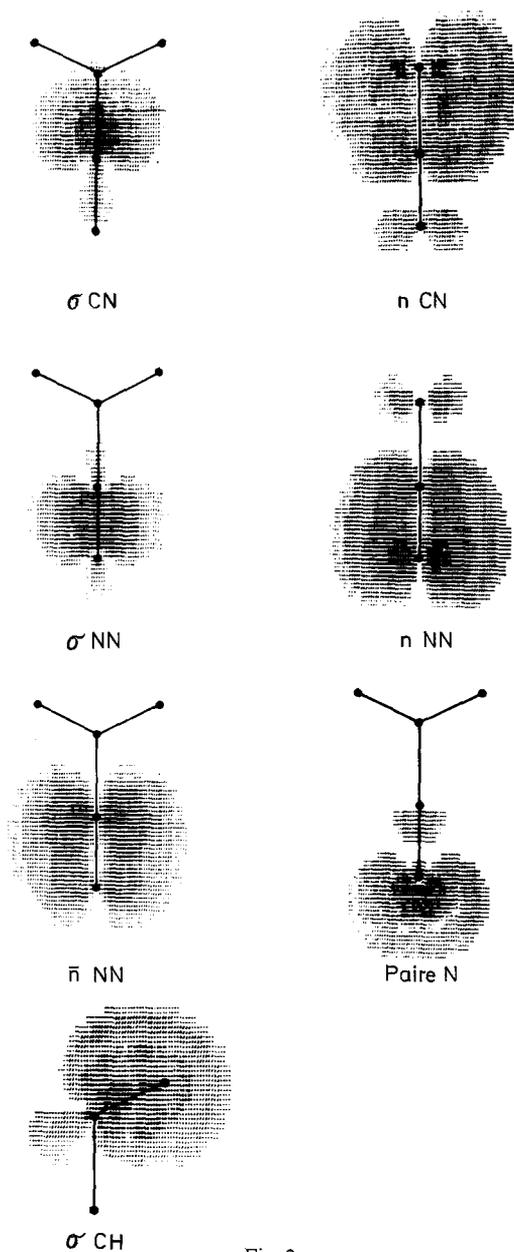


Fig. 2

où  $\Delta E_f^{\text{th}}$  est l'énergie de formation théorique calculée en base 4-31 G et les  $\nu_i$  représentent les fréquences des 9 modes normaux déterminées expérimentalement par Pimentel [14]. L'énergie de formation à 25° C s'obtient aisément grâce aux données thermodynamiques fournies également par Pimentel [14].

$$\Delta E_f(298,16 \text{ °K}) = E^\circ = E^\circ_0 + (E^\circ - E^\circ_0)$$

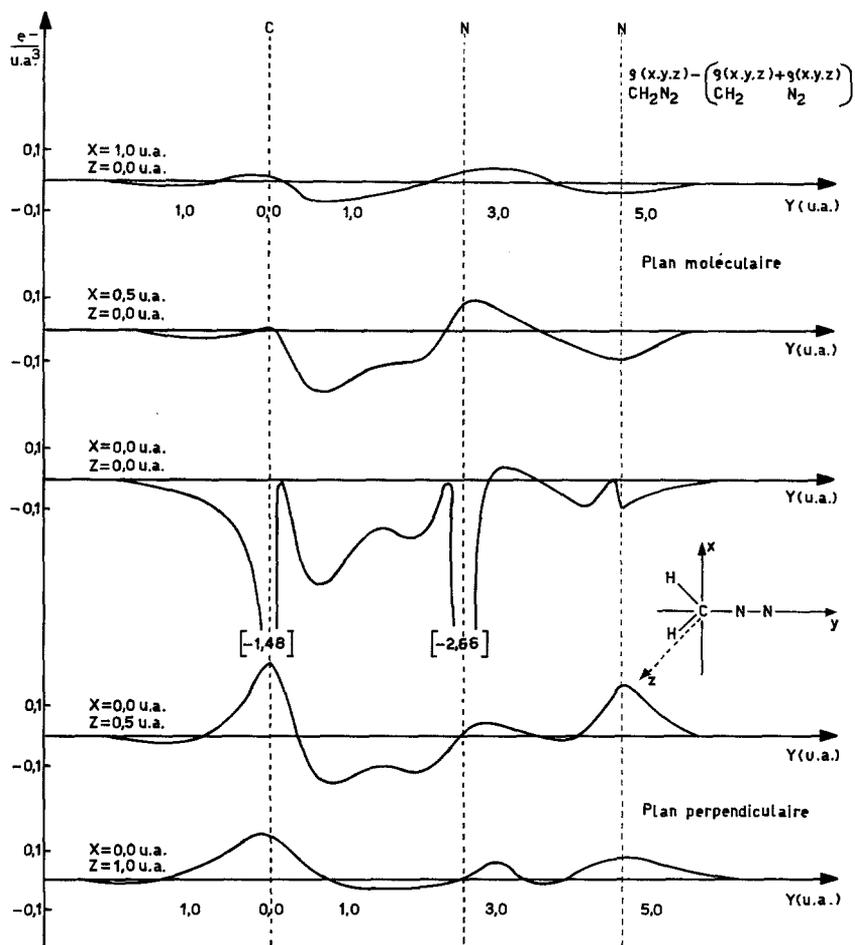
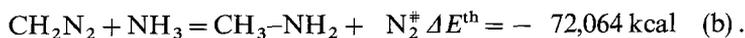
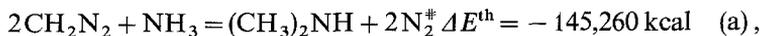


Fig. 3

où  $E^\circ - E_0^\circ$  est la correction déterminée dans la référence [14]. La chaleur d'atomi- sation ( $\Delta H_a$ ) de  $\text{CH}_2\text{N}_2$  à 298,16 °K peut se calculer en utilisant les valeurs expéri- mentales des chaleurs d'atomi- sation des éléments [15]. Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 3.

Hehre a proposé une méthode originale pour évaluer l'énergie de formation d'un composé [16]. Son procédé consiste à calculer des énergies de réactions «isodesmiques» puis à en extraire l'énergie de formation recherchée en utilisant les valeurs expérimentales des énergies de formation des autres partenaires de la réaction. Dans notre cas, on peut imaginer les réactions «isodesmiques» suivantes:



Pour que les défauts de corrélation se compensent, nous devons admettre l'équi- valence des liaisons C-H et N-H d'une part, et des liaisons C-N dans les composés

$\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , d'autre part. L'énergie de formation du diazométhane se déduit de la relation classique:

$$\Delta E^{\text{th}} = \sum_i k_i N_i \Delta E_{f_i}$$

soit encore, pour les deux réactions considérées:

$$\Delta E^{\text{th}} = 2\Delta E_f^{\text{exp}}(\text{N}_2) + \Delta E_f^{\text{exp}}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}] - \Delta E_f^{\text{exp}}(\text{NH}_3) - 2\Delta E_f^{\text{th}}(\text{CH}_2\text{N}_2)$$

et

$$\Delta E^{\text{th}} = \Delta E_f^{\text{exp}}(\text{N}_2) + \Delta E_f^{\text{exp}}((\text{CH}_3)\text{NH}_2) - \Delta E_f^{\text{exp}}(\text{NH}_3) - \Delta E_f^{\text{th}}(\text{CH}_2\text{N}_2)$$

$\Delta E_f^{\text{exp}}$  désigne une énergie de formation expérimentale ramenée à 0 °K et corrigée pour l'énergie du point zéro [15]. Les résultats ainsi obtenus sont comparés à ceux de la première méthode dans le Tableau 3.

Tableau 3. Propriétés thermodynamiques de  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (Kcal/mole)

	$\Delta E_f^{\text{th}}$	$\Delta E_f(0^\circ\text{K})$	$\Delta E_f(298,16^\circ\text{K})$	$\Delta H_a(298,16^\circ\text{K})$
1 <sup>e</sup> méthode	55,26	58,85	61,74	440,56
2 <sup>e</sup> méthode				
Equation (a)	57,45	61,03	63,91	438,39
Equation (b)	60,26	62,83	65,72	436,58

Nous admettons donc que la chaleur d'atomisation standard du diazométhane vaut environ 440 kcal/mole. Utilisant les énergies de liaison  $E_{\text{NN}}$  et  $E_{\text{CN}}$  estimées à partir des populations de recouvrement totales, nous trouvons pour  $E_{\text{CH}}$  la valeur de 78 kcal/mole. Signalons que dans le méthylène ( $\Delta H_f(298,16^\circ\text{K}) = 95$  kcal/mole [17–18])  $E_{\text{CH}}$  vaut environ 90 kcal/mole.

### 3. Résultats obtenus en base STO–3 G

La base STO–3 G convient particulièrement pour des optimisations de géométrie. C'est la raison pour laquelle nous l'avons utilisée pour calculer les angles de valence et les distances d'équilibre dans la molécule de diazométhane.

Nous avons ensuite évalué les constantes de force harmoniques de déformation angulaire et d'élongation à partir des courbes d'énergie potentielle obtenues en variant chaque fois un seul paramètre de structure. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Géométrie et constantes de force du diazométhane (Dyne/cm et erg/rad<sup>2</sup>).

Grandeurs	CH	CN	NN	HCH
Expérimentale [14]:				
Géométrie	1,075 Å	1,300 Å	1,139 Å	126,0°
Constantes de force		$8,3 \cdot 10^5$	$16,9 \cdot 10^5$	$0,63 \cdot 10^{-11}$
Théorique:				
Géométrie optimisée	1,078 Å	1,282 Å	1,189 Å	121,7°
Constantes de force		$12,53 \cdot 10^5$	$17,48 \cdot 10^5$	$3,60 \cdot 10^{-11}$

## Discussion des resultats

### 1. Les orbitales localisées

Les résultats obtenus par les deux procédés de localisation permettent de préciser le nombre et la nature des loges de liaison dans le diazométhane.

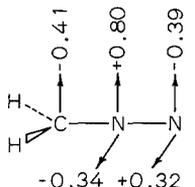
La liaison N–N décrite par trois orbitales localisées qui rappellent la liaison triple classique de l'azote moléculaire. Quant à la liaison C–N, elle correspond à deux orbitales localisées ce qui lui confère un caractère double prononcé.

Le diazométhane apparaît ainsi comme un système à six électrons  $\pi$ . Quatre d'entre eux évoluent de part et d'autre du plan moléculaire, formant une liaison  $\pi$  s'étendant sur trois centres. Les deux derniers évoluant dans le plan moléculaire, sont pratiquement localisés au voisinage immédiat des atomes d'azote. Cette description est en parfait accord avec celles proposées par Brintzinger [4] et Hart [8] pour  $\text{CH}_2\text{N}_2$  et par Huisgen pour la molécule isoélectronique d'azoture d'hydrogène [19]. Par ailleurs, nous avons comparé les sommes des énergies des orbitales localisées, pour les liaisons C–N et N–N, dans le diazométhane et quelques composés de référence. L'examen de ces grandeurs [13] permet de confirmer le caractère triple de la liaison N–N et le caractère double de la liaison C–N dans le diazométhane. On constate en outre, une diminution des énergies des orbitales  $\pi$  qui correspondent à la liaison délocalisée, et un renforcement parallèle des liaisons  $\bar{\pi}$  correspondantes.

### 2. Les résultats de l'analyse de population

#### a) Les populations d'orbitales

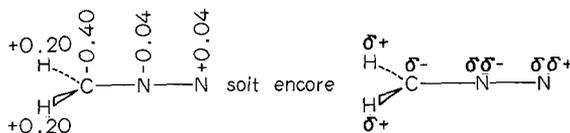
Les charges nettes des orbitales  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  des différents atomes sont indiquées dans le schéma ci-dessous:



On constate ainsi que les formes canoniques qui ont le poids le plus important sont:

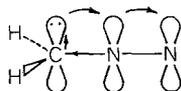


Les charges nettes des atomes conduisent à la description suivante plus proche de la réalité:



On peut proposer une description qualitative de la réorganisation électronique accompagnant la formation fictive de  $\text{CH}_2\text{N}_2$  à partir de  $|\text{CH}_2$  et de  $\text{N}_2$ .

L'azote se lierait à l'atome de carbone par sa paire libre, repoussant ainsi celle du groupe  $\text{CH}_2$  dans une orbitale vacante  $2p_z$  de faible énergie. Le système  $\pi$  ainsi formé subirait la réorganisation schématisée sur la figure ci-dessous:



Nous retiendrons que l'atome de carbone est bien un centre nucléophile comme l'ont toujours admis les expérimentateurs.

### b) Les populations de recouvrement

Nous avons montré que les populations de recouvrement permettent d'évaluer approximativement les énergies de liaison dans le diazométhane. Nous tenons à insister sur le caractère qualitatif des résultats semi-empiriques ainsi obtenus. On sait en effet que l'on ne connaît aucune relation analytique rigoureuse entre une population de recouvrement et une énergie de liaison.

### 3. Les densités électroniques et la fonction $D(M)$

L'examen des densités totales dans le plan moléculaire et dans le plan perpendiculaire au précédent passant par l'axe de la molécule montre que la liaison C-N présente bien un caractère double. On notera aussi que la densité est relativement peu importante entre C et N dans le plan de la molécule.

Les orbitales canoniques internes  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Par contre, les orbitales  $\pi$  et  $\bar{\pi}$  externes sont respectivement non liantes pour les liaisons N-N et C-N. Les densités d'orbitales localisées confirment en les visualisant les conclusions reprises en 1.

L'analyse des fonctions  $D(M)$  représentées sur la Fig. 3, montre que la formation de la liaison C-N provoque une diminution du nombre total d'électrons dans la région comprise entre ces atomes dans le plan moléculaire et par contre, une augmentation de la densité électronique au voisinage du carbone dans des plans parallèles au premier. Ces résultats apportent une confirmation qualitative aux conclusions obtenues en 2a. Au total, les déplacements électroniques qui se manifestent au niveau des deux azotes (Fig. 3) tendent à se compenser mutuellement alors qu'une charge nette négative apparaîtra sur l'atome de carbone.

### 4. Les caractéristiques énergétiques du diazométhane

La chaleur de formation que nous calculons pour le diazométhane ( $\sim 60$  kcal/mole) est raisonnablement proche de celle que proposent les expérimentateurs (51 – 60 kcal/mole) [20]. Il s'ensuit que la chaleur d'atomisation du diazométhane ( $\sim 440$  kcal/mole) peut être considérée comme particulièrement

basse. Nous admettrons donc qu'en bonne approximation, les énergies de liaison dans  $\text{CH}_2\text{N}_2$  valent respectivement:

$$E_{\text{CH}}(298,16 \text{ }^\circ\text{K}) \simeq 78 \text{ kcal/mole ,}$$

$$E_{\text{CN}}(298,16 \text{ }^\circ\text{K}) \simeq 104 \text{ kcal/mole ,}$$

$$E_{\text{NN}}(298,16 \text{ }^\circ\text{K}) \simeq 181 \text{ kcal/mole .}$$

Quoique de nature respectivement simple, double et triple ces liaisons sont cependant systématiquement plus faibles que les liaisons classiques correspondantes.

Relevons enfin l'accord satisfaisant entre les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres géométriques et des constantes de force du diazométhane.

Nous tenons à remercier le Dr. W. J. Hehre qui a mis le programme Gaussian-70 à notre disposition.

L'un de nous (M.S.) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat de stagiaire qui lui a été accordé.

### Bibliographie

1. Hoffmann, R.: *Tetrahedron* **22**, 539 (1966)
2. Yoshida, Z., Kobayashi, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 742 (1972)
3. Yoshida, Z., Kobayashi, T.: *J. Chem. Phys.* **58**, 334 (1973)
4. Brintzinger, H.: *Chemie in unserer Zeit* **4**, 1 (1970)
5. André, J. M., André, M. Cl., Leroy, G., Wiler, J.: *Intern. J. Quantum Chem.* **III**, 1013 (1969)
6. Bastide, J., Henri-Rousseau, O.: *Tetrahedron Letters* **29**, 2979 (1972)
7. Bastide, J., El Ghandour, N., Henri-Rousseau, O.: *Tetrahedron Letters* **41**, 4225 (1972)
8. Hart, B. T.: *Aust. J. Chem.* **26**, 461 et 477 (1973)
9. Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A.: *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971)
10. Hehre, W. J., Stewart, R. F., Pople, J. A.: *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969)
11. Hehre, W. J., Latham, W. A., Ditchfield, R., Newton, M. D., Pople, J. A.: *Gaussian-70*, soumis au Q.C.P.E.
12. Cox, A. P., Thomas, L. F., Sheridan, J.: *Nature (London)* **181**, 1000 (1958)
13. Leroy, G., Martin, P., Peeters, D.: Soumis pour publication
14. Bradley Moore, C., Pimentel, G. C.: *J. Chem. Phys.* **40**, 342 et 1529 (1964)
15. Cox, J. D., Pilcher, G.: *Thermochemistry in organic and organometallic compounds*, p. 592. London-New York: Academic Press 1970
16. Hehre, W. J., Ditchfield, R., Radom, L., Pople, J. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4796 (1970)
17. Prophet, H.: *J. Chem. Phys.* **38**, 2345 (1963)
18. Chupka, W. A., Berkowitz, J., Refaey, K. M. A.: *J. Chem. Phys.* **50**, 1938 (1969)
19. Huisgen, R.: *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2**, 633 (1963)
20. Laufer, A. H., Okabe, H.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4137 (1971)

Prof. Dr. G. Leroy  
 Université de Louvain  
 Laboratoire de Chimie Quantique  
 Celestijnenlaan 200 G  
 3030 Heverlee, Belgique