

## Recherches sur la géométrie de quelques hydrocarbures non-alternants: cas des molécules possédant plusieurs structures possibles (pentalène, heptalène, azulène)

PHILIPPE FRANÇOIS et ANDRÉ JULG

Laboratoire de chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France

Reçu le 19 Février, 1968

### *Researches on the Geometry of Non-Alternant Hydrocarbons: the Case of Molecules Having Several Possible Structures (Pentalene, Heptalene, Azulene)*

The different structures of pentalene, heptalene and azulene are studied using the improved LCAO method. The results we got for the  $\pi$ -electron densities,  $\pi$  and  $\sigma$  energies, aromaticity, ionisation potentials and transitions energies show that, for pentalene and heptalene the  $C_{2h}$  structure is better than the  $D_{2h}$  one and for azulene it is the  $C_{2v}$  structure who is better than the  $C_s$  one.

Les différentes structures du pentalène, de l'heptalène et de l'azulène sont étudiées par la méthode L.C.A.O. améliorée. Les résultats relatifs aux charges  $\pi$ , aux énergies,  $\pi$  et  $\sigma$ , aux aromaticités, aux potentiels d'ionisation et aux énergies de transition conduisent à préférer les structures  $C_{2h}$  aux structures  $D_{2h}$  pour les molécules de pentalène et d'heptalène et la structure  $C_{2v}$  à la structure  $C_s$  pour la molécule d'azulène.

Die verschiedenen Strukturen der Pentalen-, Heptalen- und Azulenmolekeln werden mit Hilfe der verbesserten LCAO-Methode untersucht. Die für die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Energien, Aromatizität, Ionisations- und Übergangsennergien erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß für Heptalen und Pentalen die  $C_{2h}$ -Struktur in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment ist als die  $D_{2h}$ -Struktur. Dagegen stimmt für Azulen die  $C_{2v}$ -Struktur besser als die  $C_s$ -Struktur mit dem Experiment überein.

Dans un article précédent [8] nous avons montré la grande sensibilité des résultats obtenus pour les caractéristiques  $\pi$  des molécules conjuguées en fonction de légères modifications dans les données servant de base au calcul: les charges effectives des atomes et les distances interatomiques, ce qui rendait indispensable de rechercher la cohérence entre les charges et les distances postulées et celles obtenues en fin de calcul. En particulier, pour la géométrie nous avons utilisé une relation linéaire entre l'indice de liaison  $\pi$  et la distance interatomique correspondante. Les calculs étaient alors conduits par itération jusqu'à convergence. Ainsi qu'on pouvait le constater, une fois la convergence atteinte, les résultats étaient satisfaisants aussi bien pour les charges  $\pi$  que pour les énergies de transition. En l'absence de données expérimentales relatives à la géométrie des molécules étudiées, cet accord nous autorise à considérer comme valable la géométrie ainsi obtenue.

La méthode de calcul des distances interatomiques nous paraissant suffisamment au point, nous avons abordé le problème de l'heptalène et du pentalène que nous rappellerons brièvement.

Dès la synthèse de l'heptalène en 1951 [4] s'est posé la question de savoir quelle était la géométrie de cette molécule et en particulier à quel groupe de symétrie elle appartenait. En l'absence de données expérimentales, on a adopté la

géométrie qui vient la première à l'esprit: la plus symétrique ( $D_{2h}$ ). Dans ces conditions on pouvait penser que les liaisons périphériques étaient sensiblement égales et la liaison binucléaire légèrement plus longue. C'est effectivement ce qu'on obtient par la méthode L.C.A.O. empirique en prenant toutes les intégrales d'échanges  $\beta$  égales [2]. La conclusion était la même pour le pentalène non encore synthétisé [14]. Cependant les résultats obtenus à partir de telles structures se sont révélés désastreux tant du point de vue des charges  $\pi$  que du spectre d'absorption [10, 14]. Craig [3] ayant classé ces deux molécules parmi les pseudo-aromatiques avec le fluoranthène, Longuet-Higgins [11] suggéra que ces molécules pouvaient être déformées de façon asymétrique. Effectivement, des calculs effectués en considérant ces molécules comme appartenant au groupe  $C_{2h}$ , c'est-à-dire en adoptant une géométrie avec liaisons « doubles » et « simples » en alternance, ont semblé justifier une telle hypothèse [5, 13], les résultats ainsi obtenus étant nettement meilleur accord avec l'expérience que ceux affectués en supposant que ces molécules appartenaient au groupe  $D_{2h}$ .

Il était donc de la plus haute importance pour nous d'essayer notre procédé sur ces molécules étant donné la grande sensibilité des caractéristiques  $\pi$  vis à vis de la géométrie. Le problème était d'autant plus intéressant qu'*a priori*, on pouvait être surpris que la théorie empirique qui en général conduit pour les distances interatomiques à des résultats très acceptables, conduisait ici, lorsqu'on utilise des  $\beta$  égaux, à une géométrie non alternée ( $D_{2h}$ ). Toutefois Longuet-Higgins et Salem [12] avaient noté que pour certaines molécules comme les polyènes cycliques deux géométries étaient possibles.

### Résultats relatifs au pentalène et à l'heptalène

Nous avons étudié d'abord ces molécules dans le cadre de la méthode empirique en recherchant la cohérence sur les distances interatomiques. Pour cela nous avons utilisé simultanément les deux relations:

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_0 \exp. (6,785 - 0,679 d), \\ d &= 1,523 - 0,190 l \quad (d \text{ en } \text{Å})\end{aligned}$$

$l$  étant l'indice de liaison  $\pi$ .

La cohérence à 0,001 Å près a été obtenue par itérations successives. Partant de  $\beta$  égaux, on obtient une géométrie régulière où toutes les liaisons se situent autour de la valeur moyenne de 1,40 Å et la molécule est  $D_{2h}$ . Mais si on part de  $\beta$  nettement différents correspondant à des « simples » et « doubles » liaisons (rapport des  $\beta$  égal à 0,5), on tend vers une géométrie alternée (groupe  $C_{2h}$ ). Par conséquent pour le pentalène et l'heptalène deux formes paraissent possibles.

Nous avons alors repris les calculs dans le cadre de la méthode L.C.A.O. améliorée en utilisant pour point de départ les géométries précédemment obtenues. Afin de voir d'une part si ici encore on obtient deux géométries différentes et d'autre part, s'il en est ainsi, quelles sont les propriétés des deux formes obtenues et quelle est celle qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux.

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur PALLAS 17 de la Faculté des Sciences de Marseille. Nous avons utilisé le programme mis au point dans notre laboratoire par le Dr. M. Bonnet et M. Bénard. La cohérence obtenue sur les distances est de 0,001 Å et celle sur les charges effectives  $Z$  de  $10^{-4}$ . Le Tableau 1 résume les résultats.

Tableau 1

Molécule	Symétrie	Atome	Charge $\pi$	Liaison	Distance (Å)
Pentalène	$D_{2h}$	1	1,258	1-2	1,414
		2	0,700	1-7	1,406
		7	0,783	7-8	1,510
	$C_{2h}$	1	0,977	1-2	1,349
		2	1,039	2-3	1,460
		3	0,907	1-7	1,481
		7	1,081	3-8	1,357
Heptalène	$D_{2h}$	1	1,135	1-2	1,397
		2	0,867	1-11	1,419
		3	1,123	2-3	1,405
		11	0,872	11-12	1,423
	$C_{2h}$	1	1,009	1-2	1,350
		2	0,990	1-11	1,469
		3	1,015	2-3	1,464
		4	0,978	3-4	1,352
		5	1,013	4-5	1,462
		11	0,996	5-12	1,358
			11-12	1,469	

On voit que, comme dans la méthode empirique, nous obtenons pour ces deux molécules deux géométries distinctes. Dans le Tableau 2 nous avons indiqué les énergies de transition et les forces oscillatrices brutes et celles obtenues en faisant de l'interaction de configuration avec les premiers niveaux monoexcités.

Tableau 2

Molécule	Symétrie	Energie de transition (eV)		f.o. (c.g.s.)		Polarisation
		brute	I.C.	brute	I.C.	
Pentalène	$D_{2h}$	${}^1B_{1g}$ : -1,52	—	0	0	—
		${}^1B_{2u}$ : 1,65	1,64	0,001	0,001	y
		${}^1B_{3u}$ : 3,98	3,71	1,77	1,03	x
		${}^1A_g$ : 4,78	—	0	—	—
	$C_{2h}$	${}^1A_g$ : 1,84	1,80	0	0	—
		${}^1B_u$ : 3,50	3,36	0,56	0,28	$\alpha = 63^\circ$
		${}^1B_u$ : 5,07	5,16	0,68	0,61	$\alpha = 35^\circ$
		${}^1A_g$ : 5,91	5,94	0	0	—
		${}^1B_u$ : 7,19	7,25	0,80	1,13	$\alpha = 57^\circ$
Heptalène	$D_{2h}$	${}^1A_g$ : 7,42	7,42	0	0	—
		${}^1B_{1g}$ : 0,43	0,38	0	0	—
		${}^1B_{3u}$ : 2,79	2,63	1,16	0,58	x
		${}^1B_{3u}$ : 4,25	4,37	0,99	1,77	x
	$C_{2h}$	${}^1B_{2u}$ : 4,40	4,08	0,61	0,22	y
		${}^1A_g$ : 2,37	2,08	0	0	—
		${}^1B_u$ : 3,56	3,19	0,75	0,28	$\alpha = 14^\circ$
		${}^1B_u$ : 5,25	5,06	0,41	0,08	$\alpha = 56^\circ$

$\alpha$  = angle du vecteur de polarisation avec l'axe des x.

Comme on devait s'y attendre d'après les résultats obtenus dans l'article précédemment cité [13], les énergies de transition des deux formes sont très différentes. Les premiers singulets excités pour les formes  $D_{2h}$  sont bien plus bas que ceux correspondant aux formes  $C_{2h}$ . Pour le pentalène l'énergie trouvée pour le premier état excité est négative. Ce qui signifie que la molécule se trouverait dans un état triplet (énergie du triplet calculée  ${}^3B_{1g} = -1,69$  eV). Expérimentalement l'heptalène présente en solution une absorption vers 3,52 eV ( $f = 0,15$ ) et vers 4,84 eV. Si on admet que le solvant introduit un effet bathochrome de 0,1 eV, on prévoit pour la molécule isolée 3,6 et 4,9 eV.

En ce qui concerne le pentalène, se fondant sur des spectres effectués sur la molécule substituée, Nakajima prévoit pour le pentalène lui-même une première transition interdite aux environs de 1,7 eV.

En conséquence, le seul examen des résultats obtenus pour les spectres d'absorption nous conduit à adopter pour les deux molécules la symétrie  $C_{2h}$ .

L'examen des propriétés des états fondamentaux de ces molécules conduit aussi à la même conclusion. Les charges  $\pi$  obtenues pour la forme  $D_{2h}$  sont en effet beaucoup plus grandes que ce que l'on observe généralement. D'autre part les faibles aromaticités de ces molécules s'accordent mieux avec les valeurs des indices d'aromaticité [8] pour les formes  $C_{2h}$  que pour les formes  $D_{2h}$ :

	$D_{2h}$	$C_{2h}$
Pentalène	1,00	0,60
Heptalène	0,99	0,65.

Signalons enfin que l'application de la formule empirique reliant l'énergie d'ionisation expérimentale  $I$  à l'énergie de la plus haute orbitale doublement occupée  $e$  obtenue par la méthode L.C.A.O. améliorée qui rend compte à quelques pour cent près des valeurs expérimentales:

$$I \text{ (eV)} = 1,305 e - 6,858$$

fournit pour ces molécules les énergies d'ionisation suivantes:

	$D_{2h}$	$C_{2h}$
Pentalène	6,2	8,2
Heptalène	5,5	6,6

Ces deux molécules auraient donc des énergies d'ionisation assez basses mais malgré tout elles doivent posséder plus de stabilité que ne semblaient le faire croire des calculs de Nakajima [13] qui aboutissaient à des potentiels d'ionisation négatifs.

Il faut cependant remarquer que les divers critères auxquels nous nous sommes jusqu'à présent adressé font appel aux seules propriétés des électrons  $\pi$  si bien que les conclusions obtenues ne constituent pas, en fait, une preuve absolue. Seul en effet le calcul de l'énergie associée à chacune des formes peut trancher la question. Malheureusement le calcul de l'énergie totale n'est guère possible à l'heure actuelle. On peut cependant admettre que cette énergie est la somme de l'énergie des électrons  $\pi$  obtenue par le calcul précédent et de l'énergie du système  $\sigma$ .

Pour calculer cette dernière nous ne considérons que les liaisons C-C et adopterons la formule simplifiée:

$$E^\sigma = E_0^\sigma + \frac{1}{2}k \sum_{(rs)} (d_{rs} - a)^2$$

qui ne considère que les paires d'atomes  $r$  et  $s$  liés et attribue à toutes les liaisons la même constante de force  $k$ .  $E_0^\sigma$  est l'énergie qu'aurait le squelette  $\sigma$  si toutes les liaisons avaient la même longueur  $a$ . Nous négligerons la différence d'énergie entre les deux formes due à la légère modification des angles  $\widehat{CCC}$ , cette énergie étant elle-même faible devant celle due à la modification des longueurs de liaison [9]. Pour déterminer la valeur de la constante  $k$  nous avons raisonné sur l'éthylène. L'énergie totale de cette molécule:

$$E = E^\sigma + E^\pi = E_0^\sigma + \frac{1}{2}k(d-a)^2 + E^\pi$$

doit être minimale pour  $d = 1,333 \text{ \AA}$ . Donc:

$$k(d_0 - a) = -\left(\frac{\partial E^\pi}{\partial d}\right)_0.$$

Le calcul de l'énergie  $\pi$  de l'éthylène pour diverses distances donne:

$d$ (Å)	$E^\pi$ (eV)
1,32	$2W - 11,4430$
1,33	$-11,2870$
1,34	$-11,1350$

D'où:  $\left(\frac{\partial E^\pi}{\partial d}\right)_0 = 15,4 \text{ eV/\AA} = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ cgs}$  et  $k = 1,3 \cdot 10^6 \text{ cgs}$ . On remarquera que cette valeur est identique à celle obtenue par N. L. Allinger [1] qui utilise pour son calcul des données bien différentes. Cette valeur est supérieure à la constante de force de l'éthylène:  $9,8 \cdot 10^5 \text{ cgs}$  [7]. Cela est dû à ce que la dérivée seconde  $\left(\frac{\partial^2 E^\pi}{\partial d^2}\right)_0$  est négative

Les énergies  $E^\sigma$  (aux constantes  $E_0^\sigma$  près) et les énergies (aux  $W$  près) ainsi que l'énergie totale pour les deux formes possibles sont rassemblées dans le Tableau 3:

Tableau 3

Molécule	Symétrie	$E^\pi$	$E^\sigma$	$E$
Pentalène	$D_{2h}$	$-262,9 \text{ eV}$	$4,2 \text{ eV}$	$-258,7 \text{ eV}$
	$C_{2h}$	$-264,9$	$5,3$	$-259,6$
Heptalène	$D_{2h}$	$-468,4$	$7,0$	$-461,4$
	$C_{2h}$	$-471,8$	$8,0$	$-463,8$

On voit que le système  $\pi$  est plus stable pour la symétrie  $C_{2h}$  mais que le système  $\sigma$  carboné l'est pour la symétrie  $D_{2h}$ . Cependant la stabilisation apportée pour la symétrie  $C_{2h}$  par les électrons  $\pi$  est supérieure à la perte pour le système  $\sigma$ . Nous aboutissons donc bien aux mêmes résultats que ceux fournis par la littérature [5, 13].

En conclusion tous les critères envisagés conduisent à attribuer au pentalène et à l'heptalène la symétrie  $C_{2h}$ .

### Cas de l'azulène

Dans le pentalène ou l'heptalène nous avons deux cycles pentagonaux ou heptagonaux accolés. Pour ces deux molécules c'est la forme la moins symétrique qui est la plus stable. Une question se pose donc pour l'azulène formé de l'accolement d'un cycle pentagonal et d'un cycle heptagonal, que les théoriciens aussi bien que les expérimentateurs [6, 15] considèrent de symétrie  $C_{2v}$ . Aussi avons nous repris les calculs afin de voir si une deuxième géométrie d'équilibre était possible comme pour le pentalène et l'heptalène et de comparer ses propriétés à celle de la forme habituellement admise.

Effectivement nous avons trouvé une deuxième forme de symétrie moindre ( $C_s$ ). Le Tableau 4 résume les résultats relatifs aux deux formes  $C_{2v}$  et  $C_s$ . Les légères différences qui apparaissent par rapport aux résultats de la référence [8] sont dues à l'utilisation d'une formule indice distance légèrement différente (1,523 au lieu de 1,520). On voit donc qu'énergétiquement la forme la plus stable est la forme  $C_{2v}$ . Ce résultat s'accorde avec les valeurs obtenues pour les énergies de transition. Rappelons en effet que l'azulène présente une bande vers 2,1 eV ( $f=0,001$ ) et une bande vers 3,5 eV ( $f=0,08$ ) que l'on peut considérer comme étant respectivement des transitions  ${}^1B_1$  et  ${}^1A_1$ . Cependant on notera qu'aucune conclusion ne peut être tirée des charges  $\pi$  qui sont comparables. En revanche l'indice d'aromaticité pour la forme  $C_{2v}$  (1,00) s'accorde bien avec la forte aromaticité de l'azulène. L'indice de la forme  $C_s$  est seulement 0,84.

En conséquence nous voyons que la forme stable de l'azulène est bien de symétrie  $C_{2v}$ .

### Conclusion

Il ressort de l'étude de ces trois molécules qui peuvent exister sous deux formes que c'est le système  $\pi$  qui impose la structure, le système  $\sigma$  nécessairement favorisé par une structure symétrique ne jouant qu'un rôle secondaire.

Tableau 4

Symétrie	Charges $\pi$	Distances	Energies de transition
$C_{2v}$	1 : 1,086	1 - 2 : 1,401	${}^1B_1$ : 2,08 ( $f=0,002$ )
	2 : 0,930	3 - 10 : 1,409	
	9 : 1,020	4 - 10 : 1,404	
	4 : 0,913	4 - 5 : 1,397	
	5 : 1,026	5 - 6 : 1,398	
	6 : 0,940	10 - 9 : 1,475	
$C_s$	1 : 1,061	1 - 2 : 1,367	${}^1A''$ : 2,51 ( $f=0,05$ )
	2 : 0,983	2 - 3 : 1,437	
	3 : 1,048	3 - 10 : 1,376	4,40 ( $f=0,10$ )
	4 : 0,930	4 - 10 : 1,448	
	5 : 1,027	4 - 5 : 1,362	
	6 : 0,949	5 - 6 : 1,441	
	7 : 1,024	6 - 7 : 1,364	
	8 : 0,898	7 - 8 : 1,437	
	9 : 1,015	8 - 9 : 1,368	
	10 : 1,059	9 - 10 : 1,474	
	1 - 9 : 1,450		

Il serait toutefois dangereux de généraliser ce résultat, il n'est pas impossible qu'on puisse rencontrer des cas où c'est le système  $\sigma$  qui impose la structure.

Energie (en eV) des deux formes:

	$E^\pi$	$E^\sigma$	$E$
$C_{2v}$	-363,7	6,1	-357,6
$C_s$	-362,6	6,3	-356,3

### Références

1. Allinger, N.L., M. A. Miller, L. W. Chow, R. A. Ford, and J. C. Graham: *J. Am. chem. Soc.* **87**, 15 (1965).
2. Coulson, C. A., and A. Streiwieser: *Dictionary of  $\pi$ -electron calculations*. New York: Pergamon Press 1965.
3. Craig, D. P.: *J. chem. Soc.* **1951**, 3175.
4. Dauben, H. J., and D. J. Bertelli: *J. Am. chem. Soc.* **83**, 4659 (1961).
5. Den Boer-Veenendaal, P. C., and D. H. W. Den Boer: *Mol. Physics* **4**, 1 (1961).
6. Dewar, M. J. S.: *J. Am. chem. Soc.* **87**, 4, 692 (1965).
7. Herzberg, G.: *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*. p. 184. New York, N. Y.: D. Van Nostrand and Co. Inc. 1945.
8. Julg, A., et Ph. François: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **1**, 249 (1967).
9. — *J. Chim. Physique* **65**, 541 (1968).
10. Leroy, G., et S. Jaspers: *J. Chim. Physique* **64**, 463 (1967).
11. Longuet-Higgins, M. C.: *Theoretical organic chemistry; Kekulé Symposium*, p. 19. London: Butterworths 1959.
12. — —, and L. Salem: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **251**, 172 (1959).
13. Nakajima, T., Y. Yaguchi, R. Kabriyama, and Y. Nemoto: *Bull. Soc. chim. Jap.* **37**, 272 (1967).
14. Pullman, B., et A. Pullman: *Les théories électroniques de la chimie organique*. Paris: Masson 1952.
15. Robertson, J.M.: *Acta Crystallogr.* **15**, 1 (1962).

Professor A. Julg  
 Laboratoire de Chimie Théorique  
 Faculté des Sciences  
 Place Victor Hugo  
 Marseille (3<sup>e</sup>)/France