

Relations

Structure électronique de quelques dérivés nitrés du dibenzotétrazapentalène

MAURICE BONNET

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille, France

Reçu le 5 mai 1969

Electronic Structure of Some Nitro Derivatives of Dibenzotetrazapentalene

An improved LCAO method is used to study dibenzotetrazapentalene and some of its nitro derivatives. Several symmetrical tetranitro compounds may exist: we have determined which of them is the most stable.

Dans le cadre des recherches entreprises sur les dérivés nitrés de molécules conjuguées [1, 2], nous nous sommes intéressés aux dérivés nitrés du dibenzotétrazapentalène (D.B.T.P.) et en particulier au composé tétranitré dont la structure ne paraît pas connue [3, 4]. Aussi nous a-t-il paru intéressant de déterminer les caractéristiques des corps obtenus à divers stades de nitration, afin d'en déduire quel était le produit final le plus stable.

Pour cette étude, nous avons fait appel à la méthode L.C.A.O. améliorée proposée par A. Julg [8].

I. *Structure du D.B.T.P.*: en l'absence de données expérimentales sur la géométrie de cette molécule, nous avons supposé que celle-ci était plane et nous avons déterminé ses caractéristiques par un procédé itératif de façon à avoir des distances interatomiques satisfaisant à la relation:

$$d_{rs} = \sqrt{\frac{6,5}{Z_r + Z_s}} (1,523 - 0,190 I_{rs}) \quad (9)$$

et des charges effectives Z cohérentes au sens des règles de Slater avec les charges électroniques obtenues.

Les résultats sont rassemblés sur la Fig. 1 (distances interatomiques et charges électroniques π).

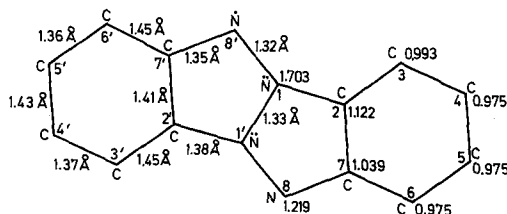


Fig. 1. Dibenzotétrazapentalène

Il ressort de l'examen de ce diagramme:

1°) que les noyaux hexagonaux ont perdu leur caractère benzénique, les liaisons devenant alternativement «simples» et «doubles», mais que les noyaux pentagonaux sont très analogues à des noyaux pyrroliques [5], l'atome d'azote porteur d'un doublet σ peut être considéré comme équivalent à un groupement C–H, par analogie avec les résultats obtenus pour la pyridine [10].

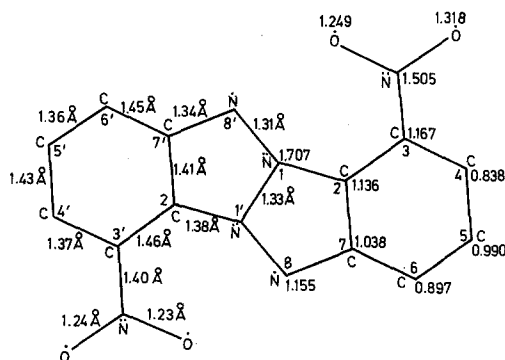


Fig. 2. Dinitro-(3-3')-dibenzotétrazapentalène

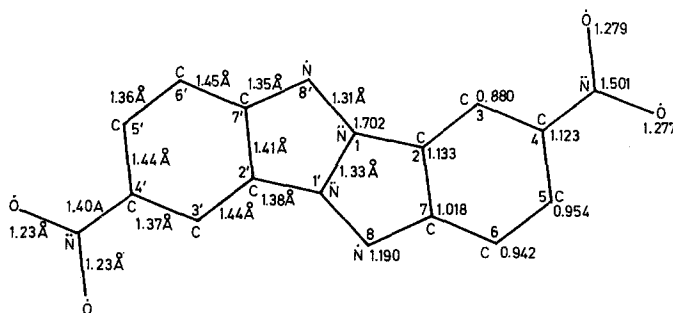


Fig. 3. Dinitro-(4-4')-dibenzotétrazapentalène

2°) que les charges nettes apparues sur les carbones périphériques sont pratiquement nulles sur les atomes 3-3', légèrement positives en 4-4', 5-5', 6-6'. Les indices généralisés de valence libre [6]:

$$a_r = \sqrt{3} - \frac{1}{\beta} \sum_{s \text{ adj}} \beta_{rs} l_{rs}$$

ne permettant pas de différencier d'une manière significative les positions 3-3' et les positions 6-6' (0,795 et 0,802 respectivement), nous pouvons en conclure que c'est en 3-3' que s'effectuera la première nitration (l'agent de nitration étant l'ion NO_2^+).

II. *Structure des dérivés dinitrés symétriques*: pour étayer cette conclusion, nous avons déterminé les caractéristiques des quatre dérivés dinitrés symétriques. L'éloignement des deux cycles hexagonaux nous permet en effet d'aborder

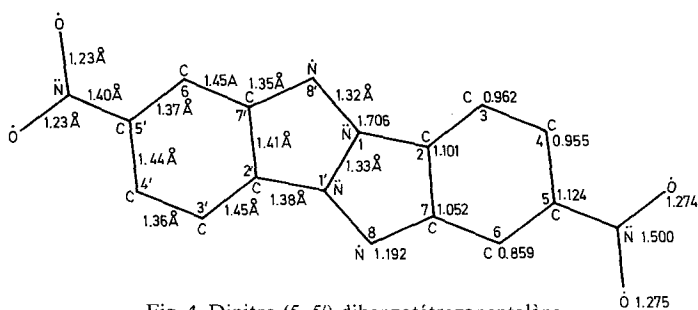


Fig. 4. Dinitro-(5-5')-dibenzotétrazapentalène

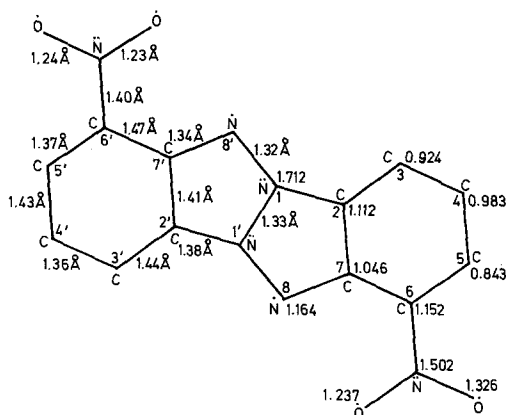


Fig. 5. Dinitro-(6-6')-dibenzotétrazapentalène

directement les dérivés symétriques qui conduisent à des calculs beaucoup plus rapides.

Les diagrammes suivants (2, 3, 4, 5) indiquent les caractéristiques que nous avons obtenues.

Les énergies π respectives de ces quatre isomères sont:

Tableau. *Energie π du fondamental*

Position	E_{π} (eV)
3-3'	-1773
4-4'	-1681
5-5'	-1672
6-6'	-1729

La constance des caractéristiques géométriques des groupements NO_2 (N-C:1,40 Å, N-O:1,23 Å) et des noyaux pentagonaux nous permet de ne considérer que les énergies σ des liaisons des cycles hexagonaux. Cette énergie est de la forme [7]:

$$E^{\sigma} = E_0^{\sigma} + \frac{1}{2} k \sum_{(rs)} (d_{rs} - a)^2 \quad \text{avec} \begin{cases} k = 1,3 \cdot 10^6 \text{ cgs} \\ a = 1,523 \text{ Å} \end{cases}$$

Par rapport au D.B.T.P., nous aboutissons à une stabilisation de 0,15 eV pour les positions 3-3', 0,11 eV pour 4-4', 0,14 eV pour 5-5', 0,13 eV pour 6-6'. Ces écarts ne sont pas significatifs vis à vis des différences considérables des énergies π . Le dérivé dinitré le plus stable est donc le 3-3', résultat en accord avec les conclusions du paragraphe I.

III. *Structure du dérivé tétranitré*: le diagramme moléculaire du dérivé dinitré 3-3' montre que la deuxième nitration se fera en 5-5', conclusion en accord avec

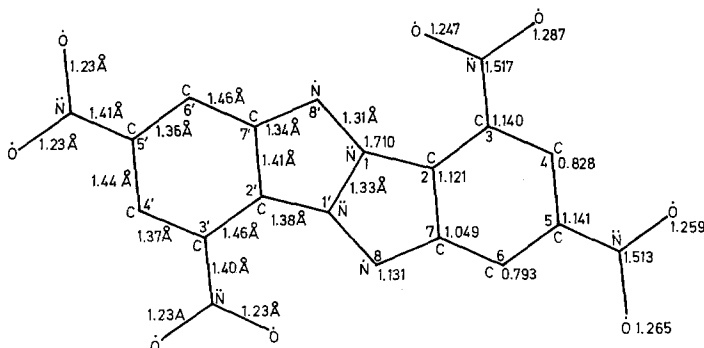


Fig. 6. Tétranitro-(3-3',5-5')-dibenzotétrazapentalène

les règles d'orientation en *méta* dans les substitutions aromatiques: comme pour le benzène, on observe une augmentation des charges positives, donc une difficulté accrue de nitration.

Le diagramme 6 résume les caractéristiques du dérivé tétranitré le plus stable.

Bibliographie

1. Bonnet, M.: Compt. Rend. Acad. Sc. **260**, 5781 (1965).
2. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 361 (1968).
3. Carboni, R. A.: U.S. Patent 2, 904, 544.
4. — U.S. Patent Re. 25, 238.
5. Julg, A., et P. Carles: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 103 (1967).
6. Cocordano, M., J. Ricard, and A. Julg: J. theoret. Biol. **12**, 291 (1966).
7. Francois, P., et A. Julg: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 128 (1968).
8. Julg, A.: J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
9. — Tetrahedron **19**, 25 (1963).
10. Pujol, L., et A. Julg: Tetrahedron **21**, 717 (1965).

Dr. M. Bonnet
 Laboratoire de Chimie Théorique
 Faculté des Sciences
 Place Victor Hugo
 F-13 Marseille, France