



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  $\sigma$  peut être considéré comme équivalent à un groupement C–H, par analogie avec les résultats obtenus pour la pyridine [10].

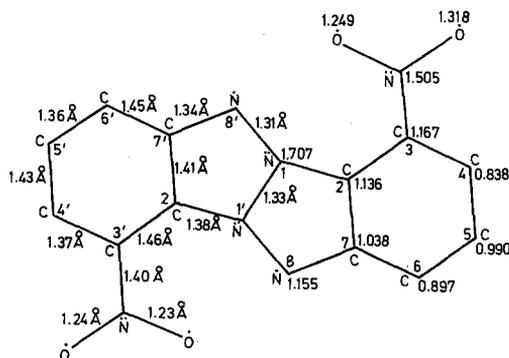


Fig. 2. Dinitro-(3-3')-dibenzotétrazapentalène

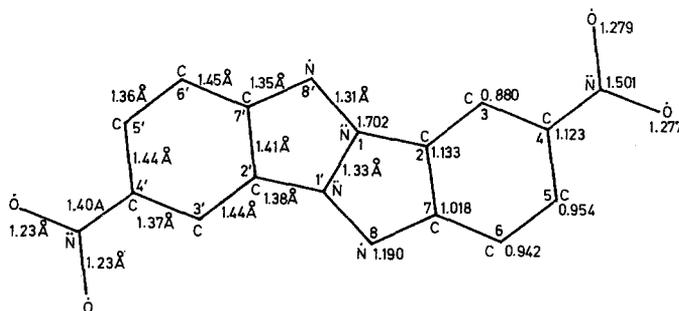


Fig. 3. Dinitro-(4-4')-dibenzotétrazapentalène

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  $\text{NO}_2^+$ ).

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

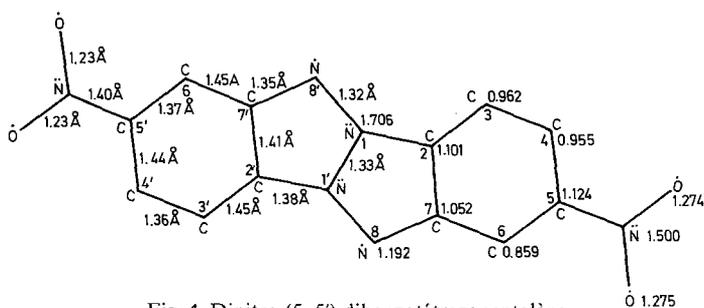


Fig. 4. Dinitro-(5-5')-dibenzotétrazapentalène

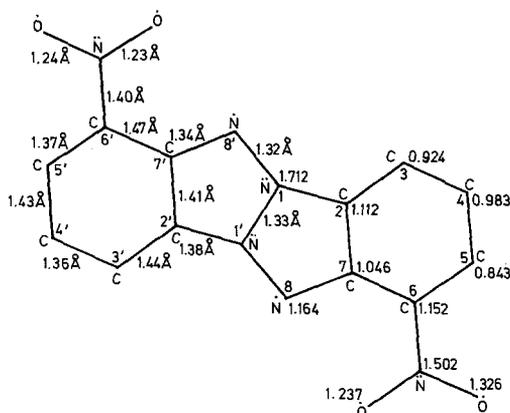


Fig. 5. Dinitro-(6-6')-dibenzotétrazapentalène

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  $\pi$  respectives de ces quatre isomères sont:

Tableau. *Energie  $\pi$  du fondamental*

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

La constance des caractéristiques géométriques des groupements  $\text{NO}_2$  (N-C:1,40 Å, N-O:1,23 Å) et des noyaux pentagonaux nous permet de ne considérer que les énergies  $\sigma$  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  $\pi$ . 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

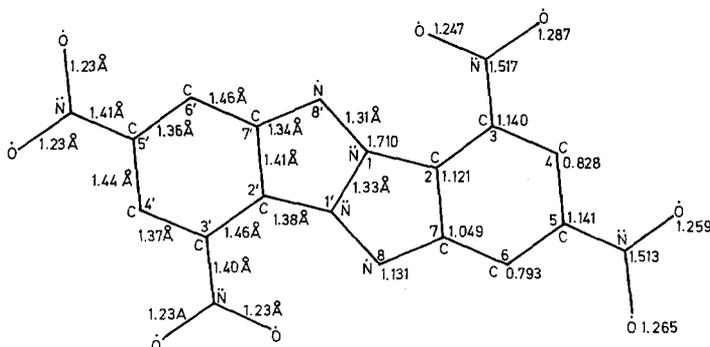


Fig. 6. Tétranitro-(3-3',5-5')-dibenzotétrazapentalène

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