

Calcul CNDO-CI de la structure et du spectre électronique de l'azulène

CLAUDE LEIBOVICI et ODILON CHALVET

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc – F-75 Paris (19^{ème})

Reçu le 26 janvier 1970

CNDO-CI Calculation of the Electronic Structure and Spectrum of Azulene

The electronic structure and the spectrum of azulene is calculated by the CNDO-CI method

La méthode CNDO/2 [1, 2], telle que l'ont récemment modifiée, dans un but initial d'applications spécifiquement spectroscopiques, Del Bene et Jaffe [3], est appliquée à l'analyse des propriétés physiques et chimiques de l'azulène tant dans son état fondamental que dans ses premiers états excités.

Pour les besoins de la présente étude, nous avons adopté les distances interatomiques déterminées par diffraction des rayons X [4], les angles expérimentaux ayant été modifiés de façon à respecter la symétrie axiale confirmée par de récentes mesures d'effet Stark [5]. On a de plus supposé toutes les liaisons CH, bissectrices des angles CCC correspondants, de longueur égale à 1,085 Å.

1. Etat fondamental

1. Orbitales moléculaires

En adoptant intégralement les conditions de paramétrisation proposées par Del Bene et Jaffe [3], le calcul fournit, pour les trois dernières orbitales moléculaires occupées, des orbitales de type π . Toutefois la proximité des derniers niveaux σ et π occupés et la nature π des cinq premières orbitales moléculaires vacantes permettent de prévoir la superposition de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \pi^*$ dans le spectre ultraviolet de l'azulène.

Pour cette molécule, le potentiel d'ionisation a été calculé selon la relation empirique

$$PI = -e_{24} + \Delta$$

dans laquelle $\Delta = -(0,9 \pm 0,2)$ eV représente l'écart entre les potentiels d'ionisation expérimentaux et les valeurs théoriques correspondantes obtenues par Del Bene et Jaffe [3] pour un certain nombre de petites molécules. La valeur ainsi obtenue, $PI = (7,7 \pm 0,2)$ est en accord très satisfaisant avec la valeur expérimentale de 7,4 eV déterminée par photoionisation [6].

2. Distribution des charges et réactivité chimique

Pour l'état fondamental de l'azulène, le présent calcul donne pour les densités électroniques les valeurs suivantes:

$$\begin{array}{lll}
 P(C_1) = 3,973 & P(C_2) = 4,127 & P(C_4) = 3,973 \\
 P(C_6) = 3,961 & P(C_8) = 4,041 & P(C_{10}) = 3,967 \\
 P(H_1) = 0,996 & P(H_2) = 0,975 & P(H_6) = 0,975 \\
 P(H_8) = 0,991 & P(H_{10}) = 0,974 &
 \end{array}$$

D'après ces résultats, les substitutions électrophiles ne devraient pratiquement avoir lieu que sur les carbones 2 et 3 et les réactions de substitutions nucléophiles se feraient principalement en 6 et 7. Ces conclusions sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux [7-9] puisque, par action de chlorures ou d'anhydrides d'acide en présence d'acides de Lewis, on obtient exclusivement l'azulène substitué en 2 et que l'action d'organométalliques conduit au seul composé substitué en 6.

Pour la partie π des indices de liaison, le présent calcul conduit aux valeurs

$$\begin{array}{lll}
 P_{12} = 0,658 & P_{24} = 0,607 & P_{45} = 0,271 \\
 P_{46} = 0,624 & P_{68} = 0,644 & P_{8_{10}} = 0,653
 \end{array}$$

proches de celles obtenues par Pariser [10]. Les indices de valence libre correspondants confèrent aux atomes 2 et 6 la plus grande réactivité radicalaire. Expérimentalement [11], en accord avec ce résultat, les radicaux phényl se fixent sur le carbone 2, l'absence de 6-phényl-azulène pouvant être s'expliquer par un encombrement stérique autour de cette position.

Enfin pour les composantes du moment dipolaire total, les charges précédentes et la géométrie adoptée conduisent aux valeurs

$$\begin{array}{l}
 \mu_{at} = +1,89 \text{ Debye} \quad \mu_{sp} = +0,44 \text{ Debye} \\
 \mu_{total} = +2,33 \text{ Debye} \quad \text{pour} \quad \mu_{exp} = +(0,796 \pm 0,014) \text{ Debye} [5].
 \end{array}$$

Si ce calcul permet une fois encore de confirmer l'orientation du moment dipolaire (vers le cycle heptagonal), la valeur obtenue est trois fois trop forte. Comme dans le cas du fulvène [12], il semble que ce soit encore les méthodes π [13] qui donnent pour cette grandeur les valeurs les plus proches de l'expérience.

2. Etats excités

Le spectre électronique de l'azulène a été calculé en tenant compte de l'interaction des trente configurations de plus basse énergie. Le Tableau 1 suivant reproduit les résultats obtenus (énergie des premières transitions à partir du singulet fondamental, directions de leurs polarisations par rapport aux axes de référence (cf. Fig. 1) et forces d'oscillateur correspondantes) ainsi que les données expérimentales disponibles.

Ce calcul permet donc de rendre compte de façon satisfaisante de l'ensemble du spectre électronique de l'azulène: si les énergies expérimentales ne sont reproduites

Tableau 1. Spectre électronique de l'azulène

Calculé			Expérimental			
$\Delta E_{(eV)}$	Pol	f	$\Delta E_{(eV)}$	Pol	f	Ref.
<i>Singulets</i>						
2,33	Y	0,01	2,13	Y	0,05	[14]
3,24	Z	0,01	3,50	Z	0,08	[10]
4,55	Y	0,12	4,05	Y	—	[15]
5,37	Z	0,87	4,52	Z	1,10	[10]
5,72	Y	0,01	5,24	Y	0,32	[10]
6,09 ^a	—	0				
6,15	Z	0,09				
6,22 ^a	—	0				
6,38 ^a	—	0				
6,59 ^a	—	0				
6,67	Z	0,25				
6,70 ^a	—	0				
6,72	Y	0,01				
6,88	Y	0,67	6,42		0,65	[10]
7,08 ^a	—	0				
<i>Triplets</i>						
1,99	Y	0				
2,17	Z	0				

^a Transition $\sigma \rightarrow \pi^*$.

qu'à quelques 10% près, les polarisations théoriques correspondent bien aux déterminations spectroscopiques et les forces d'oscillateur calculées traduisent assez correctement les intensités observées.

Il est intéressant de noter enfin que dès 6 eV se superposent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ permises un certain nombre d'excitations $\sigma \rightarrow \pi^*$, ce que laissait déjà prévoir l'analyse des distributions énergétiques des diverses orbitales moléculaires.

Cette étude de l'azulène a été achevée par une analyse des densités électroniques et des moments dipolaires associés aux premiers états excités de la molécule: en accord avec les résultats antérieurs de Pariser [10] et les récentes déterminations

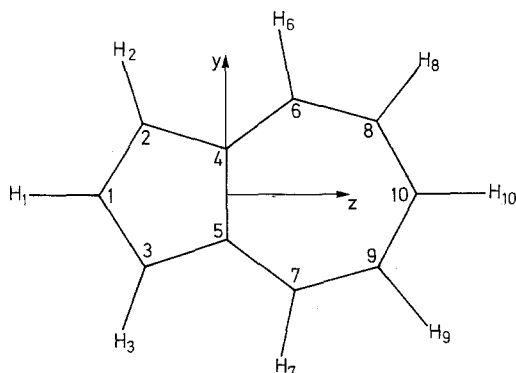


Fig. 1. Numérotation des atomes et axes de référence

expérimentales de Hochstrasser et Noe [16], le calcul traduit le fait que, lors du passage de l'état fondamental S_0 aux deux premiers singulets excités S_1^* et S_2^* , le moment dipolaire change de sens. En accord qualitatif avec les données expérimentales [16], on trouve que les moments dipolaires associés aux deux premiers singulets excités sont sensiblement identiques, ce que ne laissait guère prévoir le calcul de Pariser [1b].

Cependant, de même que pour l'état fondamental, les moments dipolaires calculés sont nettement trop importants.

$$\text{Etat } S_1^*: \quad \mu_{\text{calc}} = -2,47 D \quad \mu_{\text{exp}} = -0,42 D \quad [16],$$

$$\text{Etat } S_2^*: \quad \mu_{\text{calc}} = -2,51 D \quad \mu_{\text{exp}} = -0,31 D \quad [16].$$

Enfin, les densités électroniques calculées ont été utilisées pour examiner l'influence de la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement alkyl sur le déplacement des bandes d'absorption, L'un de nous a précédemment montré qu'une augmentation de la charge dans l'état excité se traduit par un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption [18]. Pour la transition $S_0 \rightarrow S_1^*$, le présent calcul laisse prévoir, en accord qualitatif avec l'expérience [9], que la substitution d'un H par un CH_3 provoquera un déplacement bathochrome si le méthyl est placé en 2 ou 8, hypsochrome pour les méthylations en 1, 6 ou 10. De plus, en accord avec l'expérience, c'est pour les substitutions en 2 et 10 que les déplacements spectraux seront les plus importants. Le Tableau 2 reproduit les variations de la densité électronique sur les carbones substituables, les variations de la fréquence associée au cinquième pic vibrationnel de la première bande d'absorption [19] ainsi que celles que l'on peut évaluer selon la relation approchée

$$\Delta \nu (kK) \approx 3 \Delta P.$$

Tableau 2. Déplacement spectral de la transition $S_0 \rightarrow S_1^*$

Position du CH_3	$P_{(s_1^* - s_0)}$	$\Delta \nu_{\text{obs}} (kK)$	$\Delta \nu_{\text{calc}} (kK)$
1	+0,0950	+0,43	+0,29
2 ou 3	-0,2407	-0,79	-0,72
6 ou 7	+0,1364	+0,37	+0,41
8 ou 9	-0,0884	-0,35	-0,27
10	+0,2208	+0,46	+0,62

Bibliographie

1. Pople, J. A., Santry, O. P., Segal, G. A.: J. chem. Physics **43**, S 129 (1965).
2. — — J. chem. Physics **43**, S 136 (1965). — J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).
3. Del Bene, J., Jaffe, H. H.: J. chem. Physics **48**, 1807 and 4050 (1968). — J. chem. Physics **49**, 1121 (1969). — J. chem. Physics **50**, 1126 (1969).
4. Robertson, J. M., Shearer, H. M. M., Sim, G. A., Watson, D. G.: Acta crystallogr. **15**, 1 (1962).
5. Tobler, H. T., Bauder, A., Gunthard, Hs. H.: J. molecular Spectroscopy **18**, 239 (1965).
6. Kitagawa, T., Inokuchi, H., Kodera, K.: J. molecular Spectroscopy **21**, 267 (1966).
7. Brown, R. D.: Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948).

8. Anderson, A. G., Nelson, J. A.: *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3824 (1950). — *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4980 (1953).
9. Keller-Schierlein, N., Heilbronner, E.: in: *Non benzenoid aromatic compounds*, p. 277. New York: Wiley 1959. Heilbronner, E.: same opus p. 171.
10. Pariser, R.: *J. chem. Physics* **25**, 1112 (1956).
11. Arnold, H., Pahls, K.: *Chemie* **89**, 121 (1956).
12. Brown, R. D., Burden, F. R., Kent, J. E.: *J. chem. Physics* **49**, 5542 (1968).
13. Julg, A., Francois, P.: *J. Chim. physique* **59**, 339 (1962).
14. Heilbronner, E., Gerbil, R.: *Helv. chim. Acta* **39**, 1996 (1956).
15. Zimmerman, H., Joop, N.: *Z. Elektrochem.* **64**, 1219 (1960).
16. Hochstrasser, R. M., Noe, L. J.: *J. chem. Physics* **50**, 1684 (1969).
17. Coulson, C. A.: *Proc. physic. Soc. A* **65**, 933 (1962).
18. Leibovici, C.: Thèses, Bordeaux 1967.
19. Murrell, J. N.: *The theory of the electronic spectra of organic molecules*, p. 250. New York: Wiley 1963.
20. Plattner, P. A., Heilbronner, E.: *Helv. chim. Acta* **31**, 804 (1948).

Dr. O. Chalvet
C.M.O.A.
23, rue du Maroc,
F-75 Paris (19e)