

Etude théorique de quelques cycles à quatre pièces

J. M. ANDRÉ*, M. CL. ANDRÉ et G. LEROY

Laboratoire de Chimie Quantique, Celestijnenlaan 200 G, Heverle, Belgique

Reçu le 3 août 1970

Theoretical Study of Some Four Member Cycles

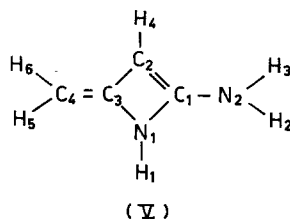
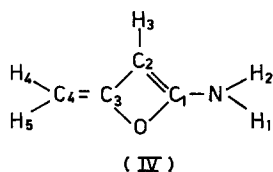
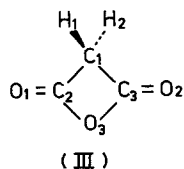
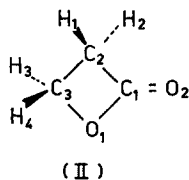
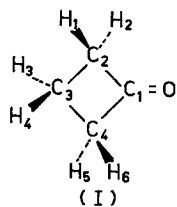
In this work, we report an all-electrons SCF-LCGO-MO computation for the ground state wave-functions of the cyclobutanone, β -propiolactone, malonic anhydrid, amino-2 methylen-4 oxetene and amino-2 methylen-4 azetine molecules. Theoretical results are compared with experimental ones.

Die Wellenfunktion des Grundzustandes von Cyclobutanon, β -Propiolakton, Malonsäureanhydrid, 2-Amino 4-Methylen oxeten und 2-Amino 4-Methylen oxetene wird nach einem Rechenverfahren *ab initio* beschrieben. Die Beziehungen zwischen der Elektronenverteilung und der statischen sowie dynamischen Eigenschaften dieser Moleküle wird untersucht.

On décrit des calculs *ab initio* de la fonction d'onde de l'état fondamental de la cyclobutanone, de la β -propiolactone, de l'anhydride malonique, de l'amino-2 méthylène-4 oxétène et de l'amino-2 méthylène-4 azétine. On discute les relations entre la structure électronique et les propriétés statiques et dynamiques de ces molécules.

1. Introduction

Ce travail a été entrepris en vue de préciser les relations entre la structure électronique, la stabilité et la réactivité chimique de cinq molécules contenant un cycle à quatre pièces: la cyclobutanone I, la β -propiolactone II, l'anhydride malonique III, l'amino-2 méthylène-4 oxétène IV et l'amino-2 méthylène-4 azétine V:



* Chargé de Recherches du «Fonds National Belge de la Recherche Scientifique».

La fonction d'onde de l'état fondamental de chacun de ces systèmes a été calculée en méthode du champ auto-cohérent par un procédé *a priori*, tenant compte de tous les électrons du système. En particulier, nous avons utilisé un ensemble de fonctions gaussiennes contractées comme base atomique dans la méthode LCAO-SCF-MO. Signalons ici, que toutes les intégrales électroniques caractéristiques de ce formalisme sont calculées rigoureusement et qu'aucun paramètre semi-empirique n'est introduit.

Nous avons utilisé le programme IBMOL de Clementi et Davis [1], dans la version 4 de Veillard [2]. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/91.

Pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, on utilise une base de 5 orbitales gaussiennes (1 *s*, 2 *s*, 2 *p_x*, 2 *p_y*, 2 *p_z*) construite sur 16 fonctions non contractées. L'orbitale 1 *s* de l'atome d'hydrogène est une combinaison linéaire de 3 fonctions gaussiennes. Les coefficients des combinaisons linéaires et les exposants proviennent de résultats atomiques obtenus par le programme ATOMSCF de Clementi, Roos, Salez et Veillard [3] et décrits les Tableaux 2 et 3 de la Réf. [16]. Dans le Tableau 1, nous montrons que, du point de vue énergétique, notre base contractée LCAO constitue une bonne approximation des orbitales numériques de Hartree-Fock.

Les résultats *ab initio* sont également comparés à ceux du procédé semi-empirique CNDO 2 de Pople [4]. Les paramètres originaux de Pople sont listés dans le Tableau 2. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/44 par

Tableau 1. *Energies totales et énergies d'orbitales en méthode de Hartree-Fock (Résultats en unités atomiques)*

Energies d'orbitales		C	N	O	H
1 <i>s</i>	Ce travail	-11,25941	-15,54307	-20,60589	-0,496979
	Hartree-Fock ^a	-11,32552	-15,66635	-20,66864	-0,500000
2 <i>s</i>	Ce travail	-0,67721	-0,90460	-1,20302	
	Hartree-Fock ^a	-0,70563	-0,96364	-1,24428	
2 <i>p</i>	Ce travail	-0,41476	-0,53911	-0,59887	
	Hartree-Fock ^a	-0,43334	-0,50864	-0,63186	
Energie totale					
Ce travail		-37,590037	-54,244020	-74,597264	-0,496979
Hartree-Fock ^a		-37,688611	-54,400911	-74,809359	-0,500000

^a Clementi, E.: Tables of atomic functions. IBM Research special technical report.

Tableau 2. *Paramètres semi-empiriques de Pople*

	C	N	O	H
Exposant de Slater	1,625	1,950	2,275	1,2
$\frac{1}{2}(I + A)_s$	14,051 eV	19,31637 eV	25,39017 eV	7,1761 eV
$\frac{1}{2}(I + A)_p$	5,572 eV	7,275 eV	9,111 eV	—
Constante de proportionnalité entre un élément de matrice et l'intégrale de recouvrement.	21,0	25,0	31,0	9,0

Tableau 3. Géométries moléculaires (en unités atomiques)

Molécule	Atome	X	Y	Z
Cyclobutanone	C (1)	0,0	0,0	0,0
	C (2)	2,1205015	1,9094152	0,0
	C (3)	0,0	3,9027367	0,0
	C (4)	-2,1205015	1,9094152	0,0
	O	0,0	-2,3055086	0,0
	H (1), H (2)	3,150423	1,9094152	± 1,7839355
	H (3), H (4)	0,0	4,9326582	± 1,7839355
	H (5), H (6)	-3,150423	1,9094152	± 1,7839355
β -propiolactone	C (1)	0,0	0,0	0,0
	C (2)	1,7958412	2,2176342	0,0
	C (3)	-0,67218846	3,7598696	0,0
	O (1)	-2,2030830	1,4305496	0,0
	O (2)	0,0	-2,3055086	0,0
	H (1), H (2)	2,8115873	2,3875236	± 1,7839355
	H (3), H (4)	-0,89518046	4,7652245	± 1,7839355
Anhydride malonique	C (1)	0,0	0,0	0,0
	C (2)	1,8574467	2,1367521	0,0
	C (3)	-1,8574467	2,1367521	0,0
	O (1)	4,1278067	2,5370054	0,0
	O (2)	-4,1278067	2,5370054	0,0
	O (3)	0,0	3,9942017	0,0
	H (1), H (2)	0,0	-1,0299196	± 1,7839355
Amino-2 méthylène-4 oxétène	C (1)	1,9644060	1,9644060	0,0
	C (2)	0,0	3,5625791	0,0
	C (3)	-1,9644060	1,9644060	0,0
	C (4)	-4,4588938	1,9644060	0,0
	N (1)	4,5533810	1,9644060	0,0
	O	0,0	0,0	0,0
	H (1)	5,7110500	0,43747997	0,0
	H (2)	5,7110500	3,4913359	0,0
	H (3)	0,0	5,6035223	0,0
	H (4)	-5,6156168	3,6687841	0,0
	H (5)	-5,6156168	0,26003122	0,0
Amino-2 méthylène-4 azétine	C (1)	1,9241552	1,9241552	0,0
	C (2)	0,0	3,5705156	0,0
	C (3)	-1,9241552	1,9241552	0,0
	C (4)	-4,4186420	1,9241552	0,0
	N (1)	0,0	0,0	0,0
	N (2)	4,5131302	1,9241552	0,0
	H (1)	0,0	-1,8897619	0,0
	H (2)	5,6707973	0,39722800	0,0
	H (3)	5,6707973	3,4510832	0,0
	H (4)	0,0	5,6114597	0,0
	H (5)	-5,5753651	3,6285315	0,0
	H (6)	-5,5753651	0,21977931	0,0

une version du programme CNDO 2 de Segal [5], modifiée pour le système 360 par J. M. André, Ph. Degand et J. Delhalle [6].

Les coordonnées atomiques des différentes molécules sont reprises dans le Tableau 3. Les géométries des molécules étudiées étant peu connues, elles ont été déterminées à partir de longueurs de liaison standards. La symétrie moléculaire est soit c_{2v} (cyclobutanone et anhydride malonique), soit c_s (-propiolactone, amino-2 méthylène-4 oxétène et amino-2 méthylène-azétine).

2. Résultats de calcul

Les énergies monoélectroniques et les énergies totales obtenues par la méthode de Roothaan et par la méthode CNDO 2 de Pople sont réunies dans le Tableau 4. Les moments dipolaires et les potentiels d'ionisation sont repris dans les Tableaux 5 et 6. La Fig. 1 précise l'orientation des moments dipolaires. Les charges électroniques dans l'état fondamental sont données dans le Tableau 7. Les charges nettes sont également comparées à celles de la méthode CNDO 2 dans le Tableau 8. Enfin, la Fig. 2 rend compte des populations de recouvrement dans les différentes molécules.

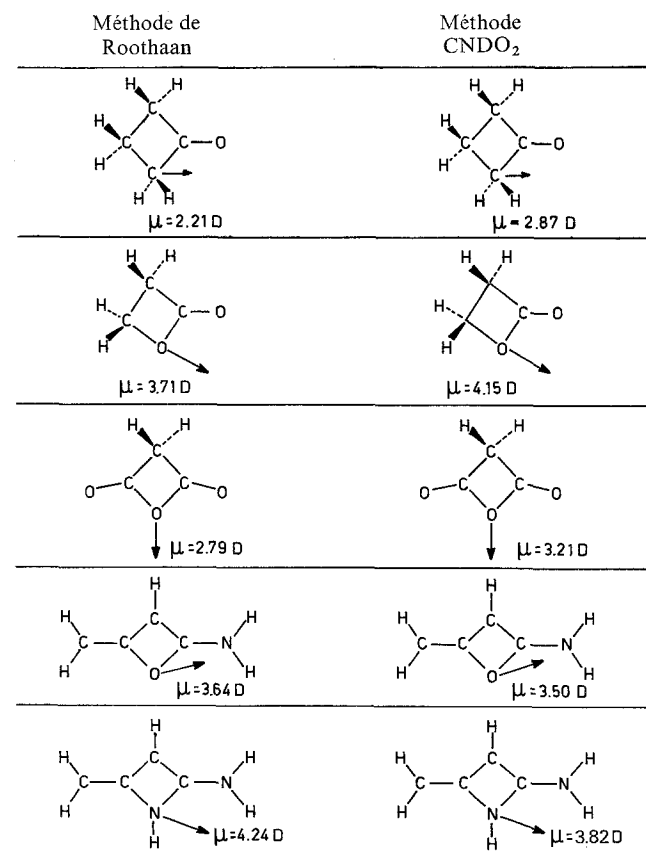


Fig. 1

Tableau 4. *Energies d'orbitales et énergies*

Groupe de symétrie		C_{2v}		Anhydride malonique		
Molécule		Cyclobutanone		Anhydride malonique		
Méthode		Roothaan	CNDO 2	Roothaan	CNDO 2	
Symétrie de l'orbitale						
A_1	—	20,615502	—	—	20,671265	
	—	11,522662	—	—	20,660575	
	—	11,402250	—	—	11,635556	
	—	11,401504	—	—	11,480332	
	—	1,444316	—1,8737	—	1,601049	—1,9655
	—	1,238626	—1,5596	—	1,448640	—1,5431
	—	0,917749	—1,0837	—	1,170216	—1,3985
	—	0,759553	—0,8969	—	0,816137	—0,9358
	—	0,688037	—0,7837	—	0,723302	—0,7879
	—	0,549826	—0,5068	—	0,657409	—0,7364
				—	0,543405	—0,4988
B_1	—	11,402070	—	—	20,660581	
	—	1,000076	—1,2610	—	11,635581	—
	—	0,688617	—0,8572	—	1,487586	—1,6140
	—	0,558394	—0,6140	—	0,925283	—0,9685
	—	0,463603	—0,4546	—	0,795172	—0,9253
				—	0,664065	—0,6126
			—	0,509165	—0,5522	
A_2	—	0,756920	—1,0584	—	0,621726	—0,6692
	—	0,604997	—0,6756			
	—	0,522594	—0,5443			
B_2	—	0,643885	—0,7296	—	0,801470	—1,0288
				—	0,665565	—0,7108
				—	0,513157	—0,5431
Energie totale		—228,78258		—337,95342		

3. Discussion des résultats

Avant de comparer les résultats théoriques et expérimentaux, il est utile de rappeler les limitations des méthodes utilisées.

La technique de Roothaan fournit nécessairement des résultats approchés à cause de la limitation de la base de fonctions atomiques et de la négligence de l'énergie corrélation.

L'examen du Tableau 1 montre que les énergies des atomes sont calculées avec une précision absolue de l'ordre de 99,5%. Bien que petite, l'erreur de 0,5% est cependant du même ordre de grandeur que les différences énergétiques que l'on peut mesurer.

totales moléculaires (en unités atomiques)

Groupe de symétrie	C_s		Amino-2 méthylène-4 oxétène		Amino-2 méthylène-4 azétine		
	β -propiolactone		Roothaan	CNDO 2	Roothaan	CNDO 2	
Molécule	Méthode						
A'		—	—	—	—	—	
		20,612933	—	20,588209	—	15,681660	—
		20,612113	—	15,697445	—	15,635368	—
		11,598270	—	11,545600	—	11,518770	—
		11,476652	—	11,438311	—	11,449452	—
		11,441257	—	11,286068	—	11,359689	—
		1,522640	-1,9045	11,368079	—	11,335084	—
		1,420412	-1,5571	1,474651	-1,9269	1,365296	-1,9468
		1,128540	-1,3532	1,260733	-1,5287	1,239239	-1,5279
		0,967918	-1,0972	1,095937	-1,3784	1,052430	-1,3511
		0,784482	-0,9040	1,049883	-1,2651	1,020538	-1,2586
		0,735762	-0,8837	0,902798	-0,9963	0,885387	-0,9882
		0,702730	-0,7938	0,780670	-0,9256	0,768466	-0,9292
		0,596703	-0,6304	0,750625	-0,8763	0,758676	-0,9114
		0,565023	-0,5581	0,713248	-0,8389	0,733548	-0,8232
		0,490215	-0,4892	0,676642	-0,7642	0,651982	-0,7535
				0,663765	-0,6241	0,648065	-0,5953
				0,573725	-0,5940	0,570849	-0,5733
			0,491488	-0,4407	0,537182	-0,4672	
A''		—	—	—	—	—	
		0,784702	-1,0351	0,681293	-0,9218	0,657493	-0,9301
		0,641271	-0,6984	0,560203	-0,6562	0,539011	-0,6421
		0,623402	-0,6885	0,455192	-0,5591	0,408889	-0,4773
	0,483609	-0,5280	0,360321	-0,3925	0,337943	-0,3764	
Energie totale	-264,51430		-282,36337		-262,58986		

On peut donc prévoir que la méthode de Roothaan donnera une description correcte de l'état fondamental des molécules (énergie totale, densité électronique, populations atomiques et de recouvrement) mais ne permettra pas d'atteindre la valeur absolue exacte des énergies de liaison et des énergies d'excitation ou d'ionisation.

Quant à la méthode de Pople, elle introduit partiellement la corrélation électronique par l'emploi de paramètres semi-empiriques. Elle permettra donc, en principe, de calculer plus correctement les propriétés qui ont été choisies pour l'adaptation empirique des paramètres.

Tableau 5. Moments dipolaires (Debyes)

Molécule	Méthode de Roothaan	Méthode CNDO 2	Expérience
Cyclobutanone	$\mu_x = 0,0$ $\mu_y = -2,21$ $\mu = 2,21$ $\mu_z = 0,0$	$\mu_x = 0,0$ $\mu_y = -2,87$ $\mu = 2,87$ $\mu_z = 0,0$	2,99 ^a 2,89 ^b
β -propiolactone	$\mu_x = -1,83$ $\mu_y = -3,23$ $\mu = 3,71$ $\mu_z = 0,0$	$\mu_x = -2,13$ $\mu_y = -3,56$ $\mu = 4,15$ $\mu_z = 0,0$	4,18 ^a
Anhydride malonique	$\mu_x = 0,0$ $\mu_y = 2,79$ $\mu = 2,79$ $\mu_z = 0,0$	$\mu_x = 0,0$ $\mu_y = 3,21$ $\mu = 3,21$ $\mu_z = 0,0$	
Amino-2 méthylène-4 oxétène	$\mu_x = -3,59$ $\mu_y = -0,62$ $\mu = 3,64$ $\mu_z = 0,0$	$\mu_x = -3,35$ $\mu_y = -1,01$ $\mu = 3,50$ $\mu_z = 0,0$	
Amino-2 méthylène-4 azétine	$\mu_x = -3,88$ $\mu_y = 1,70$ $\mu = 4,24$ $\mu_z = 0,0$	$\mu_x = -3,63$ $\mu_y = 1,20$ $\mu = 3,82$ $\mu_z = 0,0$	

^a Nelson, Lide, Maryott: Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase.

^b Scharpen, L. H., Laurie, V. W.: J. chem. Physics **49**, 221 (1968).

Tableau 6. Potentiels d'ionisation, calculés dans l'approximation de Koopmans (résultats en eV)

	Méthode de Roothaan	Méthode CNDO 2	Expérimental
Cyclobutanone	12,61 (B_1)	12,37 (B_1)	
β -propiolactone	13,16 (A'')	13,30 (A')	9,70 ^[7]
Anhydride malonique	13,85 (B_1)	13,57 (A_1)	
Amino-2 méthylène-4 oxétène	9,80 (A'')	10,67 (A'')	
Amino-2 méthylène-4 azétine	9,19 (A'')	10,23 (A'')	

3.1. Les configurations électroniques et les énergies d'orbitales

La cyclobutanone et la β -propiolactone sont des systèmes isoélectroniques. Il en va de même pour l'anhydride malonique, l' amino-2 méthylène-4 oxétène et l' amino-2 méthylène-4 azétine.

Il est donc aisé de comparer les énergies d'orbitales dans chacun de ces deux groupes.

Nous donnons ci-dessous les configurations électroniques des 5 composés.

Cyclobutanone: C_{2v} ; $1A_1^2 2A_1^2 3A_1^2 1B_1^2 4A_1^2 5A_1^2 6A_1^2 2B_1^2 7A_1^2 8A_1^2$
 $1A_2^2 3B_1^2 9A_1^2 1B_2^2 2A_2^2 4B_1^2 10A_1^2 3A_2^2 5B_1^2$

β -propiolactone: C_s ; $1A'^2 2A'^2 3A'^2 4A'^2 5A'^2 6A'^2 7A'^2 8A'^2 9A'^2$
 $1A''^2 10A'^2 11A'^2 12A'^2 13A'^2 2A''^2 3A''^2 14A'^2$
 $15A'^2 16A'^2$

Anhydride malonique:	$C_{2v}; 1A_1^2, 1B_1^2, 2A_1^2, 2B_1^2, 3A_1^2, 4A_1^2, 5A_1^2, 3B_1^2, 6A_1^2, 7A_1^2, 4B_1^2, 8A_1^2, 1B_2^2, 5B_1^2, 9A_1^2, 2B_2^2, 6B_1^2, 10A_1^2, 1A_2^2, 11A_1^2, 3B_2^2, 7B_1^2$
Amino-2 méthylène-4 oxétène	$C_s; 1A'^2, 2A'^2, 3A'^2, 4A'^2, 5A'^2, 6A'^2, 7A'^2, 8A'^2, 9A'^2, 10A'^2, 11A'^2, 12A'^2, 13A'^2, 14A'^2, 1A''^2, 15A'^2, 16A'^2, 17A'^2, 2A''^2, 18A'^2, 3A''^2, 4A''^2$
Amino-2 méthylène-4 azétine:	$C_s; 1A'^2, 2A'^2, 3A'^2, 4A'^2, 5A'^2, 6A'^2, 7A'^2, 8A'^2, 9A'^2, 10A'^2, 11A'^2, 12A'^2, 13A'^2, 14A'^2, 15A'^2, 1A''^2, 16A'^2, 17A'^2, 2A''^2, 18A'^2, 3A''^2, 4A''^2$

Dans le premier groupe, les cinq premières orbitales correspondent aux couches internes des atomes de carbone et d'oxygène (loges 1 s), en première approximation non perturbées par la liaison chimique. Ces orbitales ont pratiquement la même énergie que les orbitales correspondantes des atomes isolés.

De même, les six premières orbitales des molécules du second groupe correspondent aux loges 1 s des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les orbitales suivantes ne peuvent être identifiées à des loges de liaison. En première approximation cependant chaque orbitale moléculaire peut être associée plus particulièrement à une loge de liaison partagée (liaisons C-O, C-C, C-N, C-H), non partagée (paires libres de l'oxygène) ou loge de liaison π .

Contrairement à l'opinion généralement admise, les orbitales correspondant aux électrons π et aux paires libres se mélangent aux orbitales de liaison. Notons cependant que la dernière orbitale occupée décrit soit des électrons π complètement délocalisés soit une paire libre partiellement délocalisée sur la molécule.

Ainsi, dans la cyclobutanone et l'anhydride malonique, le potentiel d'ionisation correspond à l'arrachement d'un électron participant respectivement à raison de 46% et de 72% aux paires libres de l'oxygène exocyclique de ces composés.

Dans les autres molécules, le potentiel d'ionisation s'identifie à l'énergie d'une orbitale π (ou pseudo- π pour la β -propiolactone). Notons encore que, dans la β -propiolactone, on calcule un second potentiel d'ionisation de caractère n égal à 13,3 eV, soit très voisin du premier potentiel situé à 13,16 eV.

La méthode CNDO, moins rigoureuse, intervertit l'ordre de ces niveaux.

3.2. La densité électronique et les indices statiques

Les fonctions d'onde obtenues par la méthode LCGO-SCF-MO permettent de calculer la densité électronique des molécules étudiées, en tout point de l'espace.

Nous présentons dans la Fig. 3 trois coupes de densité électronique pour chaque composé, respectivement calculées dans le plan de la molécule et dans deux plans parallèles situés à 0,529 et 0,942 Å du premier. La charge totale correspondant à la densité électronique peut être découpée en charges d'atomes et de liaisons par la technique de Mulliken [8]. Nous schématisons dans la Fig. 2 les résultats de l'analyse de population.

Les moments dipolaires correspondant aux charges calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales connues [9].

Tableau 7. Les charges électroniques

Cyclobutanone	β -propiolactone	Anhydride malonique	Amino-2 méthylène-4 oxétène	Amino-2 méthylène-4 azétine
O	O ₁	O ₁ , O ₂	O	N ₁
1 s = 1,9977	1 s = 1,9979	1 s = 1,9977	1 s = 1,9980	1 s = 1,9974
2 s = 1,7957	2 s = 1,7876	2 s = 1,7987	2 s = 1,7980	2 s = 1,3467
2 p _x = 1,8934	2 p _x = 1,5729	2 p _x = 1,4473	2 p _x = 1,0584	2 p _x = 1,0466
2 p _y = 1,4699	2 p _y = 1,1405	2 p _y = 1,8441	2 p _y = 1,5512	2 p _y = 1,1712
2 p _z = 1,1404	2 p _z = 1,8501	2 p _z = 1,2118	2 p _z = 1,9191	2 p _z = 1,8793
C ₁	O ₂	O ₃	N ₁	N ₂
1 s = 1,9995	1 s = 1,9977	1 s = 1,9977	1 s = 1,9973	1 s = 1,9973
2 s = 0,9973	2 s = 1,7954	2 s = 1,7717	2 s = 1,3718	2 s = 1,3693
2 p _x = 0,9803	2 p _x = 1,8582	2 p _x = 1,1717	2 p _x = 1,1558	2 p _x = 1,1609
2 p _y = 0,8502	2 p _y = 1,4346	2 p _y = 1,6329	2 p _y = 1,2704	2 p _y = 1,2576
2 p _z = 0,8912	2 p _z = 1,2445	2 p _z = 1,7792	2 p _z = 1,8149	2 p _z = 1,8263
C ₂ , C ₄	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
1 s = 1,9989	1 s = 1,9996	1 s = 1,9989	1 s = 1,9995	1 s = 1,9995
2 s = 1,1733	2 s = 0,9638	2 s = 1,1937	2 s = 0,9797	2 s = 0,9745
2 p _x = 1,0681	2 p _x = 0,8373	2 p _x = 0,9485	2 p _x = 0,9117	2 p _x = 0,9226
2 p _y = 0,9867	2 p _y = 0,8491	2 p _y = 1,1015	2 p _y = 0,9209	2 p _y = 0,9855
2 p _z = 1,2066	2 p _z = 0,8990	2 p _z = 1,2701	2 p _z = 0,8717	2 p _z = 0,8599
C ₃	C ₂	C ₂ , C ₃	C ₂	C ₂
1 s = 1,9989	1 s = 1,9989	1 s = 1,9996	1 s = 1,9988	1 s = 1,9987
2 s = 1,1665	2 s = 1,1870	2 s = 0,9484	2 s = 1,0086	2 s = 0,9934
2 p _x = 0,9614	2 p _x = 1,0799	2 p _x = 0,8154	2 p _x = 0,9147	2 p _x = 0,9051
2 p _y = 1,0466	2 p _y = 0,9621	2 p _y = 0,8644	2 p _y = 1,1254	2 p _y = 1,1047
2 p _z = 1,2009	2 p _z = 1,2238	2 p _z = 0,9112	2 p _z = 1,2954	2 p _z = 1,3379

Tableau 7. (Continuation)

Cyclobutanone	β -propiolactone	Anhydride malonique	Amino-2 méthylène-4 oxétène	Amino-2 méthylène-4 azétine
H ₁ , H ₂ 1 s = 0,7853	C ₃ 1 s = 1,9991 2 s = 1,1767	H ₁ , H ₂ 1 s = 0,7284	C ₃ 1 s = 1,9994 2 s = 0,9645	C ₃ 1 s = 1,9993 2 s = 0,9562
H ₅ , H ₆ 1 s = 0,7853	2 P _x = 0,8847 2 P _y = 0,9940		2 P _x = 1,0468 2 P _y = 0,8496	2 P _x = 1,0694 2 P _y = 0,9239
H ₃ , H ₄ 1 s = 0,8009	2 P _z = 1,2238 H ₁ , H ₂ 1 s = 0,7633		2 P _z = 0,9822 C ₄ 1 s = 1,9991 2 s = 1,1104	2 P _z = 0,9548 1 s = 1,9990 2 s = 1,1025
	H ₃ , H ₄ 1 s = 0,7785		2 P _x = 1,0554 2 P _y = 1,1646 2 P _z = 1,1120	2 P _x = 1,0545 2 P _y = 1,1435 2 P _z = 1,1418
			H ₁ 1 s = 0,6658 H ₂ 1 s = 0,6589	H ₁ 1 s = 0,6979 H ₂ 1 s = 0,6812
			H ₃ 1 s = 0,8335 H ₄ 1 s = 0,7939	H ₃ 1 s = 0,6682 H ₄ 1 s = 0,8399
			H ₅ 1 s = 0,7977	H ₅ 1 s = 0,8108
				H ₆ 1 s = 0,8226

Tableau 8. *Résumé des charges nettes atomiques en méthode de Roothaan et en méthode CNDO 2*

Molécule	Groupe d'atomes	Méthode de Roothaan	Méthode CNDO 2 de Pople
Cyclobutanone	C (1)	+0,281	+0,277
	C (2), H (1), H (2)	-0,004	-0,014
	C (3), H (3), H (4)	+0,024	+0,030
	C (4), H (5), H (6)	-0,004	-0,014
	O (1)	-0,297	-0,275
β -propiolactone	C (1)	+0,451	+0,407
	C (2), H (1), H (2)	+0,013	-0,017
	C (3), H (3), H (4)	+0,215	+0,158
	O (1)	-0,349	-0,260
	O (2)	-0,330	-0,286
Anhydride malonique	C (1), H (1), H (2)	+0,030	-0,006
	C (2)	+0,461	+0,407
	C (3)	+0,461	+0,407
	O (1)	-0,300	-0,264
	O (2)	-0,300	-0,264
	O (3)	-0,353	-0,277
Amino-2 méthylène-4 oxétène	C (1)	+0,316	+0,270
	C (2), H (3)	-0,176	-0,164
	C (3)	+0,157	+0,214
	C (4), H (4), H (5)	-0,033	-0,117
	N (1), H (1), H (2)	+0,061	+0,027
	O (1)	-0,325	-0,228
Amino-2 méthylène-4 azétine	C (1)	+0,258	+0,274
	C (2), H (4)	-0,180	-0,188
	C (3)	+0,096	+0,202
	C (4), H (5), H (6)	-0,075	-0,150
	N (1), H (1)	-0,139	-0,139
	N (2), H (2), H (3)	+0,039	+0,005

Les distributions de charges permettent également de rendre compte de la réactivité des composés comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant.

D'autre part, les populations de recouvrement sont liées aux forces de liaison et peuvent donc être corrélées avec les longueurs de liaison et les fréquences caractéristiques de vibration.

De plus elles permettent d'obtenir des renseignements sur le mode d'ouverture de l'hétérocycle (cf. Paragraphe III. 3).

Il faut noter ici, que ces effets sont trop faibles pour permettre de prévoir la réactivité des molécules étudiées, mais ils peuvent cependant être considérés dans l'interprétation de leur comportement chimique.

On connaît avec précision la géométrie de la molécule de cyclobutanone. La différence entre les longueurs de liaison C_1C_2 ($1,527 \pm 0,003$ Å) et C_2C_3 ($1,556 \pm 0,001$ Å) se retrouve parfaitement dans les populations de recouvrement (0,346 et 0,341 respectivement).

De plus, la diminution de la densité électronique entre les carbones C_2 et C_3 est à mettre en relation avec le mouvement du groupe CH_2 en dehors du plan

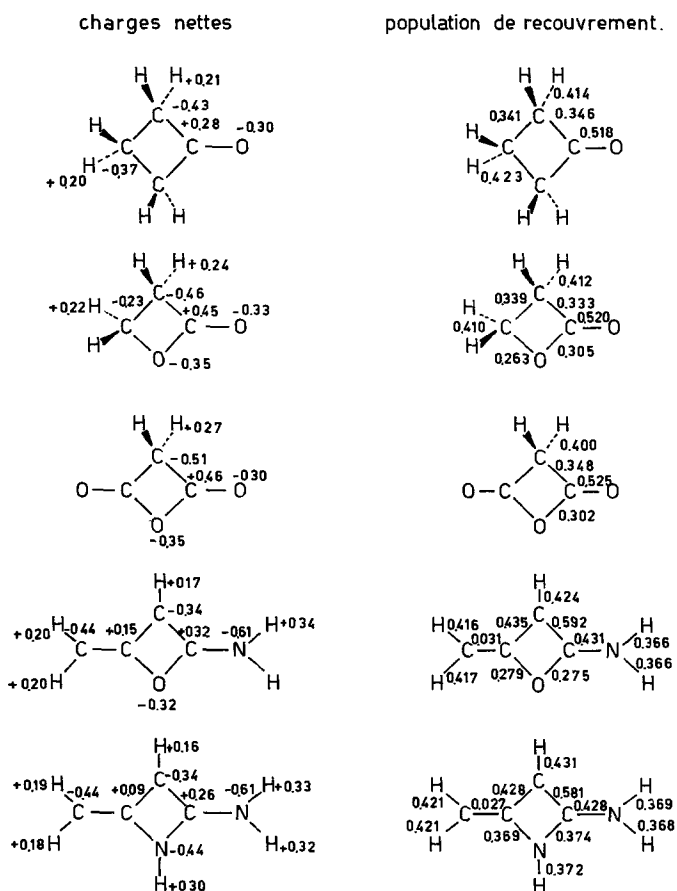


Fig. 2

du cycle, mis en évidence expérimentalement. Enfin, la fréquence de vibration du groupe carbonyle évolue parallèlement aux populations de recouvrement comme le montrent les exemples ci-dessous :

Cyclobutanone $\nu_{C=O}^{[10]} = 1775 \pm 8,5 \text{ cm}^{-1}$; population de recouvrement : 0,518,
 β -propiolactone $\nu_{C=O}^{[10]} = 1841 \text{ cm}^{-1}$; population de recouvrement : 0,520.

La population de recouvrement d'un groupe C=O de l'anhydride malonique vaut 0,525.

On doit donc s'attendre à une augmentation parallèle de la fréquence caractéristique ce que laissent supposer les résultats expérimentaux obtenus sur des hétérocycles semblables à cinq et à six pièces :



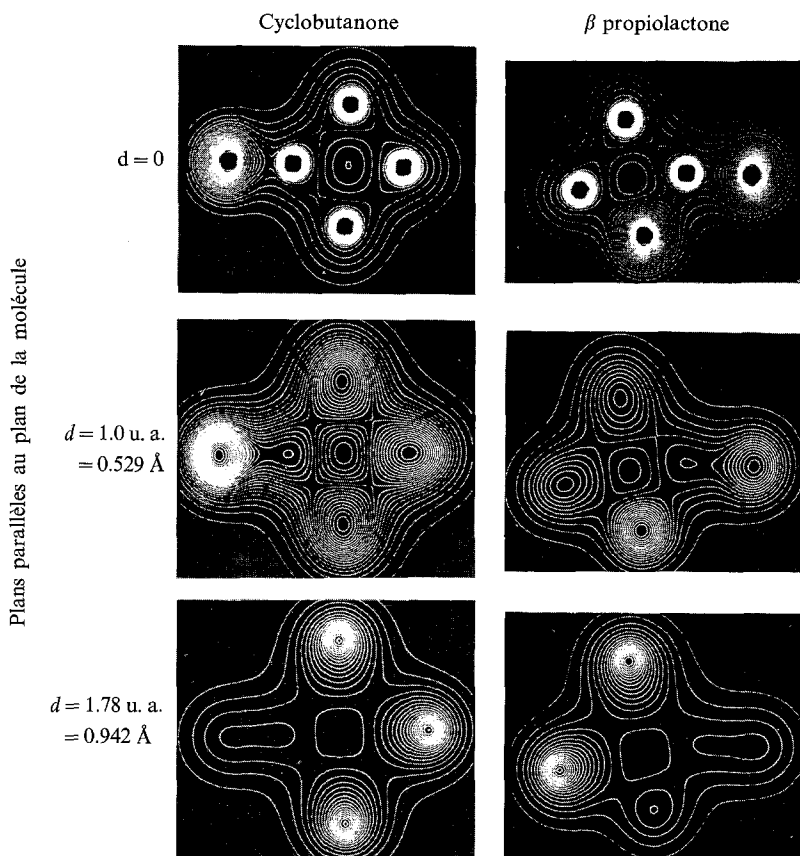


Fig. 3a

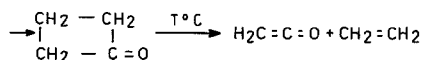
3.3. Corrélation entre la structure électronique et la réactivité

L'anhydride malonique, non isolé à l'heure actuelle, est le moins stable des composés étudiés.

Son énergie d'atomisation calculée est égale à 249,6 kcal/mole alors que celles de la β -propiolactone et de la cyclobutanone valent respectivement 352,6 et 529,4 kcal/mole.

L' amino-2 méthylène-4 oxétène et l' amino-2 méthylène-4 azétine dont on admet l'existence comme intermédiaires de réaction [12, 13] ont des chaleurs d'atomisation respectivement égales à 425 et 476,9 kcal/mole. Les indices statiques définis dans le paragraphe précédent peuvent être reliés à la réactivité des molécules étudiées.

La dégradation thermique de la cyclobutanone a été étudiée expérimentalement entre 333° et 373° C. Elle conduit essentiellement à du cétène et à de l'éthylène [14]. Nos résultats théoriques sur la cyclobutanone et ceux publiés précédemment sur l'éthylène [15] et le cétène [16] montrent que cette réaction est endothermique:



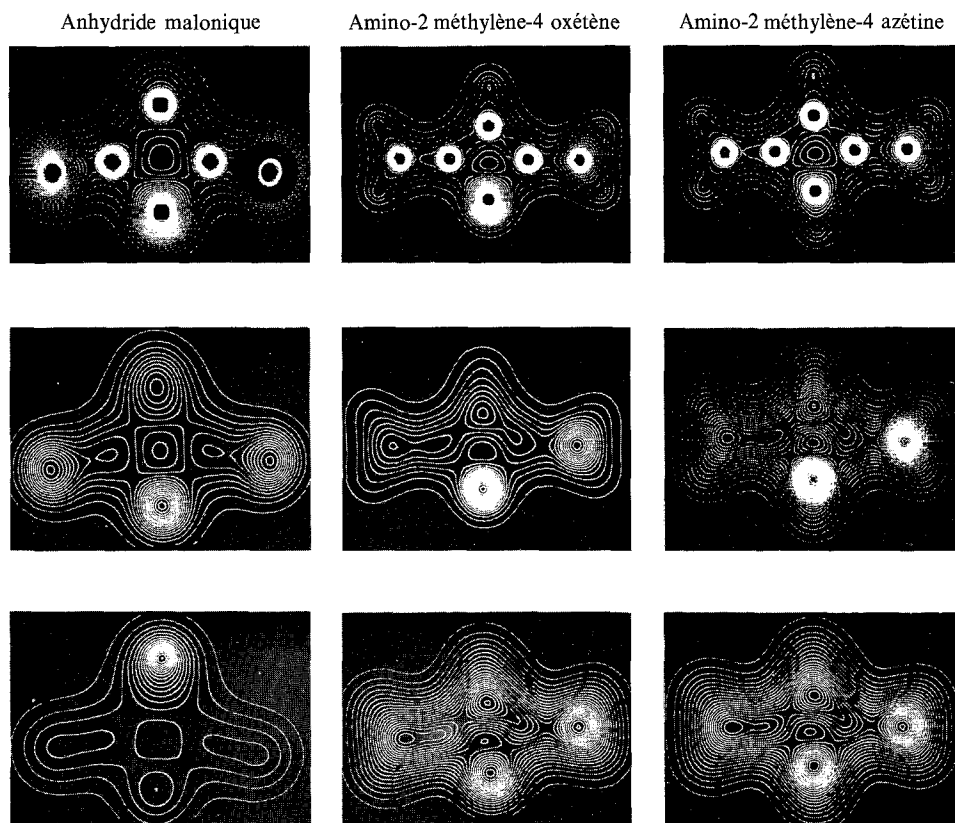


Fig. 3b

Energie totale:

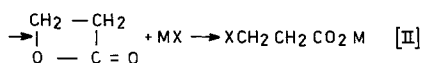
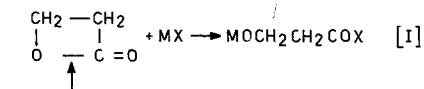
– 228,7826 u. a.

– 150,9177 u. a.

– 77,6375 u. a.

Notre calcul précise en outre que l'ouverture de cycle s'effectue au niveau de la liaison C₂C₃ (ou C₄C₃).

Dans le cas de la β-propiolactone, on constate expérimentalement que l'ouverture de l'hétérocycle peut s'effectuer suivant deux voies, sous l'action d'un réactif MX:



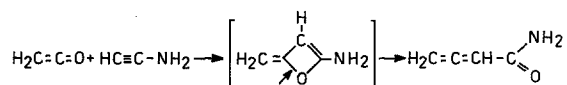
Le calcul théorique des populations de recouvrement montre que l'ouverture de cycle au niveau de la liaison oxygène-carbonyle (indice –0,305) (réaction I) est légèrement défavorisée par rapport à une rupture de la liaison oxygène-alkyle (indice –0,263), mais beaucoup plus probable que des réactions au niveau des liaisons C₁C₂ (0,333) et C₂C₃ (0,339). Dans une réaction du type II, si le réactif

MX réagit sous forme ionique (M^+X^-), la répartition des charges électroniques permet de prévoir l'attachement de l'anion au carbone β (charges des groupes $CH_2 = +0,19$ en β et $0,02$ en γ).

C'est ce que l'on observe dans les réactions de la β -propiolactone avec les sels d'acides organiques ou inorganiques et avec les sels de phénols, thiophénols et mercaptans. L'hydrolyse et l'alcoololyse en solution neutre se passe dans les mêmes conditions [17].

Dans une réaction de type I, on prédit que le groupement de caractère positif (M) se fixera sur l'oxygène cyclique relativement plus négatif que l'oxygène carbonyle, en accord avec les données expérimentales sur les réactions des acides carboxyliques chlorés et du chlorure de thionyle [17].

L'amino-2 méthylène-4 oxétène n'a jamais été isolé, mais est supposé intervenir comme intermédiaire dans la réaction des cétènes avec les énamines où il s'isomérisé en un dérivé de l'allène [13]:



Ce résultat s'interprète aisément par la faible valeur de la population de recouvrement au niveau de la liaison C_3O . Dans cette hypothèse, une ouverture au niveau de la liaison C_1O peut également se produire.

Dans la molécule d'amino-2 méthylène-4 azétine, la valeur plus importante de la population de recouvrement de la liaison N_1C_3 (0,369) rend peu probable une isomérisation analogue. De plus, l'énergie d'atomisation relativement importante (476,9 kcal/mole) permet d'espérer la synthèse de ce composé.

En conclusion, les fonctions d'onde de Hartree-Fock permettent d'obtenir des renseignements intéressants sur les propriétés de l'état fondamental et sur la réactivité de molécules synthétisées ou non. En particulier, les modes de rupture de cycle paraissent aisément accessibles au calcul théorique.

Signalons cependant, que la méthode de Roothaan ne fournit que des fonctions d'onde approchées et que des résultats plus précis ne seront obtenus que dans le cadre de méthodes plus élaborées, introduisant explicitement les corrélations électroniques.

Remerciements. Nous tenons à remercier le Docteur E. Clementi pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation de ce travail. L'un de nous (JMA) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS) pour les mandats qui lui ont été octroyés.

Bibliographie

1. Clementi, E., Davis, D. R.: J. comput. Physics **1**, 233 (1966).
2. Veillard, A.: IBMOL, Computation of wave-functions for molecules of general geometry, IBM San Jose Research Laboratory. Special Technical Report, California 95114, (1968).
3. Clementi, E., Roos, B., Salez, C., Veillard, A.: A general program for calculation of atomic SCF orbitals by the expansion method, Special Technical Report, IBM San Jose Research Laboratory, California 95114.
4. Pople, J. A.: J. chem. Physics **43**, 5129 (1965).

5. Segal, G. A.: CNDO 2, Molecular calculations with complete neglect of differential overlap, QCPE program No 91, Indiana University, Bloomington, Indiana 47401.
6. André, J. M., Dehalle, J.: CNDO 2, 360 version of QCPE program No 91, Laboratoire de Chimie Quantique, 3030, Héverlée Belgium.
7. Watanabe, K., Nakayama, T., Mottl, J.: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 2, p. 369—382, Pergamon Press Ltd.
8. Mulliken, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
9. Scharpen, L. H., Laurie, V. W.: J. chem. Physics **49**, 221 (1968).
10. Conia, J. M., Gore, J.: Bull. Soc. chim. France **1963**, 726.
11. Bellamy, L. J.: Advanced in infrared group frequencies, p. 163. Methuen 1968.
12. Delaunois, M., Ghosez, L.: Angew. Chem. **81**, 33 (1969).
13. Ghosez, L.: Communication personnelle.
14. Das, M. N., Kern, F., Coyle, T. D., Walthers, W. D.: J. Amer. chem. Soc. **76**, 6271 (1954).
15. André, J. M., André, M. Cl., Leroy, G.: Bull. Soc. chim. Belges **78**, 539 (1969).
16. — — — Weiler, J.: Int. J. quant. Chemistry **3**, 1013 (1969).
17. Zaugg, H.: Organic reactions **8**, 205 (1954).

Prof. G. Leroy
Laboratoire de Chimie Quantique
Kapeldreef
200 G, Celestijnenlaan
B – 3030 Egenhoven-Heverle, Belgium