

L'IMPORTANCE DES MÉTHODES AUTOCONSISTENTES DANS LA DÉFINITION D'UN MODÈLE DE L'AROMATICITÉ CHIMIQUE

Jean Pierre GASTMANS*
Denise Fromanteau GASTMANS*
José Maria LOPES**

RÉSUMÉ: Les TRE de 19 hydrocarbures dont le comportement chimique est bien connu ont été calculées par 4 théories HMO SCF. Nous avons observé une nette amélioration des résultats théoriques en fonction du degré de sophistication de la méthode employée. Nous concluons que les erreurs de TRE observées ne sont pas imputables à la théorie en soi mais bien à la méthode LCAO employée.

UNITERMES: TRE; aromaticité chimique.

L'étude de l'aromaticité s'est grandement développée ces dernières années, grâce à la théorie des matrices topologiques (1, 2). En effet un des grands problèmes, à savoir: comment définir l'énergie du polyène correspondant, disparaissait.

Ni l'hypothèse d'additivité de DEWAR & LHANO (3), ni les paramétrisations de HESS & SCHAAD (4) ne devaient nécessaires. Grâce au travail de Gutman, l'énergie du polyène était clairement et inéquivoquement définie.

A côté de ce grand avantage, la théorie de Gutman présent cependant certains inconvénients:

1. Pratiquement, elle n'est pas applicable aux modèles théoriques dérivés des orbitales antisymétriques. Même pour les hydrocarbures, les résultats proposés se basent sur la simple théorie de HUCKEL (HMO).

2. Le TRE, comme d'ailleurs toutes les théories ayant trait à l'étude de l'aromaticité,

ne considère pas l'aromaticité comme un phénomène chimique.

La signification réelle du terme "aromaticité" est un sujet de discussion pratiquement depuis HÜCKEL, et n'est pas encore terminée de nos jours (5). Il existe cependant une réalité physique et observable: certains hydrocarbures non saturés cycliques sont stables, d'autres ne le sont pas; certains réagissent par substitution, d'autres par addition.

A cette réalité physique, nous avons donné le nom d'aromaticité chimique pour éviter les interprétations de plus en plus ésotériques que certains attribuent au mot "aromaticité".

L'aromaticité chimique ainsi définie, sa quantification ne peut se faire que par un indice qui prend en considération la variation enthalpique d'un composé au cours d'une réaction chimique. Par exemple, si le pentalène est instable, c'est que ses produits de décomposition sont plus

* Departamento de Química — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

** Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

stables que l'hydrocarbure lui-même. Cette constatation, évidente en elle-même, a été développée dès 1970 par KRUSZEWSKI & KRYGOWSKI (6) et reprise par nous-même (7, 8). Récemment nous l'avons appliquée au TRE (9) dans le cadre de la théorie HMO.

Nous prétenons dans ce travail nous servir de méthodes théoriques plus correctes que HMO pour étudier l'évolution des résultats de TRE e Δ TRE en fonction des corrections introduites.

THEORIE

Les méthodes HMOSCF dont nous sommes servis sont les suivantes:

1. Méthode bêta variable

Cette méthode bien connue permet d'évaluer la variation des intégrales d'échange en fonction des distances de liaison grâce aux équations de COULSON (10) et LONGUET-HIGGINS & SALEM (11) (eq. 1 et 2).

$$R_{rs} = 1,515 - 0,18 P_{rs} \quad \text{eq. 1}$$

P_{rs} = ordre de liaison

$$(1,397-R_{rs})/0,3106$$

$$\beta_{rs} = \beta_0 e \quad \text{eq. 2}$$

Nous avons employé l'équation linéaire de Coulson et non l'équation complète, ou même d'autres plus complexes (12), car du point de vue énergétique les différences sont minimales.

2. Méthode omega

Cette méthode, introduite initialement par WHEELAND & MANN (13) permet d'évaluer la variation des intégrales coulombiennes en fonction des charges électroniques des atomes (q_r).

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r)\omega\beta_0 \quad \text{eq. 3}$$

$$\omega = 1,51$$

Nous avons choisi pour ω une valeur un peu supérieure à celle employée par STREITWIESER (14) car nous avons montré (15) que cette valeur minimise les erreurs quand la théorie est appliquée à l'étude de propriétés physicochimiques différentes.

3. Méthode $\omega\omega'$

Cette méthode est une amélioration introduite par KUHN (16) de la méthode de Wheeland. Elle permet d'évaluer les intégrales coulombiennes en fonction des charges électroniques des atomes (q_r) et de ses voisins (q_v).

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r)\omega\beta_0 + \sum_v (1 - q_v)\omega'\beta_0$$

$$\omega' = 1,01 \quad \text{eq. 4}$$

4. Méthode $\omega\omega'\beta$

Cette méthode n'est que la combinaison des méthodes 1 et 3.

Nous avons étudié un total de 19 hydrocarbures que nous avons divisés en 4 groupes, suivant leurs comportements expérimentaux:

Groupe I: composés indiscutablement aromatiques

- benzène (I)
- naphthalène (II)
- azulène (III)

Groupe II: composés stables mais qui réagissent parfois par addition

- anthracène (IV)
- phénanthrène (V)
- acéptylène (VI)⁽¹⁷⁾
- acépladiylène (VII)⁽¹⁸⁾

Groupe III: composés peu stables ou n'existant qu'en solution

- piracylène (VIII)⁽¹⁹⁾
- s-indacène (IX)⁽²⁰⁾

- fulvène (X)⁽²¹⁾
- heptafulvène (XI)⁽²¹⁾
- dibenzopentalène (XII)⁽²²⁾
- heptalène (XIII)⁽²³⁾

Groupe IV: composés indiscutablement instables

- pentalène (XIV)⁽²⁴⁾
- calicène (XV)⁽²⁵⁾
- cycloheptafluorène (XVI)⁽²⁶⁾
- o. quinodiméthyle (XVII)⁽²⁷⁾
- cycloheptindène (XVIII)⁽²⁸⁾
- benzocyclobutadiène (XIX)

OBS: Certains dérivés du calicène sont connus et sont même partiellement aromatiques, l'hydrocarbure lui-même n'a cependant jamais été synthétisé, raison pour laquelle nous l'avons classifié dans le quatrième groupe.

Dans chaque groupe, la classification est aléatoire, mais d'un groupe à l'autre, il est certain que l'on observe une diminution du caractère aromatique dans le sens chimique du terme. On peut donc admettre que cette classification peut servir pour tester la validité d'une théorie. Si une théorie est parfaitement correcte, les indices des composés I à III doivent être supérieurs aux autres; les indices des hydrocarbures IV à VII doivent être inférieurs aux premiers mais supérieurs aux autres etc...

RÉSULTATS

A. Valeurs de TRE

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont consignés dans la Table 1.

On peut voir de l'étude des résultats contenus dans la Table 1, que l'adoption de méthodes théoriques de plus en plus correctes ne change pas significativement la classification relative des hydrocarbures.

res, exception faite du calicène qui passe de la première à la dernière position.

Les classifications obtenues par ces différentes méthodes aprésentent cependant de grossières erreurs et sont de ce fait inacceptables. Par exemple, l'azulène est aromatique, l'acéptylène, s'il réagit par addition avec l'anhydride maléique, réagit par chlorométhylation comme le benzène. Cependant, leurs TRE sont inférieurs à ceux du piracylène qui n'est même pas isolable ou du dibenzopentalène, qui est très instable et même a celui de l'o.quinodiméthyle qui est simplement inconnu.

Il est, is nous semble, inutile d'énumérer d'autres incongruences, les résultats constants de la Table 1 sont suffisamment éloquents à ce sujet.

A titre indicatif, nous présentons dans la Table 2, le nombre d'hydrocarbures dont la classification serait erronée, si on se basait sur la valeur de leurs TRE.

B. Valeurs de Δ TRE

Nous avons également calculé les valeurs de Δ TRE de ces 19 hydrocarbures comme indiqué antérieurement. Les résultats obtenus sont consignés dans la Table 3.

Comme on peut le voir, la classification obtenue par le B TRE est bien meilleure dans toutes les méthodes, même pour HMO simple où le nombre d'erreurs de classification diminue sensiblement de 12 à 6 (Table 4). Les meilleurs résultats sont cependant obtenus dans la théorie $\omega'\beta$. Il n'y subsiste qu'une seule donnée clairement inacceptable qui est la valeur basse attribuée à l'azulène. On peut remarquer la position unique du benzène. Sa valeur de B TRE est plus du double de celle de son plus proche concurrent, le naphthalène.

La classification des hydrocarbures à l'intérieur de chaque groupe peut être dis-

citée; par exemple la position de l'acétylène qui a un B TRE supérieur à celui de L'acétylène ou du fulvène dont la classification est inférieure à celle de l'heptafulvène. Cependant les différences de B d'un groupe à l'autre sont suffisamment grandes pour que les classifications soient généralement inéquivoques.

CONCLUSIONS

Le but de ce travail était de découvrir si les erreurs de prévision du TRE étaient imputables à la théorie en elle-même ou à la méthode LCAO employée.

Le fait que les prévisions s'améliorent lorsqu'on emploie des méthodes autoconsistantes, théoriquement de plus en plus

parfaites, montre que la théorie TRE en soit est correcte mais qu'elle sera limitée par la méthode HMO sur laquelle elle s'appuie.

Nous observons à nouveau que les résultats de Δ TRE sont incomparablement meilleurs du point de vue du comportement chimique que les données de TRE. Pour les raisons exposées antérieurement et dans ce travail, ce fait était prévu. Les méthodes théoriques quand elles sont appliquées en Chimie Organique doivent accompagner le processus de la réaction.

Ce fait ne limite pas l'importance du TRE, au contraire, il en augmente la valeur car une donnée aussi facile à calculer permet d'accompagner une réaction chimique dans toute sa complexité.

TABLE 1 — Valeurs de TRE x 10⁴.

composé	HMO	class β_{var}	class ω	class $\omega\omega'$	class $\omega\omega\beta$	class
1. benzène	454	2.° 454	2.° 454	1.° 454	1.° 454	1.°
2. naphthalène	389	3.° 386	4.° 389	2.° 389	2.° 386	3.°
3. azulène	151	10.° 151	9.° 14	9.° 15	11.° 56	10.°
4. anthracène	339	5.° 330	5.° 339	4.° 339	4.° 330	4.°
5. phénanthrène	389	3.° 391	3.° 389	2.° 389	2.° 391	2.°
6. acétylène	75	12.° 93	12.° -19	11.° 49	8.° 59	9.°
7. acétyladiène	249	6.° 241	7.° 197	5.° 175	6.° 199	6.°
8. piracylène	-74	13.° 188	8.° 39	8.° 30	10.° 170	7.°
9. s-indacène	45	14.° 36	14.° -94	13.° 35	9.° 34	11.°
10. fulvène	33	15.° 7	15.° -220	15.° -246	17.° -58	16.°
11. heptafulvène	11	16.° 1	16.° -102	14.° -108	15.° -21	11.°
12. dibenzopentalène	202	7.° 256	6.° 170	6.° 212	5.° 252	5.°
13. heptalène	-118	17.° -105	18.° -266	17.° -50	12.° -45	15.°
14. pentalène	-269	18.° -242	19.° -65	18.° -176	16.° -166	18.°
15. calicène	542	1.° 524	1.° 242	16.° -906	18.° -362	19.°
16. dibenzozulène	156	9.° 142	10.° -18	10.° -57	13.° 28	12.°
17. o-quinodiméthyle	159	8.° 72	13.° 159	7.° 159	7.° 72	8.°
18. heptindène	119	11.° 113	11.° -84	12.° -106	14.° -62	17.°
19. benzocyclobutadiène	-491	19.° -37	17.° -491	19.° -491	19.° -37	14.°

TABLE 2 — Nombre d'hydrocarbures mal classés.

groupe	HMO	β_{var}	ω	$\omega\omega'$	$\omega\omega\beta$
I	1	2	1	1	1
II	2	2	2	2	2
III	5	5	4	3	4
IV	4	4	3	2	2
TOTAL	12	13	10	8	9

TABLE 3 — Valeurs de Δ TRE x 10⁴.

composé	HMO	class β	class ω	class $\omega\omega'$	class $\omega\omega\beta$	class
1. benzène	454	2.° 454	1.° 454	1.° 454	1.° 454	1.°
2. naphthalène	177	3.° 183	3.° 175	2.° 175	2.° 183	2.°
3. azulène	176	4.° 148	4.° 28	6.° 30	6.° 61	5.°
4. anthracène	-6	12.° 41	8.° -6	9.° -6	8.° 41	7.°
5. phénanthrène	121	5.° 128	5.° 121	3.° 121	3.° 128	3.°
6. acétylène	63	7.° 59	7.° 26	7.° 98	4.° 88	4.°
7. acétyladiène	73	6.° 72	6.° 52	5.° 39	5.° 50	4.°
8. piracylène	-81	14.° 23	10.° -101	11.° -106	12.° 25	9.°
9. s-indacène	10	10.° -36	13.° -115	13.° -8	9.° -36	12.°
10. fulvène	33	8.° 7	11.° -220	15.° -246	15.° -58	13.°
11. heptafulvène	11	9.° 1	12.° -102	12.° -108	13.° -21	11.°
12. dibenzopentalène	10	10.° 38	9.° 0	8.° 17	7.° 31	8.°
13. heptalène	-80	15.° -104	15.° -249	17.° -32	10.° 17	10.°
14. pentalène	-275	18.° -243	19.° -627	18.° -133	14.° -147	16.°
15. calicène	526	1.° 522	1.° 119	4.° -585	18.° -118	14.°
16. dibenzozulène	-116	17.° -125	17.° -224	16.° -271	17.° -200	18.°
17. o-quinodiméthyle	63	13.° -122	16.° -63	10.° -63	11.° -122	15.°
18. heptindène	-88	16.° -97	14.° -128	14.° -166	16.° -152	17.°
19. benzocyclobutadiène	-713	19.° -231	18.° -713	19.° -713	19.° -231	19.°

TABLE 4 — Nombre d'hydrocarbures mal classés sur la base de Δ TRE.

groupe	HMO	β_{var}	ω	$\omega\omega'$	$\omega\omega\beta$
I	1	1	1	1	1
II	1	1	2	2	1
III	2	1	2	2	0
IV	2	1	2	1	0
TOTAL	6	4	7	6	2

GASTMANS, J.P. *et alii* — L'importance des méthodes autoconsistantes dans la définition d'un modèle de l'aromaticité chimique. *Ecl. Quim.*, São Paulo, 10:1-6, 1985.

GASTMANS, J.P. *et alii* — A importância dos métodos autoconsistentes na definição de um modelo de aromaticidade química. *Ecl. Quim.*, São Paulo, 10:1-6, 1985.

RESUMO: Os TRE de 19 hidrocarbonetos cujo comportamento químico é bem conhecido foram calculados por 4 teorias HMO SCF. Observou-se uma nitida melhoria dos resultados teóricos em função do grau de sofisticação do método usado. Os erros de TRE não são portanto imputáveis à teoria em si, mas ao método LCAO empregado.

UNITERMOS: TRE; aromaticidade química.

BIBLIOGRAPHIE

1. GUTMAN, I.; MILUN, M. & TRINAJSTIC, N. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 1692.
2. TRINAJSTIC, N. — *J. Quantum Chem.*, 1977, 11, 469.
3. DEWAR, M.J.S. & LHANO De C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 789.
4. HESS, B.A. & SCHAAD, L.J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 305, 2413.
5. BALABAN, A.T. — *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 1409.
6. KRUSZEWSKI, J. & KRYGOWSKI, T.M. — *Tetrahedron Letters*, 1970, 319.
7. GASTMANS, J.P.; GASTMANS, D.F. & GROOTE De, R.A.M. — *Tetrahedron Letters*, 1974, 3339.
8. GASTMANS, J.P.; GASTMANS, D.F. & FERRAZ, M.H.M. — *Tetrahedron*, 1977, 33, 2205.
9. GASTMANS, J.P.; GASTMANS, D.F. & LOPES, J.M. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1983, 11(9,10), 274.
10. COULSON, C.A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A169, 413.
11. LONGUET-HIGGINS, H.C. & SALEM, L. — *Proc. Roy. Soc.*, 1959, A251, 172.
12. GASTMANS, J.P. & GASTMANS, D.F. — *Tetrahedron*, 1970, 26, 3495.
13. WHELAND, G.W. & MANN, D.E. — *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 264.
14. STREITWIESER, A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4123.
15. GASTMANS, J.P.; GASTMANS, D.F.; TAKEYAMA, O. & GROOTE De, R.A.M. — *Eclética Química*, 1976, 1, 47.
16. KUHN, H. — *Tetrahedron*, 1963, 19(Sp2), 88, 389, 437.
17. HAFNER, K. — *Angew. Chem.*, 1959, 71, 378.
18. BOEKELLEID, V. & VICK, G.K. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 653.
19. TROST, B.M.; BRIGENT, G.M.; FRIHART, G. & BERTELLI, D.J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 737.
20. HAFNER, K. — *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, 2, 123.
21. NEUENSCHWANDER, M. & ISELI, R. — *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 1061.
22. BLOOD, C.T. & LINSTED, R.P. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2263.
23. DAUBEN, H.J. & BERTELLI, D.J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4659.
24. BLOCH, R.; MARTHY, R.A. & MAYER De, P. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3072.
25. KENDE, A.S.; IZZO, P.T. & FULMOR, W. — *Tetrahedron Letters*, 1966, 3697.
26. PEARSON, J.M.; SIC, H.A.; WILLIAMS, D.J. & LEVY, M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5034.
27. SISIDO, K.; TANI, K. & NAZONI, H. — *Tetrahedron*, 1963, 19, 1323.
28. BERTELLI, D.J. — *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 891.

Recebido em 05.05.85