

Études spectrochimiques du cyclooctatétrène (C_8H_8) et du $C_{10}H_{10}$

par Seinosuké MIYAKAWA, Ikuzo TANAKA et Taku UÉMURA

(Reçu le 20 mars, 1951)

Introduction

Les propriétés du cyclooctatétrène (C.O.T.), dont la structure est théorétiquement intéressante, ont déjà été étudiées par plusieurs chimistes et physiciens.⁽¹⁾ Nous avons récemment publié un mémoire dans ce bulletin sur les études de la réaction photochimique et de la structure électronique de la même substance.⁽²⁾ Nous avons mesuré maintenant l'absorption visible et ultraviolette du C.O.T. et du composé $C_{10}H_{10}$ en solution et à l'état gazeux. Nous avons étudié les influences sur le spectre d'absorption du C.O.T. dans sa solution de heptane normal et celle de tétrachlorure de carbone lorsqu'on y ajoute l'iode. Ces influences d'iode sur le C.O.T. peuvent être comparées à celles sur le benzène.

Procédé expérimental et spectres d'absorption

Le C.O.T. et le $C_{10}H_{10}$ qui sont employés dans nos expériences sont préparés par Prof. S. Murahashi et Dr. N. Hagiwara à l'Institut de Recherche scientifique et industrielle de l'Université d'Osaka. Les échantillons sont purifiés par les distillations fractionnaires exécutées quatre fois *in vacuo* par lesquelles les parties plus volatiles et plus lourdes sont exclues. L'alcool méthyle, l'alcool éthylique, le cyclohexane, l'heptane normal et le tétrachlorure de carbone sont utilisés comme dissolvants, et purifiés par des procédés ordinaires. Nous nous sommes servis du spectrographe en quartz "QF-60" construit par Shimazu, de celui construit par Jobin et Yvon et du spectrophotomètre Spekker de Shimazu en employant 1 cm. d'épaisseur de solution pour la détermination du spectre d'absorption. Pour mesurer l'absorption de l'échantillon gazeux du C.O.T., nous avons pris, comme auparavant, l'appareil indiqué dans la figure 1.

Les conditions expérimentales que nous avons adoptées sont les suivantes, savoir: les tubes d'absorption ajoutés à deux côtés les plaques en quartz sont changés sa longueur à 4.95, 6.7 et

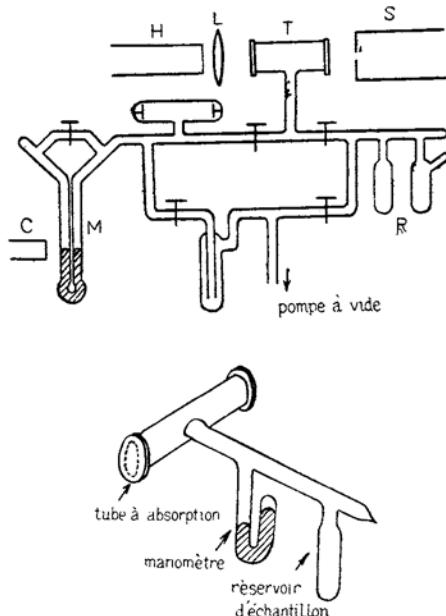


Fig. 1.—H, tube à décharges d'hydrogène; L, lentil en quartz; T, tube à absorption; S, spectrographe; C, cathétomètre; M, manomètre; R, réservoir d'échantillon.

20.0 cm. en variant la grandeur d'extinction. Nous avons utilisé comme source lumineuse un tube à décharges d'hydrogène et nous avons employé des plaques photographiques "Fuji" (marque japonaise) et celles pour rayons cosmiques préparées spécialement au laboratoire de la compagnie Fuji-Film pour la région à 230-195 μ au lieu d'employer celles de Schuman.

Pour mesurer le coefficient d'absorption, on prend sept spectres sur une plaque photographique à la même durée d'exposition constante, toujours égale à 10 minutes. Six d'entre eux sont obtenus en traversant le rayon au tube à l'absorption évacué d'avance, et ont des intensités logarithmiquement variées qui sont entre elles comme 10, 6.31, 3.98, 2.51, 1.59, 1, par le diaphragme employé pour le spectrophotomètre. Le septième obtenu par l'échantillon gazeux introduit, dans le tube à absorption sous une tension moyenne entre 3 et 6 mm. Hg et cette tension est lue sur le manomètre en mercure à l'aide du cathétomètre.

Il suffit normalement de microphotométrie:

(1) Voir les bibliographies indiquées dans ce bulletin 24, 119 (1951).

(2) Ikuzo Tanaka et Shojo Shida, ce bulletin, 23, 54 (1950); Yuji Mori, Ikuzo Tanaka et Shojo Shida, *ibid.*, 23, 168 (1950); Ikuzo Tanaka, Seinosuké Miyakawa et Shojo Shida, *ibid.*, 24, 119 (1951).

ces spectres, pour obtenir une courbe de noirissement de la plaque à l'aide de ces six premiers spectres; le septième donne l'extinction gazeuse par la méthode d'interpolation. La figure 2 donne la courbe d'absorption du C.O.T. à l'état gazeux.

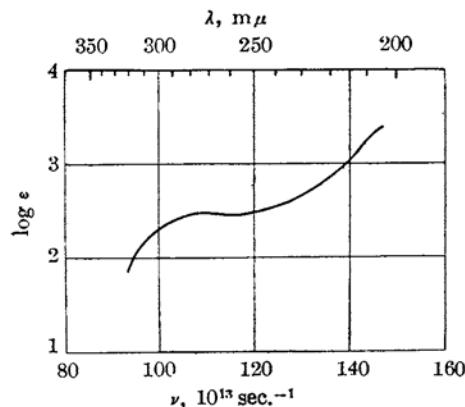


Fig. 2.—Spectre d'absorption du C. O. T. à l'état gazeux.

Dans cette figure nous avons pris le coefficient d'absorption comme celui moléculaire ϵ du C.O.T. à l'état gazeux pour faire facilement comparer au cas de solution. La valeur ϵ est égale à $\log I_0/I \cdot cd$, où $\log I_0/I$ est l'extinction gazeuse déjà indiquée, d la longueur d'épaisseur et c la concentration représenté par mol/l. Nous avons utilisé une cuve spéciale pour mesurer l'absorption entre 230 m μ et 200 m μ . Cette cuve consiste de trois parties, savoir: un tube à absorption ayant la longueur à 4.95 cm. attaché les fenêtres en quartz à deux côtés, un manomètre en mercure et un réservoir pour l'échantillon. Le C.O.T. est condensé dans ce réservoir par distillation en vide et ensuite l'appareil est complété par le détachement en fondant le tube de verre. Après avoir obtenu l'appareil, on fait modérer la tension du C.O.T. par l'abaissement de la température. L'extinction de cet échantillon est mesuré par l'appareil Spekker en utilisant comme source lumineuse une décharge d'étincelles entre électrodes de l'argent et de l'alliage de Cu-Zn-Al. Nous mettons ensuite les spectres obtenus sur une plaque photographique pour rayons cosmiques. Comme l'extinction du C.O.T. est très grande en région de la longueur d'onde vers 200 m μ , il est nécessaire de la mesurer sous basse tension de vapeur. On fait donc baisser la température de l'échantillon au-dessous de -10° , tandis qu'on maintient celle du tube à absorption à la température ordinaire.

Le changement de la température de l'ab-

sorption du C.O.T. dans la solution a déjà été publié,⁽³⁾ tandis que notre présent mémoire donne les résultats exécutés à l'état gazeux. Nous avons examiné le spectre d'absorption en utilisant le tube dont les deux côtés ont été joints avec les fenêtres en quartz fondues. Nous en avons changé la température entre 110° et 10° , mais avons trouvé peu d'influence de température à la bande d'absorption.

Les spectres d'absorption du C.O.T. et du $C_{10}H_{10}$ en solution sont tous obtenus au moyen du spectrophotomètre Spekker ou encore celui de Nutting appliqué spécialement en région visible. Nous avons étudié que la structure fine soit existée dans la bande d'absorption du C.O.T. et du $C_{10}H_{10}$, et l'avons examinée par la méthode de Hartley-Baly en utilisant comme source lumineuse l'étincelle sous l'eau

Table 1

Absorption lumineuse du C.O.T. et du $C_{10}H_{10}$.

Composé	Dissolvant	λ , m μ	ϵ
C.O.T.	alcool méthylique	280	350
	alcool éthylique	280	435
	tétrachlorure de carbone	288	320
	heptane normal	280	235
	cyclohexane	283	255
$C_{10}H_{10}$	alcool méthylique	280	2100
		230	26400
	alcool éthylique	280	2900
	tétrachlorure de carbone	280	2100
	heptane normal	280	2100

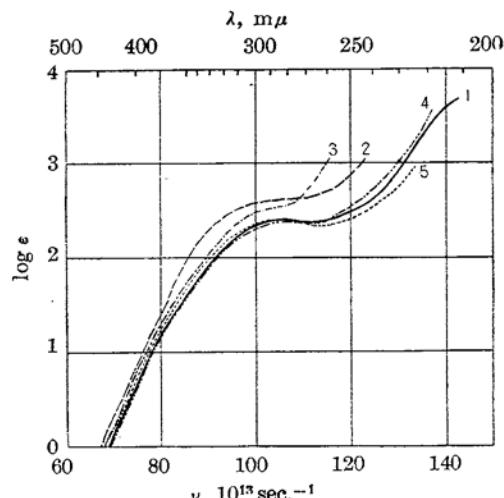


Fig. 3.—Spectre d'absorption du C.O.T. Les chiffres à la courbe montrent les dissolvants employés: 1, alcool méthylique; 2, alcool éthylique; 3, tétrachlorure de carbone; 4, heptane normal; 5, cyclohexane.

⁽³⁾ A. Langseth et S. Broderson, *Acta Chemica Scandinavica*, **3**, 778 (1949); *Chem. Abst.*, **44**, 2369 (1950).

qui donne un spectre continu très fort dans la région ultraviolette voisine. Cet appareil de l'étincelle sous l'eau a été récemment construit à notre laboratoire⁽⁴⁾. Nous avons encore employé les plaques photographiques étant sensibilisées par l'amino-acide G ainsi que celles pour rayons cosmiques. Les résultats sont montrés dans la table 1 et par les figures 3 et 4.

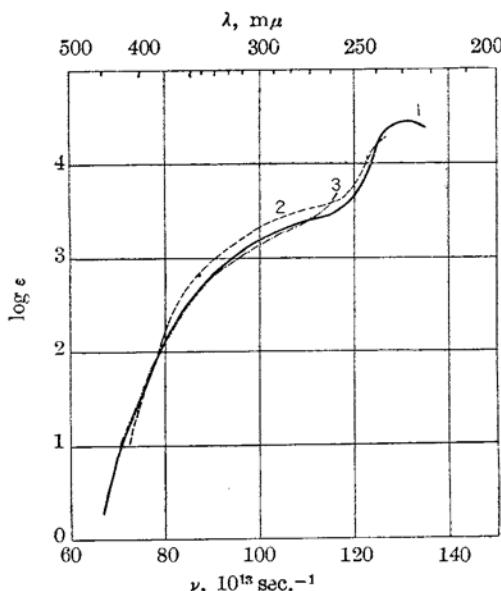


Fig. 4.—Spectre d'absorption du $C_{10}H_{10}$.

L'absorption du $C_{10}H_{10}$ à l'état gazeux est encore mesurée à la température élevée au moyen de la cuve employée dans l'expérience exécutée ci-dessus, parce que la tension de $C_{10}H_{10}$ est trop basse pour obtenir l'extinction moyenne.

Comme on le voit, dans la figure 3, toutes les courbes d'absorption du C.O.T. dans plusieurs dissolvants donnent un maximum vers $280\text{ m}\mu$ et ne montrent pas l'absorption sélective en région visible tandis que le C.O.T. est jaune à l'état liquide et en solution. La couleur du C.O.T. est donc attribuée à l'absorption terminale étendue à la région visible dont le maximum se trouve à la région ultraviolette. La courbe d'absorption montrée à la longueur d'onde plus courte que celle vers $280\text{ m}\mu$ monte jusqu'à $200\text{ m}\mu$ en manquant de maximum d'absorption, mais on peut supposer l'existence d'absorption maxima vers $200\text{ m}\mu$ par l'inclinaison de la courbe diminuée rapidement à la longueur d'onde un peu plus élevée que $200\text{ m}\mu$. La courbe d'absorption du C.O.T., soit à l'état

gazeux, soit en solution, n'a pas la structure fine qu'on peut trouver à l'absorption du benzène.

Pour examiner la structure fine en absorption du C.O.T. à la température basse, nous avons photographié le spectre d'absorption du C.O.T. dissout dans l'heptane normal à la température d'environ -40° . Nous avons obtenu cette température basse par le refroidissement causé par la neige carbonique, mais nous n'y voyons pas de structure fine à pareille température.

L'absorption lumineuse du C.O.T. en solution⁽⁵⁾ est influencée par le dissolvant employé, c'est-à-dire, la position de l'absorption maxima est seulement déplacée vers le rouge et son coefficient d'extinction grandit plus que l'état gazeux. Cet effet de dissolvant est le plus grand à l'alcool éthylique qui est le plus polaire dans nos dissolvants employés, et le moindre à l'heptane normal. L'extinction en solution de tétrachlorure de carbone est plus grande qu'on la prévoit au point de vue de sa polarité. Cette anomalie peut être aussi observée au cas de benzène dissous dans ce dissolvant.⁽⁶⁾

Le spectre d'absorption du $C_{10}H_{10}$ est semblable à celui du C.O.T. et n'a ni de structure fine, ni de bande sélective dans la région visible. Nous pouvons probablement conclure que les bandes d'absorption produites par le $C_{10}H_{10}$ à $280\text{ m}\mu$ et à $230\text{ m}\mu$ correspondent respectivement aux bandes de $280\text{ m}\mu$ et de $200\text{ m}\mu$ déjà montrées par C.O.T.. La couleur du $C_{10}H_{10}$ est jaune plus foncée que celle du C.O.T.. L'extinction moléculaire du $C_{10}H_{10}$ est 18 à la longueur d'onde $400\text{ m}\mu$, tandis que celle du C.O.T. est 8. L'extinction moléculaire dans la région ultraviolette est donnée à la table 1.

Nous avons encore étudié l'influence de l'iode sur le spectre d'absorption du C.O.T.. Le coefficient d'absorption du C.O.T. donne une tendance à croître dans sa solution de heptane normal et celle de tétrachlorure de carbone lorsqu'on y ajoute l'iode, savoir: dans la solution de heptane normal, quand la concentration du C.O.T. est 2.03×10^{-3} mol/l. et celle d'iode est 1.97×10^{-3} mol/l., l'extinction moléculaire ϵ du C.O.T. change à 315 à la longueur d'onde $280\text{ m}\mu$. D'autre part, dans la solution de tétrachlorure de carbone, où la concentration du C.O.T. est 2.08×10^{-3} mol/l. et celle d'iode est 1.98×10^{-3} mol/l., du C.O.T. change de 250 à 430 à $280\text{ m}\mu$. Ces valeur de ϵ ,

(4) T. Uémura, Y. Inamura, Y. Kondo et K. Morinaga, *J. Chem. Soc. Japan* **72**, 650 (1951).

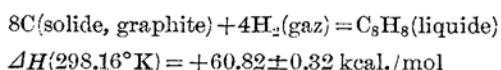
(5) B. H. Eccleston, H. J. Coleman et N. G. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3866 (1950).

(6) V. Henri, *J. phys. et rad.*, **3**, 181 (1922).

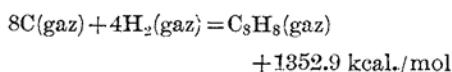
influencées ne sont qu'environ le double de celle du C.O.T. qui ne contient pas l'iode. Ces résultats nous montrent le peu d'influence de l'iode sur le C.O.T. Mais, au cas du benzène, la valeur ϵ influencée par l'iode varie 30 fois plus que celle du cas sans l'addition de l'iode.⁽⁷⁾ Cette conclusion nous conduit à penser que la structure électronique du C.O.T. est différente de celle des composés aromatiques comme le benzène et le toluène, malgré que le C.O.T. ait les liaisons doubles conjuguées dans sa molécule.

Discussion

Nous avons déjà calculé la structure électronique du C.O.T.⁽²⁾ et avons examiné le spectre d'absorption de la même substance. Nous n'exposons maintenant que son énergie de résonance. La chaleur de formation du C.O.T. est expérimentalement donnée par Prosen et ses collaborateurs.⁽⁸⁾



On peut montrer la chaleur de formation aux états gazeux,



car les énergies de liaison pour C—C, C=C et C—H sont respectivement données par 60.3 kcal., 102.9 kcal. et 87.13 kcal., la chaleur de formation pour C_8H_8 est donc dérivée à 1350 kcal. en utilisant celles ci-dessus exposées. L'énergie de formation et celle de liaison. Cette énergie de résonance montre la valeur de 7-8% de celle de benzène.

Nous avons fait la calculation de l'énergie de résonance du C.O.T. par deux méthodes approximatives, une la méthode de HLSP,⁽⁹⁾ et l'autre, elle de HMH.⁽¹⁰⁾

(1) Méthode de HLSP

$$\alpha = \int \Psi_1(1)\Psi_2(2)\Psi_3(3)\Psi_4(4) \dots$$

$$H\tilde{\Psi}_1(2)\tilde{\Psi}_2(1)\tilde{\Psi}_3(3)\tilde{\Psi}_4(4) \dots d\tau$$

$$\alpha' = \int \Psi_1(1)\Psi_2(2)\Psi_3(3)\Psi_4(4) \dots$$

$$H\tilde{\Psi}_1(1)\tilde{\Psi}_2(3)\tilde{\Psi}_3(2)\tilde{\Psi}_4(4) \dots d\tau$$

(7) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2707 (1949); R. S. Mulliken, *ibid.*, **72**, 600 (1950).

(8) E. J. Prosen, W. H. Johnson et F. D. Rossini, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2068 (1947); **72**, 626 (1950).

(9) La méthode de HLSP signifie l'abréviation de celle de Heitler-London-Slater-Pauling.

(10) La méthode de HMH est ainsi celle de Hund-Mulliken-Hückel.

Si on prend 1.5 e.V. pour la valeur de α , on a pour l'énergie de résonance suivante:

Table 2		
énergie de résonance	$\alpha' = 0.25\alpha$	$\alpha' = 0.3\alpha$
	1.73 kcal.	2.47 kcal.
		3.46 kcal.

Comme on voit dans la table précédente, plus l'énergie commutative grandit, plus l'énergie de résonance augmente.

(2) Méthode de HMH⁽¹¹⁾

$$8 | \epsilon(C_8H_8) | = 8\epsilon_E \frac{1}{\sigma}(Q + R_1) = 23.606 \text{ e. V.}$$

$$| \epsilon(\text{C.O.T.}) | = | 2\epsilon_1 + 4\epsilon_2 + 2\epsilon_3 |$$

$$= 2 \frac{1}{\sigma_1} \{ Q - R_1 - R_7 \} + 4 \frac{1}{\sigma_2} \left\{ Q + \frac{1}{S} R_1 + \frac{k}{S} R_7 \right\}$$

$$+ 2 \frac{1}{\sigma_3} \{ Q + R_1 + R_7 \} = 23.735 \text{ e. V.}$$

où

$$\epsilon_i = \int \varphi_i H \varphi_i^* d\tau$$

$$Q = - \int I H I d\tau$$

$$R_1 = - \int I V_I II d\tau$$

$$R_7 = - \int I V_I VII d\tau$$

comme les facteurs normalisés:

$$\sigma_1 = 1 + d_1 + d_7 + 2d_2$$

$$\sigma_2 = 1 + \frac{1}{S} d_1 + \frac{k}{S} d_7$$

$$\sigma_3 = 1 + d_1 - d_7 - 2d_2$$

$$\sigma = 1 + d_1$$

les intégrales sont les suivants:

$$d_1 = \int I II d\tau$$

$$d_2 = \int I III d\tau$$

$$d_7 = \int I VII d\tau$$

L'explication des signes utilisés dans ces équations se trouve dans notre mémoire précédent.⁽¹⁰⁾

Par cette calculation l'énergie de résonance

(11) ce bulletin, **23**, 168 (1950).

devient à peu près 3 kcal., qui est environ 8% de celle de benzène.

C'est entendu que le C.O.T. n'a guère le caractère aromatique en considérant du point de vue de l'énergie de résonance ainsi les autres propriétés physico-chimiques. Les spectres d'absorption du C.O.T. et du $C_{10}H_{10}$ sont semblables l'un et l'autre et on en conclut que les deux composés ont aussi la structure pareille. Nous continuons encore à étudier les propriétés du $C_{10}H_{10}$ et nous avons l'intention de publier bientôt le résultat de nos recherches.

Résumé

(1) Nous avons mesuré les spectres d'absorption du C.O.T. et du $C_{10}H_{10}$ à l'état gazeux et en solution.

(2) Deux bandes d'absorption se trouvent dans la région ultraviolette et elles ne donnent pas de structure fine.

(3) Les deux bandes du $C_{10}H_{10}$ correspondent à celles du C.O.T., mais celles-là sont

plus bathochromiques et, en même temps, plus hyperchromiques que celles-ci.

(4) L'effet de dissolvant du C.O.T. par l'alcool éthylique est le plus grand parmi tous les dissolvants employés.

(5) Le coefficient d'absorption du C.O.T. à la longueur d'onde à $280 m\mu$ croît un peu lorsqu'on y ajoute l'iode.

En terminant ce compte-rendu, nous avons à exprimer nos sincères remerciements au professeur S. Murahashi et au Dr. N. Hagiwara à l'Institut de Recherche scientifique et industrielle de l'Université d'Osaka, pour nous avoir offert les matières utilisées dans nos recherches actuelles, au Dr. S. Shida qui nous a bien encouragé pendant nos expériences, et, en même temps, au ministère de l'Instruction publique qui nous a aidés en se chargeant des frais de nos recherches.

*Laboratoire de Chimie minérale et de Chimie physique, Institut de Technologie de Tokyo.
(Tokyo Kōgyō-Daigaku)*