

fréquemment été rencontré dans des composés bromés, entre autres la dibromo-2,5-benzoquinone-1,4 (Rees, Haser & Weiss, 1966a).

La courte distance C=O...C=O observée dans *B25* pourrait traduire une interaction du même type que celle observée dans la dichloro-2,6-benzoquinone-1,4. Mais dans ce dernier composé cette distance est beaucoup plus courte (2,84 Å).

L'empilement des molécules de *B25* a été représenté sur la Fig. 3(a). Les conventions du dessin sont celles déjà utilisées pour la chlorobenzoquinone-1,4 (Rees, 1970). La demie-maille représentée est définie par les vecteurs $-a$ (vers l'arrière de la Figure), b (horizontal) et $c/2$ (vertical). La structure cristalline de *B23* a été représentée sur la Fig. 3(b). La demie-maille représen-

tée est définie par les vecteurs a (horizontal), b (vers l'arrière) et $c/2$ (vertical).

Références

- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 PREWITT, C. T. (1962). *FORTAN Crystallographic Least Squares Program*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 REES, B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1292.
 REES, B., HASER, R. & WEISS, R. (1966a). *Bull. Soc. chim. Fr.* **8**, 2658.
 REES, B., HASER, R. & WEISS, R. (1966b). *Bull. Soc. chim. Fr.* **8**, 2666.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1311

Les Dérivés Chlorés de la Benzoquinone-1,4. IV. Etude des Variations de la Géométrie Moléculaire

PAR B. REES

*Laboratoire de Cristallogénie, Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67- Strasbourg, France**

(Reçu le 17 décembre 1969)

The molecular geometries of *p*-benzoquinone, chloro-*p*-benzoquinone, dichloro-*p*-benzoquinones and tetrachloro-*p*-benzoquinone (chloranil) are compared and discussed. The electronic populations are calculated by Hoffmann's extended-Hückel molecular orbital method. The geometrical variations affect principally the six-membered carbon ring. A satisfactory correlation is found between the observed carbon-carbon bond lengths and the corresponding calculated π -electron overlap populations. All substituted molecules are significantly non-planar and there is a correlation between the out-of-plane displacements of the carbon atoms and those of the attached hetero-atoms (chlorine or oxygen).

Introduction

Des différences, souvent statistiquement significatives, ont été observées entre les géométries moléculaires de la benzoquinone-1,4 (PBQ) (Trotter, 1960) et de ses dérivés chlorés: la chlorobenzoquinone-1,4, désignée dans la suite par *A*; les dichlorobenzoquinones-1,4, *B25*, *B26* et *B23* (les chiffres indiquent la position des substituants); la tétrachlorobenzoquinone-1,4, que nous désignerons par *D* (Chu, Jeffrey & Sakurai, 1962).

Nous analyserons ces différences et essaierons de les expliquer par des considérations de population électronique.

Géométrie moléculaire et structure électronique

Les longueurs de liaison et les angles de valence déterminés par diffraction de rayons X sont rappelés sur la Fig. 1 pour les six composés étudiés.

Les populations électroniques, telles qu'elles ont été

définies par Mulliken (1955), ont été calculées à partir des résultats d'un calcul d'orbitales moléculaires. Nous avons appliqué une méthode de Hückel étendue (Hoffmann, 1963). Pour que les résultats de ce calcul soient indépendants des variations géométriques observées, nous avons attribué une géométrie identique aux six composés et supposé les molécules planes ($z=0$). Les coordonnées x et y des noyaux atomiques supposées dans ce calcul sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques supposées dans le calcul d'orbitales moléculaires*

(En Ångström dans un système d'axes orthonormé); $z=0$.

	X	Y
C(1)	-1,415	0
C(2)	-0,656	1,255
C(3)	0,656	1,255
C(4)	1,415	0
C(5)	0,656	-1,255
C(6)	-0,656	-1,255
O(1)	-2,633	0
O(4)	2,633	0
Cl	$\pm 1,582$	$\pm 2,695$

* Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

Nous n'avons tenu compte que des orbitales π . Les orbitales atomiques de base sont: $2pz$ pour le carbone et l'oxygène; $3pz$, $3dxz$ et $3dyz$ pour le chlore. Les

valeurs des intégrales coulombiennes et des exposants de Slater (paramètres du calcul) sont données dans le Tableau 2.

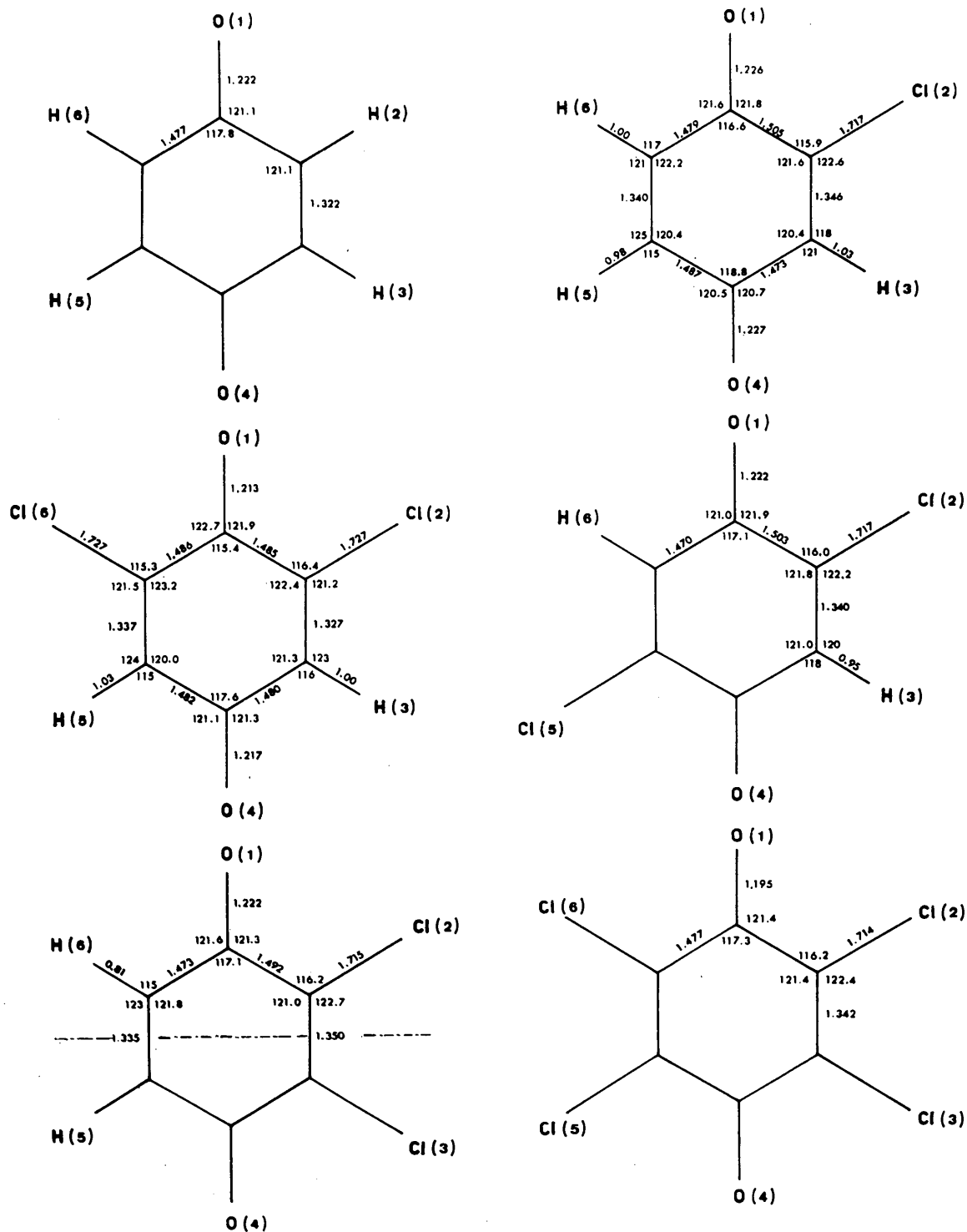


Fig. 1. Longueurs de liaison (Å) et angles de valence observés dans la benzoquinone-1,4 et ses dérivés chlorés.

Tableau 2. *Orbitales atomiques de base*

Intégrale coulombienne (H_{ii} , en électrons-volts) et exposant de Slater (ξ).

	H_{ii}	ξ
C 2p	-11,4	1,625
O 2p	-14,8	2,275
Cl 3p	-15,0	2,039
Cl 3d	-5	1,1

La Fig. 2 indique les charges atomiques π globales et les populations électroniques π de recouvrement des liaisons, calculées selon Mulliken.

On peut caractériser la *dispersion* d'une grandeur g , dont on connaît des valeurs g_1, g_2, \dots, g_n en calculant :

$$\Delta g = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (g_i - \langle g \rangle)^2}{\sum w_i} \right]^{1/2},$$

où $\langle g \rangle$ est la moyenne pondérée :

$$\langle g \rangle = \frac{\sum w_i g_i}{\sum w_i}.$$

Le Tableau 3 donne la valeur de Δ pour les longueurs observées (d) et les populations π de recouvrement (p) des divers types de liaison, et pour les angles de valence observés (α).

Dans le cas des longueurs de liaisons et des angles de valence, la pondération w_i est l'inverse de la variance estimée à partir de la matrice d'affinement par

moindres carrés; dans le cas des populations de recouvrement, elle est prise égale à 1. Le Tableau 3 montre que la dispersion est la plus forte pour les longueurs et les populations de recouvrement des liaisons carbone-carbone, et pour les angles entre ces liaisons.

(1) *La substitution par des atomes de chlore entraîne donc des modifications dans la géométrie moléculaire et la structure électronique qui affectent principalement le cycle des atomes de carbone.*

Nous avons cherché à établir une corrélation entre les longueurs de liaison observées et les populations de recouvrement calculées. La remarque qui précède montre qu'il serait illusoire de considérer les liaisons C=O et C-Cl. Nous nous bornons donc à examiner les liaisons C-C et C=C. La Fig. 3 représente les longueurs observées en fonction des populations de recouvrement pour ces deux types de liaison. Le coefficient de corrélation est de $-0,79$ pour les liaisons C-C et $-0,50$ pour les liaisons C=C.

Les équations des meilleures droites $d=f(p)$ ont été obtenues en minimisant l'expression :

$$\chi_0^2 = \sum_i \sum_j (a^{-1})_{ij} (d_{ci} - d_{oi}) (d_{cj} - d_{oj}),$$

où les sommations sont faites sur toutes les longueurs observées des liaisons C-C et C=C. $(a^{-1})_{ij}$ est l'élément de l'inverse de la matrice des covariances des lon-

Tableau 3. *Dispersion (Δ) des longueurs de liaison observées (d), des angles de valences observés (α) et des populations π de recouvrement calculées (p) par rapport à la moyenne ($\langle \dots \rangle$)*

Liaison	$\langle d \rangle$	Δd	Δp	Angle	$\langle \alpha \rangle$	$\Delta \alpha$
C-C	1,485 Å	0,012 Å	0,017 e	C-C-C	117,3°	0,9°
C=C	1,339	0,007	0,018	C-C=C	121,3	0,7
C=O	1,223	0,004	0,008	C-C=O	121,3	0,5
C-Cl	1,719	0,005	0,002	C=C-Cl	122,4	0,4
				C-C-Cl	116,0	0,3

Tableau 4. *Tests de planéité*

		PBQ	A	B25	B26	B23	D
Plan C	χ_0^2		17,3	0,1	9,5	12,6	6,1
	ν		3	1	3	2	1
	$P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$		<0,01	0,8	0,025	<0,01	0,015
Plan C, O, Cl	χ_0^2	3,6	263	22	103	367	383
	ν	2	6	3	7	4	4
	$P(\chi^2 \geq \chi_0^2)$	0,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tableau 5. *Ecart comparés des atomes de carbone et des hétéro-atomes au meilleur plan déterminé à partir des atomes de carbone ($\times 10^3$ Å)*

Position	A		B25		B26		B23		D	
	C	O	C	O	C	O	C	O	C	O
(1)	10	44	-1	6	-7	21	8	18	11	59
(4)	3	-15			-9	-30				
	C	Cl	C	Cl	C	Cl	C	Cl	C	Cl
(2)	-7	-39	1	-20	5	16	-14	-36	-11	-57
(3)	0	—	-1	—	3	—			11	54
(5)	2	—			12	—				
(6)	-9	—			-2	-38	-1	—		

guez observées, d_{oi} est la longueur observée et d_{ci} la longueur calculée en supposant une relation linéaire (différente pour les deux types de liaisons) avec les populations de recouvrement p . Les équations obtenues sont:

$$d_c = -0,4554p + 1,523 \text{ \AA} \text{ pour les liaisons C-C,}$$

$$d_c = -0,3530p + 1,466 \text{ \AA} \text{ pour les liaisons C=C.}$$

Les droites correspondantes sont représentées sur la Fig. 3. L'écart entre d_o et d_c est toujours inférieur à 2,5

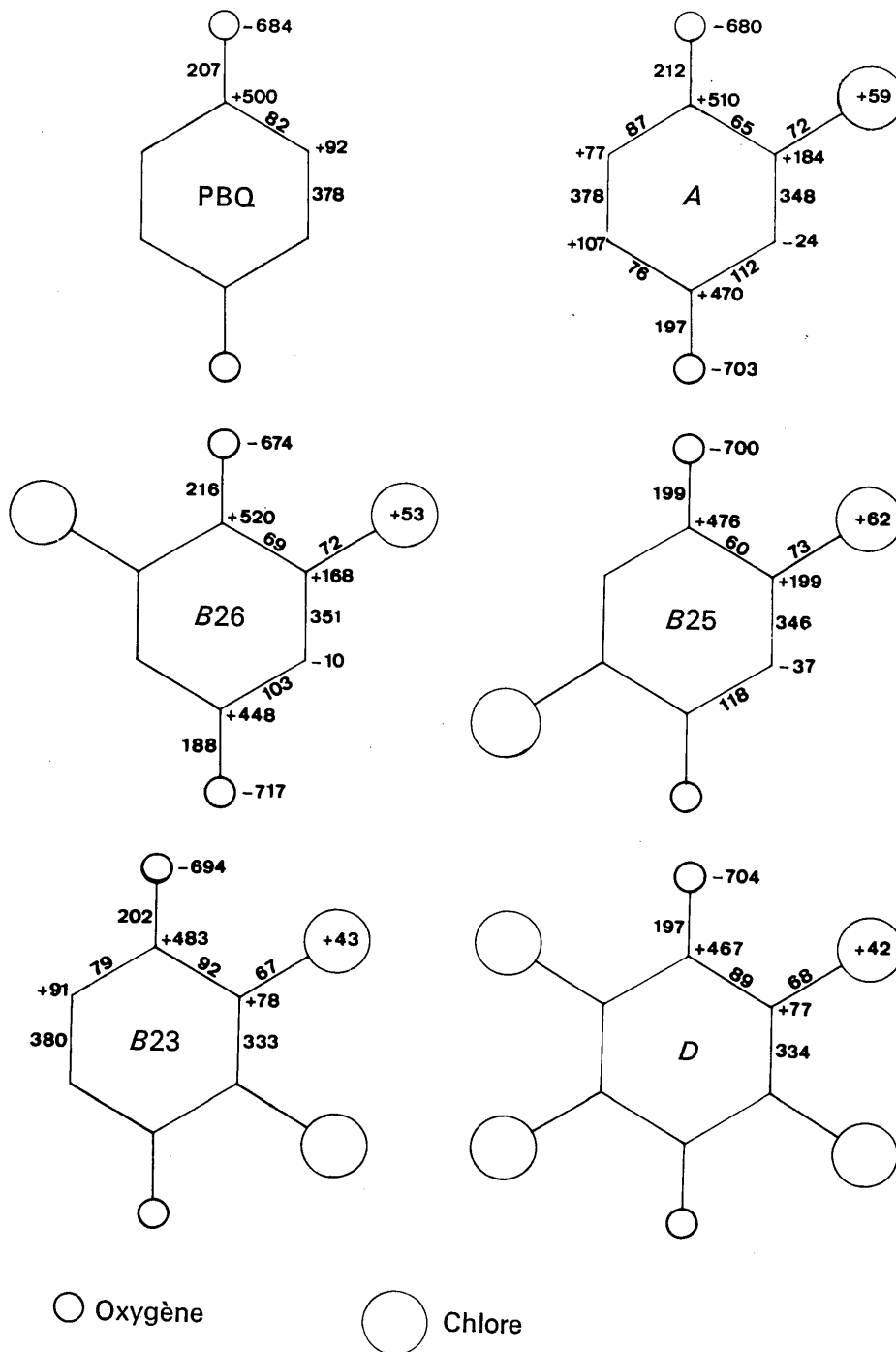


Fig. 2. Charges atomiques π globales et populations électroniques π de recouvrement ($\times 10^3$) dans la benzoquinone-1,4 et ses dérivés chlorés.

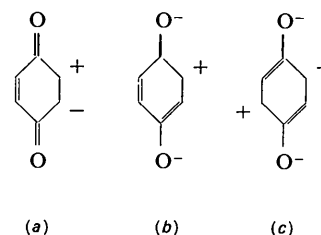
fois l'écart-type estimé de d_o : au seuil de probabilité de 0,01:

(2) *Les longueurs des liaisons carbone-carbone calculées en supposant une relation linéaire avec les populations de recouvrement ne diffèrent jamais significativement des valeurs expérimentales.*

Il résulte des remarques (1) et (2) que les populations électroniques calculées rendent compte pour l'essentiel des variations géométriques observées.

Discussion de la structure électronique

La comparaison des populations électroniques de la benzoquinone-1,4 et de *A* (Fig. 2) montre les modifications de la structure électronique qu'entraîne la substitution par un atome de chlore. En langage de liaison de valence, on peut dire qualitativement que parmi les formes limites entrant en résonance dans la benzoquinone-1,4, les suivantes:



sont favorisées dans la substitution au détriment de leurs symétriques:

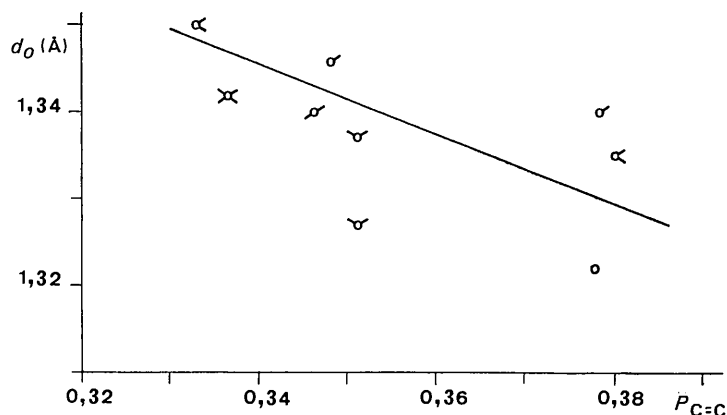
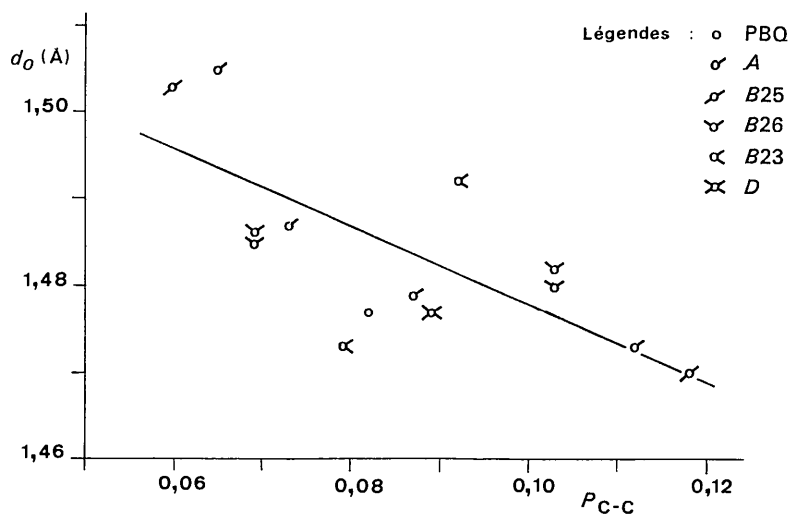
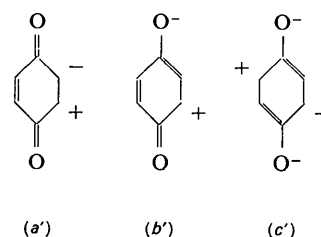
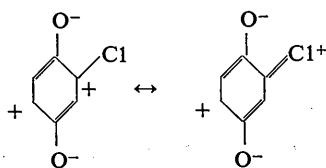
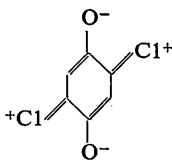


Fig.3. Longueurs observées d_o et populations π de recouvrement calculées des liaisons carbone-carbone simples et doubles

Les formes (a), (b), (c) se caractérisent par une charge positive sur C(2) qui est stabilisée par des équilibres mésomères du type:



Dans B25, cette stabilisation est encore accrue, et les différences par rapport à la benzoquinone augmentées, par résonance avec la forme limite symétrique:



Au contraire, dans B23, la dissymétrie entre les formes (a), (b), (c) et (a'), (b'), (c') n'existe plus, ce qui rapproche ce composé de la benzoquinone non substituée.

On peut caractériser l'engagement du doublet électronique π du chlore dans la formation du nuage π de la molécule, en considérant la charge positive π globale du chlore. La Fig. 2 montre que, suivant ce critère, les dérivés chlorés de la benzoquinone-1,4 se classent par conjugaison décroissante, comme suit: B25, A, B26, B23, D.

Planéité

Nous avons déterminé pour chaque molécule le meilleur plan passant par les atomes de carbone, oxygène et chlore (plan C, O, Cl) et le meilleur plan passant par les six atomes de carbone (plan C). Dans le Tableau 4 sont indiqués les résultats des tests de planéité.

Au seuil de probabilité de 0,01, on constate que le plan de l'ensemble de la molécule est toujours significativement déformé, sauf dans le cas de la benzoquinone non substituée.

Le plan du cycle des atomes de carbone est lui-même significativement déformé dans A et B23. La molécule substituée la plus proche de la planéité est B25, qui, d'après le paragraphe précédent, est également celle où la conjugaison est la plus forte.

Le Tableau 5 compare la distance (D) au plan C de chaque hétéro-atome (oxygène ou chlore) à la distance (d) de l'atome de carbone lié à cet hétéro-atome. On remarque que D et d sont le plus souvent de même signe.

Un calcul de corrélation a donné les valeurs suivantes pour les coefficients des droites de régression (l'ordonnée à l'origine étant supposée nulle) et les coefficients de corrélation r :

- pour les atomes d'oxygène: $d=0,18D$, $D=3,0d$, $r=0,74$;

- pour les atomes de chlore: $d=0,18D$, $D=3,7d$, $r=0,82$.

Malgré les valeurs en général très faibles et individuellement non significatives des déplacements d des atomes de carbone, il existe donc une forte corrélation entre d et D . Les déplacements des hétéro-atomes hors du plan (attribuables, au moins pour l'essentiel, aux interactions stériques entre ces hétéro-atomes) entraînent des déplacements de même sens des atomes de carbone auxquels ils sont liés.

Références

- CHU, S. C., JEFFREY, G. A. & SAKURAI, T. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 661.
 HOFFMANN, R. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 1397.
 MULLIKEN, R. S. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1833.
 TROTTER, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 86.