

ETUDE THEORIQUE DE LA REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES P.QUINONES NON SUBSTITUEES^(†)

Claude LEIBOVICI

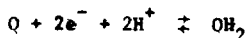
Laboratoire de Chimie Structurale du C.S.U. de PAU
associé au C.N.R.S.
Avenue Philippon - (64) PAU - FRANCE

(Received in Belgium 27 May 1967)

Dans le cadre de l'étude théorique de composés à structure p.quinonique (1,2,3, 4,5,6) selon le formalisme semi-empirique de PARISER-PARR-POPLE (7,8), les informations obtenues peuvent être comparées aux résultats polarographiques obtenus par PEOVER (9) en milieu aprotique.

I - ASPECT THEORIQUE DU PROBLEME

Pour un système quinone (Q) - hydroquinone (QH₂), le potentiel d'oxydo-réduction est directement relié aux fonctions thermodynamiques associées à l'équilibre réversible



et l'on admet généralement que la réduction d'une quinone (ou l'oxydation d'une hydroquinone) s'effectue en fait selon le double processus réversible



En supposant que les potentiels d'oxydo-réduction sont essentiellement liés aux variations de l'énergie de délocalisation des électrons π lors du passage de la forme oxydée à la forme réduite, de nombreux auteurs ont pu rendre compte de façon très satisfaisante des données expérimentales en solution aqueuse (pour les détails et la bibliographie relatifs à ce problème, voir en particulier (10,11)).

Toutefois, si cette réaction s'effectue en milieu aprotique, il est alors possible, selon PEOVER (9), d'atteindre successivement les potentiels associés aux équilibres



Dans ces conditions, il est alors nécessaire de comparer aux résultats expérimentaux correspondants non plus les variations de l'énergie de délocalisation entre les formes Q et QH₂, mais les différences, aux facteurs de solvatation près, d'énergie π entre les ions Q⁻ ou Q⁻⁻ et la molécule neutre Q.

Si l'on convient de numéroter de 1 à n les orbitales moléculaires ϕ_k doublement occupées dans l'état fondamental de la molécule Q et de (n+1) à 2n les orbitales vacantes correspondantes, l'énergie électronique π de Q est celle qui est associée à la configuration spin-espace

† Ce travail fait partie de la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques (enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique sous la référence A.O. 1456) que présentera l'auteur à la Faculté des Sciences de BORDEAUX en Octobre 1967.

$$Q \equiv (\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_n \bar{\phi}_n)$$

Pour les ions négatifs Q^- et Q^{--} , nous avons systématiquement vérifié que l'état électronique de plus basse énergie correspond à la localisation des électrons supplémentaires sur la plus basse orbitale virtuelle ϕ_{n+1} ; ainsi, les énergies π associées à ces formes sont celles des configurations

$$Q^- \equiv \begin{array}{c} (\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_n \bar{\phi}_n \phi_{n+1}) \\ \text{ou} \\ (\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_n \bar{\phi}_n \bar{\phi}_{n+1}) \end{array}$$

$$Q^{--} \equiv (\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_n \bar{\phi}_n \phi_{n+1} \bar{\phi}_{n+1})$$

L'application formelle des règles de SLATER (12) au calcul des énergies associées à ces configurations donne, avec les notations couramment utilisées (13)

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_0 = E(Q) = 2 \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon_i^c + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=n} (2 J_{ij} - K_{ij}) \\ E_1 = E(Q^-) = E_0 + \epsilon_{n+1}^c + \sum_{m=1}^{m=n} (2 J_{m,n+1} - K_{m,n+1}) \\ E_2 = E(Q^{--}) = E_0 + 2\epsilon_{n+1}^c + J_{n+1,n+1} + 2 \sum_{m=1}^{m=n} (2 J_{m,n+1} - K_{m,n+1}) \end{array} \right.$$

avec (13)

$$\epsilon_i^c = \langle \phi_i | h^{\text{coeur}} | \phi_i \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) | r_{\mu\nu}^{-1} | \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) \rangle \quad K_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) | r_{\mu\nu}^{-1} | \phi_j(\mu) \phi_i(\nu) \rangle$$

Par ailleurs, dans le cadre général de la méthode du champ autocohérent, la définition même de l'opérateur F (12) conduit à

$$\epsilon_k = \langle \phi_k | F | \phi_k \rangle = \epsilon_k^c + \sum_{j=1}^{j=n} (2 J_{jk} - K_{jk})$$

soit dans le cas présent

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_{n+1}^c + \sum_{m=1}^{m=n} (2 J_{m,n+1} - K_{m,n+1})$$

On aboutit donc, à partir du système (I), aux formules

$$\boxed{\begin{array}{l} E_1 - E_0 = \epsilon_{n+1} \\ E_2 - E_0 = 2\epsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1} \end{array}}$$

la première de ces deux expressions correspondant bien à la généralisation du théorème de KOOPMANS (14,15).

II - APPLICATION AU CAS DE P.QUINONES NON SUBSTITUEES

Dans une étude polarographique, en milieu aprotique, du comportement redox de quelques systèmes ortho et para quinoniques, PEOVER (9) a, entre autres, déterminé les potentiels P_1 et P_2 correspondant aux réactions



Dans le cas des systèmes p.quinoniques, il a particulièrement examiné l'influence des substituants sur ces potentiels polarographiques, pour une vingtaine de composés.

Malgré l'existence de ces nombreux résultats expérimentaux, nous nous limiterons à l'étude des dérivés non substitués pour les raisons suivantes :

- lors du calcul théorique des spectres électroniques (1,2,3,4,5,6), l'intérêt de l'examen des dérivés substitués nous a d'autant moins échappé que l'étude spectroscopique correspondante était en cours au laboratoire. Cependant, il reste extrêmement difficile d'introduire explicitement, dans le cadre des méthodes semi-empiriques, la présence des substituants, par suite des problèmes théoriques posés par l'hyperconjugaison (méthyle), par l'éventuelle mise en jeu d'orbitales d (halogènes), ou tout simplement par des problèmes de géométrie locale (sulfonates).

- si l'on peut envisager de tenir compte de l'effet des substituants par une perturbation moyenne apportée à l'atome substitué, il est difficile de prévoir les effets de cette perturbation sur les énergies ϵ_k et les intégrales de COULOMB J_{jk} . En outre, ce modèle nécessite l'introduction de paramètres empiriques supplémentaires traduisant les faits expérimentaux et dont les valeurs numériques ne seraient pas nécessairement transférables de l'étude d'une propriété à une autre.

1°) Réaction $Q + e^- \rightleftharpoons Q^-$

Dans le tableau I suivant, nous avons reproduit, pour chacune des quatre p.quinones polycycliques "linéaires" étudiées, d'une part l'énergie ϵ_{n+1} associée à la plus basse orbitale vacante, d'autre part la valeur du potentiel P_1 mesuré par PEOVER (9) dans l'acétonitrile et le diméthylformamide (DMF).

TABLEAU I

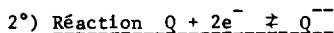
Composé	ϵ_{n+1} eV	P_1 en Volt	
		Solvant: CH_3CN	Solvant:DMF
benzoquinone 1-4	-3,69627	-0,51	-0,54
naphtoquinone 1-4	-3,41057	-0,71	-0,72
anthraquinone 9-10	-3,18247	-0,94	-0,98
anthraquinone 1-4	-3,25331	-0,75	-

L'examen de l'ensemble de ces résultats tant théoriques qu'expérimentaux permet la mise en évidence de corrélations linéaires (à moins de 0,06 Volt près)

$$P_1 = -3,20 - 0,73 \epsilon_{n+1} \quad (\text{dans l'acétonitrile})$$

$$P_1 = -3,65 - 0,85 \epsilon_{n+1} \quad (\text{dans le DMF})$$

Ayant par ailleurs vérifié qu'il n'existait aucune corrélation entre les valeurs de P_1 et les énergies associées aux orbitales virtuelles d'ordre supérieur à $(n+1)$, l'existence de ces relations confirme la localisation de l'électron supplémentaire sur l'orbitale ϕ_{n+1} .



Le tableau II ci-après permet de comparer les résultats expérimentaux de PEOVER (9) aux quantités $(2\varepsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1})$ calculées pour chacune des quatre p.quinones.

TABLEAU II

Composé	$2\varepsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1}$ eV	P_2 en Volt	
		Solvant: CH_3CN	Solvant: DMF
benzoquinone 1-4	-1,18666	-1,14	-1,23
naphtoquinone 1-4	-1,08962	-1,25	-1,63
anthraquinone 9-10	-1,06299	-1,45	-1,74
anthraquinone 1-4	-0,95507	-1,25	-

Les résultats expérimentaux relatifs aux solutions dans le DMF laissent apparaître la relation

$$P_2 = -6,12 - 4,123 (2\varepsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1})$$

qui, pour l'anthraquinone 1-4, situerait aux environs de 2,2 Volt la valeur du deuxième potentiel polarographique.

Par contre, pour les solutions dans l'acétonitrile des mêmes quinones, les points représentatifs sont dispersés et la droite de régression

$$P_2 = -1,85 - 0,54 (2\varepsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1})$$

qu'on peut déterminer, de pente très différente de la précédente, ne permet pas de traduire les données expérimentales.

La forte influence de la nature du milieu sur les valeurs de P_2 , phénomène non constaté pour P_1 et que PEOVER n'analyse pas, nous a laissé supposer qu'il s'agissait peut-être là de deux mécanismes réactionnels différents. Cependant, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les valeurs de P_2 (mesuré dans l'acétonitrile) et la différence d'énergie entre l'état Q et l'un quelconque des états électroniques singulet ou triplet dans lequel les deux électrons supplémentaires seraient placés sur deux orbitales moléculaires différentes.

Il est toutefois curieux de constater qu'entre ces valeurs de P_2 et la différence d'énergie $(\varepsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1})$ des ions mono et dinégatifs, il existe une relation linéaire (à moins de 0,03 Volt près)

$$P_2 = -3,10 + 0,79 (\varepsilon_{n+1} + J_{n+1,n+1})$$

L'existence de cette relation permet peut-être de penser que, dans le cas des solutions dans l'acétonitrile, c'est le second des deux stades successifs $Q + e^- \rightleftharpoons Q^-$ et $Q^- + e^- \rightleftharpoons Q^{--}$ qui détermine les conditions de la réduction totale.

L'auteur tient à exprimer toute sa gratitude à M. le Professeur DESCHAMPS dont les conseils et l'aide constante ont permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. LEIBOVICI et J. DESCHAMPS - C. R. Acad. Sci. 261, 5487 (1965)
- (2) C. LEIBOVICI et J. DESCHAMPS - Theoret. Chim. Acta 4, 321 (1966)
- (3) C. LEIBOVICI et J. DESCHAMPS - C. R. Acad. Sci. 264, C, 70 (1967)
- (4) C. LEIBOVICI et J. DESCHAMPS - Theoret. Chim. Acta 7, 157 (1967)
- (5) C. LEIBOVICI, F. DUPUY et J. DESCHAMPS - C. R. Acad. Sci. 264, B, 299 (1967)
- (6) F. DUPUY, C. LEIBOVICI et M. SEBTI - C. R. Acad. Sci. 262, B, 1321 (1966)
- (7) R. PARISER et R. G. PARR - J. Chem. Phys. 21, 466 et 767 (1953)
- (8) J. A. POPLÉ - Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953)
- (9) M. E. PEOVER - J. Chem. Soc. 4540 (1962)
- (10) J. DESCHAMPS - Thèses - Bordeaux (1956)
- (11) R. LE BIHAN - Thèse de 3ème Cycle - Paris (1964)
- (12) R. G. PARR - "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure"
W. A. Benjamin Edts (1963) - New York
- (13) R. DAUDEL, R. LEFEBVRE et C. MOSER - "Quantum Chemistry" Interscience Publishers (1959)
- New York -
- (14) T. KOOPMANS - Physica 1, 104 (1933)
- (15) G. G. HALL et J. LENNARD-JONES - Proc. Roy. Soc. A 202, 155 (1950)