

ETUDE DE LA NAPHTACENE QUINONE-1,4 PAR LA METHODE DE HUCKEL
ET COMPARAISON AVEC LES PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

Armand COHEN (*) et Jean DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale, Collège Scientifique Universitaire de PAU - FRANCE
Département de Chimie, Faculté des Sciences de RABAT - MAROC

(Received in France 11 July 1968; received in UK for publication 22 July 1968)

L'étude des p.quinones polynucléaires à chaîne linéaire de noyaux aromatiques par la méthode de HUCKEL (1) a permis de montrer que ces composés possèdent, soit un demi noyau quinonique accolé à un reste aromatique (quinones "vraies"), soit deux groupements carbonyles, compris entre deux systèmes aromatiques (quinones "mésos").

Nous avons voulu voir si les conclusions de cette étude pouvaient être étendues au cas de la naphtacène quinone-1,4 encore inconnue, et permettre de prévoir le comportement de ce composé.

A cette fin nous avons étudié cette molécule, dans le cadre de la méthode de HUCKEL en déterminant les indices "statiques" et "dynamiques".

Parallèlement, nous avons effectué la synthèse de la naphtacène quinone-1,4, de quelques uns de ses dérivés, et examiné son comportement vis à vis de l'addition d'une molécule de chlore.

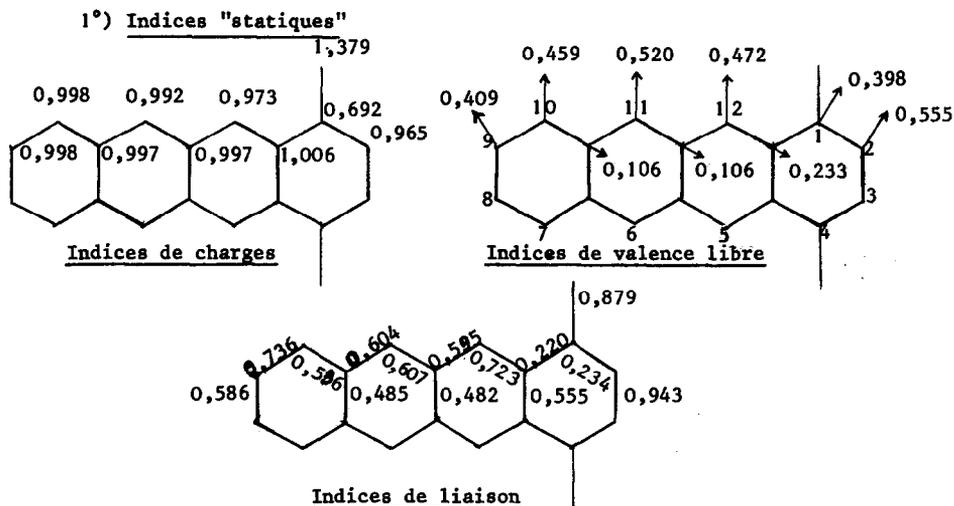
I - ETUDE THEORIQUE

Les diagrammes moléculaires de la naphtacène quinone-1,4 ont été calculés dans le formalisme classique de HUCKEL avec les paramètres suivants précédemment utilisés pour les homologues inférieurs (1).

$$\text{paramètre de coulomb} \begin{cases} \text{carbone} : \alpha_c \\ \text{oxygène} : \alpha_o = \alpha_c + 1,2 \beta_{cc} \end{cases}$$

$$\text{paramètre d'échange} \begin{cases} \text{carbone-carbone} : \beta_{cc} \\ \text{carbone-carbone adjacent au carbonyle} : 0,6 \beta_{cc} \\ \text{carbonyle} : \beta_{c-o} = 1,6 \beta_{cc} \end{cases}$$

(*) Cet article fait partie de la Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques de A. COHEN dont la soutenance est prévue en Septembre 1968 (numéro d'enregistrement du C.N.R.S. A.O.2616)



L'examen de ces diagrammes montre que la naphthacène quinone-1,4, tout comme les quinones "vraies" inférieures (naphtoquinone-1,4, anthraquinone-1,4), possède un système p.quinonique localisé accolé à un reste aromatique.

On trouve en effet deux groupements carbonyles séparés par une double liaison dont les indices de structure sont pratiquement identiques à ceux des autres quinones "vraies"⁽¹⁾ et les trois noyaux aromatiques accolés reproduisent presque intégralement le diagramme de l'anthracène ⁽²⁾.

On peut donc ainsi penser que la double liaison du noyau quinonique d'une part, et les sommets "mésanthracéniques" (6 et 11) d'autre part sont susceptibles de se prêter à l'addition d'une molécule de chlore ou de brome. Le problème se pose alors de prévoir lequel des deux sites sera favorisé, ou si une fixation simultanée est possible.

Or les indices "statiques" obtenus montrent que, aussi bien pour la charge nette positive que pour l'indice de valence libre, les sommets 2 et 3 sont favorisés par rapport aux sommets 6 et 11. On peut donc penser que la fixation s'effectuera sur la double liaison par une attaque initiale de type nucléophile, comme pour les quinones "vraies" inférieures ⁽¹⁾.

2°) Indices "dynamiques"

Nous avons calculé les énergies de polarisation des sommets 2 et 11 pour une attaque électrophile, radicalaire ou nucléophile, par la méthode de localisation de WHELAND. On admet en effet que ces énergies de polarisation représentent en première approximation la part de l'énergie d'activation liée aux perturbations du système π provoqués par l'attaque considérée ; elles permettent donc de comparer les réactivités des divers atomes.

Nous avons de même calculé les énergies de polarisation de l'ensemble des deux atomes impliqués dans chaque addition (double liaison 2,3 ou sommets "mésos" 6,11).

	Polarisation de l'atome N° 11 (Energie de polarisation en unités β)	Polarisation de l'atome 2 (Energie de polarisation en unités β)
Attaque électrophile	2,028	2,183
Attaque radicalaire	2,010	2,045
Attaque nucléophile	1,993	1,906

(Tableau I)

Les résultats obtenus confirment les prévisions déduites des indices "statiques". On peut voir en effet que pour les deux sites l'attaque nucléophile est favorisée, et qu'elle l'est davantage pour le sommet de la double liaison du noyau quinonique. En outre, l'énergie de polarisation de cette dernière est nettement plus faible que celle des sommets "mésos".

En résumé, cette brève étude théorique conduit donc à penser que la fixation de chlore et de brome aura lieu sur la double liaison quinonique, avec attaque initiale nucléophile.

Polarisation de la double liaison 2,3 (Energie de polarisation en unités β)	Polarisation des sommets 6 et 11 (Energie de polarisation en unités β)
2,288	3,280

(Tableau II)

II - PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX : Action du chlore sur la naphthacène quinone-1,4 (1)

Le chlore s'additionne assez aisément sur la double liaison de la naphthoquinone-1,4 et de l'antraquinone-1,4. Le composé d'addition, assez instable, peut être caractérisé par la présence d'une bande intense d'absorption infrarouge $\nu_{C=O}$ de fréquence avoisinant 1710 cm^{-1} , au lieu de 1674 cm^{-1} dans les quinones de départ. Il est facilement transformé, par élimination de HCl, en une monochloroquinone "vraie" (1).

Le chlore réagit, en proportions stoechiométriques pour une monoaddition sur une suspension de naphthacène quinone -1,4 dans l'acide acétique glacial, pour donner un produit jaune orange (décomp. vers 200°) difficile à purifier. La bande $\nu_{C=O}$ de la quinone de départ (1672 cm^{-1}) est remplacée par une nouvelle bande située à 1721 cm^{-1} . Il semble donc qu'on ait obtenu la dihydro-2,3 dichloro-2,3 naphthacène quinone-1,4.

Cette hypothèse est confirmée par l'obtention, dans des conditions analogues à celles appliquées aux homologues inférieurs (1), d'un produit qui après chromatographie sur colonne est identique à la chloro-2 naphthacènequinone-1,4 obtenue par synthèse directe (mêmes points de fusion et spectres).

(1) La préparation de ce composé et de quelques dérivés substitués est indiquée en appendice.

En conclusion, les premiers résultats expérimentaux confirment les prévisions tirées de l'examen des indices "statiques" et "dynamiques" calculés par la méthode HUCKEL : la fixation de chlore s'effectue pour la naphtacène quinone-1,4 au niveau de la double liaison quinonique, alors qu'on pouvait à priori se demander si les sommets "mésos" de l'ensemble anthracénique accolé au noyau quinonique ne prendraient pas part à la réaction.

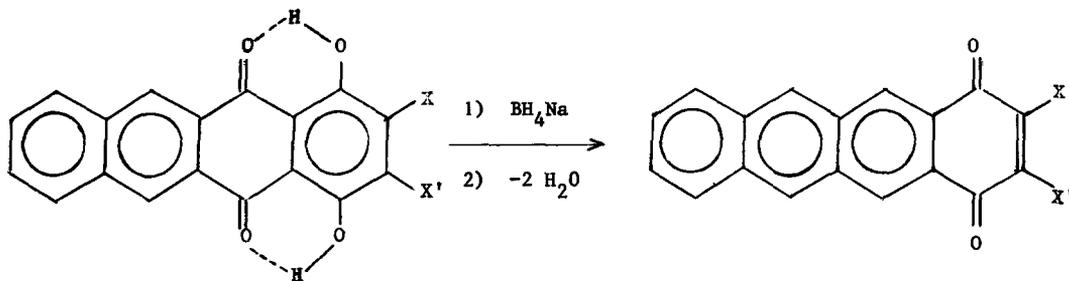
APPENDICE

Préparation de quelques quinones "vraies" de la série du naphtacène.

La naphtacène quinone-1,4 ainsi que quatre de ses dérivés ont été synthétisés (3).

La méthode utilisée est une extension de celle d'ETIENNE et LEPAGE (4) ayant permis déjà d'obtenir des anthraquinones-1,4 (1).

Cette méthode consiste à réduire une p.dihydroxy p.quinone polynucléaire au moyen d'un borohydrure alcalin et à déshydrater le diquinol "mésos" ainsi obtenu. Nous avons synthétisé les quinones suivantes selon le schéma de réaction :



- | | | | |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|---------|
| (I) X = H | X' = H | (III) X = Cl | X' = H |
| (II) X = CH ₃ | X' = H | (IV) X = Cl | X' = Cl |
| | (V) X = CH ₃ | X' = CH ₃ | |

Les analyses et les points de fusion de ces substances sont consignés dans le Tableau III

Point de fusion par projection		(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
		281-282°	289-290°	277-278°	312-313°	320-321°
C	Calculé	83,72	83,82	73,84	66,05	84
	Trouvé	82,62	83,97	73,25	66,82	82,3
H	Calculé	3,87	4,41	3,07	2,45	4,8
	Trouvé	3,87	4,36	3,20	2,72	5,1
O	Calculé	12,4	11,76	10,94	9,79	
	Trouvé	12,35	11,50	10,77	(*)	
Cl	Calculé			12,13	21,7	
	Trouvé			12,35	20,9	

(*) Non déterminé

(Tableau III)

Le composé (III) nous a permis d'identifier le produit final après élimination de HCl de la réaction du chlore sur la naphtacène quinone-1,4.

L'un de nous (A.C.) tient à remercier M. METRAS, Maître de Conférences et M. LEIBOVICI, Docteur ès Sciences pour leur aide matérielle et amicale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. DESCHAMPS - Thèses 1956 Bordeaux
- (2) B. PULLMAN et Mme A. PULLMAN - Les théories électroniques de la Chimie Organique.
Masson, Paris, 1952
- (3) J. DESCHAMPS, A. COHEN et J. L. ABOUD - Communication Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) p.2694
- (4) A. ETIENNE, Y. LEPAGE C.R. (1955) 240 p.1233