

ETUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE LA TROPONE PAR LA MÉTHODE LCAO AMÉLIORÉE

ANDRÉ JULG et M. BONNET

Laboratoire de Chimie Théorique. Faculté des Sciences, Marseille

(Received 29 April 1964; in revised form 18 June 1964)

Abstract—La méthode LCAO améliorée est appliquée à l'étude de la structure électronique de la tropone. Le spectre d'absorption calculé est en parfait accord avec l'expérience. En particulier on retrouve bien le fait que la première bande (3.3 – 5.0 eV) est due à la superposition de deux bandes de polarisations orthogonales. La première transition $N \rightarrow A$ doit se situer également dans ce domaine.

DANS un article publié récemment,¹ Weltin *et al.* ont montré expérimentalement que contrairement au résultat théorique obtenu par Hosoya *et al.*,² la première bande d'absorption de la tropone qui s'étend entre 375 et 250 $m\mu$ soit 3.3 et 5.0 eV, n'était pas due à une seule transition $N \rightarrow V$ mais résultait en réalité de la superposition de deux bandes de polarisations orthogonales. Ces mêmes auteurs ont d'ailleurs retrouvé théoriquement ce fait en faisant appel à un traitement théorique semi-empirique du type Parr-Pariser-Pople. Nous nous proposons dans cet article d'étudier le problème au moyen de la théorie LCAO améliorée.³

Détermination des caractéristiques électroniques de la molécule

En l'absence de données expérimentales sur la géométrie de la tropone, par analogie d'une part avec les résultats obtenus pour l'heptafulvène⁴ et d'autre part pour l'acroléine⁵ et la parabenzoquinone⁶ précédemment étudiés, nous avons attribué aux liaisons "doubles" C–C une longueur de 1.35 Å, aux liaisons "simples": 1.47 Å et à la liaison C=O: 1.23 Å. La molécule est plane et possède un axe de symétrie. Tous les atomes sont hybridés en sp_2 . De plus nous avons supposé que l'hybridation de l'atome d'oxygène est symétrique⁶. Les atomes sont numérotés dans l'ordre à partir de celui d'oxygène.

Pour orbitales π de base, nous avons utilisé des orbitales hydrogénéoïdes de Slater. En vue d'obtenir la cohérence entre les charges effectives Z de ces orbitales et les charges électroniques π obtenues en fin de calcul, nous avons par analogie avec les résultats obtenus pour les dérivés carbonylés étudiés précédemment^{5,6} adopté les charges effectives:

$$Z_1 = 4.48 \quad \text{et} \quad Z_2 = 3.32.$$

Pour les autres atomes de carbone, nous fondant sur la petitesse des charges nettes

¹ E. Weltin, E. Heilbronner u. H. Labhart, *Helv. chim. Acta* **46**, 2041 (1963).

² H. Hosoya, J. Tanaka a. S. Nagakura, *Tetrahedron* **18**, 859 (1962).

³ A. Julg, *J. Chim. Phys.* **57**, 19 (1960).

⁴ A. Julg, *J. Chim. Phys.* **59**, 759 (1962).

⁵ M. Bonnet et M. Cocordano, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1705 (1962).

⁶ A. Julg, J. C. Béry et M. Bonnet, *Tetrahedron* **20**, 2237 (1964).

obtenues pour l'heptafulvène,⁴ nous avons adopté le même Z:3-25. Nous reviendrons plus loin sur ce choix.

Aucun déplacement des électrons le long des liaisons σ , ni aucune déformation des orbitales n'ont été introduits. Les éléments de matrice I_{oc} et I_{co} n'étant pas égaux comme le veut la théorie, nous avons pris pour leur valeur commune la moyenne de ces deux nombres.

Les fonctions d'onde moléculaires construites sur les orbitales atomiques χ_1 orthogonalisées et les énergies associées sont:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0.6133\chi_1 + 0.6296\chi_2 + 0.2772(\chi_3 + \chi_8) + 0.1697(\chi_4 + \chi_7) + 0.0898(\chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_2 &= -0.3424\chi_1 - 0.1661\chi_2 + 0.1788(\chi_3 + \chi_8) + 0.3630(\chi_4 + \chi_7) + 0.5137(\chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_3 &= 0.4676(\chi_3 - \chi_8) + 0.5059(\chi_4 - \chi_7) + 0.1594(\chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_4 &= -0.4139\chi_1 + 0.0368\chi_2 + 0.4232(\chi_3 + \chi_8) + 0.2173(\chi_4 + \chi_7) - 0.4329(\chi_5 + \chi_6) \\ \varphi_5 &= -0.4665(\chi_3 - \chi_8) + 0.2911(\chi_4 - \chi_7) + 0.4446(\chi_5 - \chi_6) \\ \varphi_6 &= -0.4681\chi_1 + 0.4972\chi_2 + 0.1700(\chi_3 + \chi_8) - 0.4516(\chi_4 + \chi_7) + 0.1844(\chi_5 + \chi_6) \\ &\dots\dots\dots \\ e_1 &= -16.453 \text{ eV} & e_2 &= -15.000 \text{ eV} & e_3 &= -14.209 \text{ eV} \\ e_4 &= -12.503 \text{ eV} & e_5 &= -3.564 \text{ eV} & e_6 &= -3.087 \text{ eV} \dots \end{aligned}$$

Charges électroniques π et charges effectives Z correspondantes:

$$\begin{aligned} q_1 &= 1.335 & q_2 &= 0.841 & q_3 &= q_8 = 1.017 & q_4 &= q_7 = 0.925 & q_5 &= q_6 = 0.970 \\ Z_1 &= 4.43 & Z_2 &= 3.31 & Z_3 &= Z_8 = 3.24 & Z_4 &= Z_7 = 3.28 & Z_5 &= Z_6 = 3.26 \end{aligned}$$

Le moment dipolaire compte tenu du moment d'hybridation de l'atome d'oxygène vaut 5.6 D.

Indices de liaison et distances interatomiques correspondantes⁷ $l_{12} = 0.856$ (1.24 Å); $l_{23} = l_{28} = 0.321$ (1.45 Å); $l_{34} = l_{78} = 0.881$ (1.35 Å); $l_{45} = l_{67} = 0.377$ (1.45 Å); $l_{56} = 0.868$ (1.35 Å).

Energies de transition

(1) *Transitions N \rightarrow V (ou $\pi \rightarrow \pi^*$).* La première transition N \rightarrow V est produite par le passage d'un électron du niveau 4 sur le niveau 5. Elle met en jeu une énergie de 4.0 eV. Elle est de symétrie B_2 , c'est-à-dire de polarisation perpendiculaire à l'axe de la molécule. Sa force oscillatrice moyenne vaut 0.3 cgs. Elle est donc faible.

La seconde transition (4 \rightarrow 6) se situe à 5.3 eV. Elle est de symétrie A_1 , sa polarisation est longitudinale. Sa force oscillatrice 1.2 cgs montre que l'absorption est intense.

La troisième transition (3 \rightarrow 5) se place légèrement au-dessus à 5.9 eV. Elle est aussi de symétrie A_1 , sa force oscillatrice vaut 0.5 cgs.

(2) *Transitions N \rightarrow A (ou $n \rightarrow \pi^*$).* Les deux premières transitions N \rightarrow A se situent respectivement à 4.4 et 6.0 eV.

⁷ A. Julg, *Tetrahedron* **19**, suppl 2, 25 (1963).

DISCUSSION

Tout d'abord nous remarquons que les charges effectives Z déduites des charges électroniques calculées sont en bon accord avec les charges effectives Z postulées, confirmant ainsi la forte individualité du groupement carbonyle. Il en est de même pour la géométrie.

Le moment dipolaire obtenu (5.6 D) est nettement supérieur à la valeur expérimentale: 4.3 D.⁸ Cela est dû à l'extrême sensibilité de la valeur du moment π aux charges électroniques, étant donnée la grande dimension de la molécule. Pour obtenir un résultat plus valable, il faudrait améliorer la cohérence entre les charges effectives Z postulées et celles déduites des calculs. Etant donné qu'au cours des itérations successives nécessaires, les charges π oscillent avec une amplitude décroissante autour de la valeur limite,⁹ nous pouvons avec une bonne approximation utiliser pour calculer le moment dipolaire la demi-somme entre les charges π correspondant aux Z postulés et les charges π calculées. Dans ces conditions, le moment calculé vaut 4.3 Debye.

Le problème des transitions électroniques est plus complexe.

Notre résultat paraît à première vue en accord avec le spectre d'absorption de la tropone. En effet nous obtenons une bande d'intensité moyenne à 4.0 eV soit 307 $m\mu$ et une bande d'intensité forte à 5.3 eV soit 232 $m\mu$ alors qu'expérimentalement le maximum de la bande d'intensité se situe à 294 $m\mu$ (4.2 eV) et celui de la bande intense à 223 $m\mu$ (5.55 eV). Par conséquent nous retrouvons la conclusion de Hosoya *et al.* qui attribuent la première bande à une transition unique de symétrie B, -résultat qui est infirmé par l'expérience.

Mais on remarquera que les deux transitions suivantes 4 \rightarrow 6 et 3 \rightarrow 5 mettent en jeu des énergies voisines: 5.3 et 5.9 eV. Comme l'ont montré plusieurs travaux effectués au Laboratoire,¹⁰⁻¹² à côté de ces transitions voisines doivent apparaître dans le spectre des transitions provenant de niveaux vibrationnels confondus de deux états excités correspondants qui, dégénérés, se décomposent en deux. L'intervalle entre les divers niveaux vibrationnels étant faible, on peut en première approximation déterminer les niveaux provenant de cette dégénérescence partielle en utilisant le terme d'interaction entre les deux états électroniques excités mis en cause. Ce terme vaut -1.3 eV. Par conséquent, on doit observer une bande à 4.3 eV et une à 6.9 eV. Le calcul des moments de transition montre que la bande à 4.3 eV est intense.

Toutefois étant donné que la dégénérescence n'est que partielle, une petite fraction de molécules donneront cette transition, ce qui réduira fortement son intensité.

On voit donc dans ces conditions que notre calcul est en accord avec l'expérience: la première bande d'absorption comprise entre 3.3 et 5.0 eV est bien due à la superposition de deux transitions N \rightarrow V de polarisations orthogonales. Notre calcul utilisant l'interaction entre deux niveaux voisins se rapproche d'une certaine façon du procédé utilisé par Weltin *et al.* qui font de l'interaction de configuration, ce qui explique la similitude des conclusions. Mais nous noterons que la première transition N \rightarrow A se situe aussi dans ce même domaine si bien qu'en fait la première bande

⁸ Y. Kurika, S. Seto, T. Nozoe a. M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Japan* **26**, 272 (1953).

⁹ A. Julg et Ph. François, *C.R. Acad. Sci., Paris* **258**, 2067 (1964).

¹⁰ A. Julg, R. Mourre et Ph. François, *J. Chim. Phys.* **59**, 363 (1962).

¹¹ A. Julg et M. Bonnet, *Theor. Chim. Acta* **1**, 6 (1962).

¹² L. Pujol et A. Julg, *Theor. Chim. Acta* **2**, 125 (1964).

proviendrait de trois transitions. Cependant la transition $N \rightarrow A$ étant faible, celle-ci est très difficile à observer expérimentalement.

D'autre part, la bande intense observée expérimentalement à 5.55 eV apparaît comme simple. Elle correspond à la transition pure que notre calcul situe à 5.3 eV, sans dégénérescence. Ce qui est en contradiction avec le résultat théorique de Weltin *et al.*, mais en accord avec l'expérience de ces mêmes auteurs qui ne sont pas arrivés à décomposer cette bande en deux composantes de polarisations orthogonales.

Enfin l'examen du spectre de la tropone¹ montre qu'immédiatement après la bande intense à 5.55 eV se situe une bande également intense. Elle doit correspondre à la seconde transition A pure prévue à 5.9 eV. La seconde transition $N \rightarrow A$ se situant dans ce domaine ne peut certainement pas être observée.

On notera que le léger défaut de cohérence entre les Z postulés et les charges π trouvées qui avait une incidence très forte sur la valeur du moment dipolaire ne joue pratiquement pas pour les énergies de transition. En effet, il est facile de voir, utilisant le procédé décrit dans la référence⁹ qui ne modifie que les termes monocentriques, que les modifications des énergies de transition sont de l'ordre de 0.01 eV seulement.

Nous remercions très vivement le professeur E. Heilbronner qui nous a suggéré cette étude. Nous le remercions également pour les discussions que nous avons eues avec lui sur ce sujet.