

Etude théorique de dérivés substitués du benzène

II. Les dialcoxybenzènes symétriques $\varphi(\text{OR})_2$

CLAUDE LEIBOVICI

Laboratoires de Chimie Physique – SNPA – CRP – Avenue Micouleau F-64 Pau

Reçu le 18 Juin 1968

Theoretical Study of Substituted Benzenes

II. Symmetrical Dialkoxybenzenes

In the conditions we gave in the first paper, the semi empirical Pariser-Parr-Pople's method has been applied for the electronic study of symmetrical dialkoxybenzenes. These calculations show the effect of the substituents position on ionization potentials, spectroscopic shifts on benzene absorption bands and corresponding intensities. This work indicates that the excitation to the first and second singlet induces an electronic transfer from the heteroatom in the case of ortho and para derivatives; for meta compounds, the same phenomenon occurs for the four first singlets. At last, the reactivity of substituable positions is discussed.

Dans les conditions explicitées lors du premier article de cette série, la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople est appliquée à l'étude électronique des dialcoxybenzènes symétriques. Le calcul met en évidence l'influence de la position relative des substituants sur les potentiels d'ionisation, le déplacement des bandes électroniques du benzène et les intensités des bandes d'absorption. Pour les dérivés ortho et para, ce travail met en évidence l'existence d'un transfert électronique lors de l'excitation jusqu'aux deux premiers singulets excités, alors qu'un phénomène analogue se produit pour les quatre premiers singulets des composés méta. Enfin la réactivité chimique des positions substituables de ces molécules est discutée.

Die im Teil I erfolgte Untersuchung der Monoalkoxybenzole wurde auf die entsprechenden Dialkoxyverbindungen ausgedehnt, wobei sich zeigt, wie Ionisierungspotentiale, Absorptions- und Intensitätsverschiebungen von der gegenseitigen Lage der Substituenten abhängen. Die ersten zwei Singulettübergänge zeigen im Fall der ortho- und para-Verbindungen Ladungsübergang; im Fall der meta-Verbindungen sind es die ersten vier.

Dans le premier article de cette série, nous avons analysé d'un point de vue essentiellement théorique l'influence de la nature du groupement alcoxylé sur les

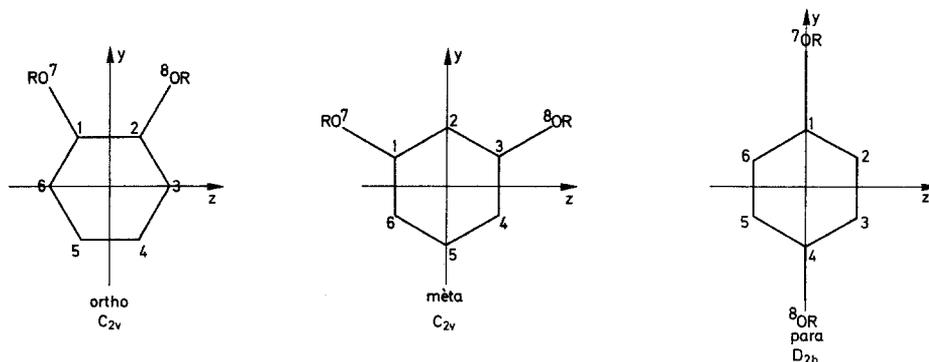


Fig. 1. Molécules étudiées, symétries, numérotation des atomes et axes de référence

caractéristiques chimiques et physicochimiques des monoalcoxybenzènes, la différenciation entre les alkyls étant traduite par une variation du potentiel d'ionisation de l'alcool aliphatique ROH correspondant, grandeur introduite explicitement dans le calcul.

Pour en finir avec ce type de substituants, ce second mémoire est consacré à l'étude des dérivés disubstitués identiquement $\varphi(\text{OR})_2$ (cf. Fig. 1). Les conditions du calcul, détaillées dans la première partie de ce travail, ne seront pas précisées.

1. Energies et potentiels d'ionisation

Pour tous les calculs effectués, l'état fondamental des systèmes π est représenté par les configurations suivantes:

$$\text{Ortho: } {}^1A_1 = (1a_2)^2 (1b_1)^2 (2a_2)^2 (2b_1)^2 (3a_2)^2 (4a_2)^0 (3b_1)^0 (4b_1)^0$$

$$\text{Meta: } {}^1A_1 = (1a_2)^2 (1b_1)^2 (2a_2)^2 (3a_2)^2 (2b_1)^2 (4a_2)^0 (3b_1)^0 (5a_2)^0$$

$$\text{Para: } {}^1A_g = (1b_{3u})^2 (1b_{1g})^2 (2b_{3u})^2 (b_{2g})^2 (2b_{1g})^2 (a_u)^0 (3b_{3u})^0 (3b_{1g})^0.$$

Les orbitales moléculaires conservent dans tous les calculs l'ordre des symétries indiqué.

Dans les tableaux 1–2–3 sont consignées les valeurs calculées pour les énergies associées aux orbitales moléculaires autocohérentes.

Tableau 1. Energies e_i (en eV) des orbitales moléculaires (dérivés ortho)

$I(\text{ROH})$ (eV)	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	e_7	e_8
12,59	-16,262	-14,980	-12,037	-9,593	-8,614	-0,276	-0,014	2,781
12,09	-16,021	-14,632	-11,948	-9,532	-8,479	-0,237	0,033	2,817
11,59	-15,797	-14,296	-11,855	-9,465	-8,334	-0,195	0,084	2,856
11,09	-15,592	-13,975	-11,759	-9,391	-8,178	-0,149	0,138	2,898
10,59	-15,402	-13,669	-11,660	-9,310	-8,012	-0,099	0,197	2,943
10,09	-15,229	-13,379	-11,558	-9,222	-7,837	-0,045	0,260	2,992

Tableau 2. Energies e_i (en eV) des orbitales moléculaires (dérivés meta)

$I(\text{ROH})$ (eV)	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	e_7	e_8
12,59	-15,917	-15,404	-11,744	-9,426	-8,842	-0,244	0,082	2,810
12,09	-15,668	-15,091	-11,619	-9,338	-8,734	-0,214	0,139	2,850
11,59	-15,437	-14,792	-11,489	-9,238	-8,618	-0,169	0,200	2,894
11,09	-15,224	-14,508	-11,355	-9,127	-8,494	-0,119	0,267	2,941
10,69	-15,027	-14,239	-11,220	-9,004	-8,362	-0,066	0,339	2,992
10,09	-14,846	-13,985	-11,084	-8,868	-8,222	-0,008	0,417	3,047

D'une façon générale, on peut constater qu'une diminution du potentiel d'ionisation $I(\text{ROH})$ se traduit par un abaissement, en valeur absolue, de toutes les énergies e_i exceptées celles qui sont associées aux deux dernières orbitales moléculaires vacantes; par analogie avec les résultats obtenus pour les dérivés monosubstitués, cela devrait se traduire par un déplacement bathochrome des quatre premières transitions électroniques.

Tableau 3. Energies e_i (en eV) des orbitales moléculaires (dérivés para)

$I(\text{ROH})$ (eV)	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	e_7	e_8
12,59	-15,748	-15,400	-11,581	-9,983	-8,432	-0,457	0,210	2,795
12,09	-15,494	-15,089	-11,414	-9,955	-8,294	-0,428	0,271	2,833
11,59	-15,259	-14,792	-11,234	-9,924	-8,145	-0,397	0,337	2,874
11,09	-15,044	-14,510	-11,042	-9,891	-7,985	-0,362	0,407	2,919
10,59	-14,847	-14,243	-10,838	-9,855	-7,814	-0,325	0,483	2,967
10,09	-14,666	-13,992	-10,625	-9,815	-7,634	-0,285	0,565	3,019

Comme nous l'avons déjà fait pour les monoalkoxybenzènes, la comparaison avec les énergies associées aux orbitales π du benzène, permet d'indiquer sans ambiguïté l'origine des orbitales moléculaires des composés envisagés.

<i>Ortho</i>	<i>Meta</i>	<i>Para</i>	<i>Origine</i>
$1a_2; 1b_1$	$1a_2; 1b_1$	$1b_{3u}; 1b_{1g}$	Substituants
$2a_2$	$2a_2$	$2b_{3u}$	ϕ_1
$2b_1; 3a_2$	$3a_2; 2b_1$	$b_{2g}; 2b_{1g}$	Dédoublément de ϕ_2, ϕ_3
$4a_2; 3b_1$	$4a_2; 3b_1$	$a_u; 3b_{3u}$	Dédoublément de ϕ_4, ϕ_5
$4b_1$	$5a_2$	$3b_{1g}$	ϕ_6

} Benzène

Il est intéressant de noter que la séparation entre les deux premières orbitales moléculaires occupées, dues à la présence des substituants, décroît lorsqu'augmente la distance séparant les hétéroatomes, donc lorsque diminue leur interaction spécifique.

Comme le montrent les résultats consignés dans les tableaux précédents, la variation de $I(\text{ROH})$ entraîne des modifications non négligeables de l'énergie e_5 associée à la dernière orbitale occupée donc du premier potentiel d'ionisation des dialcoxybenzènes. Le Tableau 4 reproduit les valeurs de cette quantité calculée selon la relation précédemment explicitée

$$I[\varphi(\text{OR})_2] = -e_5 - 1,105.$$

A titre de comparaison, ont été également reportées les valeurs du potentiel d'ionisation des dérivés monosubstitués correspondants.

Tableau 4. Potentiels d'ionisation calculés

$I(\text{ROH})$ (eV)	Potentiel d'ionisation des alcoxybenzènes (eV)			
	Mono	Ortho	Meta	Para
12,59	8,173	7,509	7,737	7,327
12,09	8,085	7,374	7,629	7,189
11,59	7,989	7,229	7,513	7,040
11,09	7,886	7,073	7,389	6,880
10,59	7,774	6,907	7,257	6,710
10,09	7,655	6,732	7,117	6,529

Ces variations sont sensiblement linéaires et, en première approximation, on a (droites des moindres carrés)

$$\begin{aligned} I(\text{mono}) &= 0,206I(\text{ROH}) + 5,591 & I(\text{ortho}) &= 0,315I(\text{ROH}) + 3,562 \\ I(\text{meta}) &= 0,247I(\text{ROH}) + 4,639 & I(\text{para}) &= 0,318I(\text{ROH}) + 3,339. \end{aligned}$$

La diminution du potentiel d'ionisation de l'alcool ROH entraîne une variation de même sens du premier potentiel d'ionisation des alcoxybenzènes. Nous avons précédemment montré que, à un léger décalage près, sans doute dû à une insuffisance des effets de corrélation, le calcul permettait de reproduire les potentiels d'ionisation expérimentaux du phénol et de l'anisole. Si l'on suppose que, dans le cas des dérivés disubstitués (pour lesquels aucune donnée expérimentale ne semble actuellement disponible), le calcul présente la même validité, ces résultats indiquent sans ambiguïté l'influence de la position relative des substituants. Par suite, pour l'étude de phénomènes de transfert de charge intermoléculaires, il semble théoriquement judicieux d'utiliser préférentiellement un benzène para (ou éventuellement ortho) dialcoylé, un alkyl volumineux favorisant d'autant plus le caractère donneur d'électrons de ces molécules.

2. Spectres électroniques

Dans les Tableaux 5 à 7 suivants ont été consignés les résultats des divers calculs: valeur de $I(\text{ROH})$ adoptée, symétrie des états excités atteints, énergies et forces d'oscillateur associées aux quatre premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, composante π du moment dipolaire et population électronique de l'hétéroatome. Nous avons en outre donné la position de la cinquième transition électronique dans le cas des dérivés ortho et méta, des cinquième et sixième transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le cas des composés paradisubstitués.

D'une façon générale on retrouve pour les dialcoxybenzènes l'allure du spectre électronique de la molécule non substituée: aux plus grandes longueurs d'onde, deux transitions électroniques, nettement séparées, peu intenses, suivies de deux transitions intenses, très voisines et polarisées perpendiculairement. Il est possible dans ces conditions d'indiquer l'origine des quatre premières bandes d'absorption.

<i>Benzène</i>	<i>Ortho</i>	<i>Meta</i>	<i>Para</i>
${}^1B_{2u}^- \leftarrow {}^1A_{1g}^-$	$A_1 \leftarrow A_1$	$B_2 \leftarrow A_1$	$B_{1u} \leftarrow A_g$
${}^1B_{1u}^+ \leftarrow {}^1A_{1g}^-$	$B_2 \leftarrow A_1$	$A_1 \leftarrow A_1$	$B_{2u} \leftarrow A_g$
Dédoublement de	$\left\{ \begin{array}{l} A_1 \leftarrow A_1 \\ B_2 \leftarrow A_1 \end{array} \right.$	$A_1 \leftarrow A_1$	$B_{2u} \leftarrow A_g$
${}^1E_{1u}^+ \leftarrow {}^1A_{1g}^-$		$B_2 \leftarrow A_1$	$B_{1u} \leftarrow A_g$

Par comparaison avec le spectre électronique du benzène, le calcul met en évidence le fait que l'augmentation de la conjugaison du groupement alcoxy avec le cycle aromatique entraîne un déplacement bathochrome de toutes les transitions. Toutefois, il faut noter que l'importance des glissements spectraux, pour une même série de dialcoxybenzènes symétriques, dépend assez fortement de la position relative des substituants: pour la première transition, le déplacement de fréquence décroît dans l'ordre para-ortho-méta alors qu'il diminue dans l'ordre

Tableau 5. Spectre électronique des ortho dialcoxybenzènes

I (ROH)	Etat	Energie (eV)	f (cgs)	μ_π (Debye)	P_o
12,59	A_1	0,000	Référence	3,051	1,876
	A_1	4,483	0,075	5,164	1,797
	B_2	5,444	0,176	5,989	1,795
	A_1	6,518	1,237	4,028	1,839
	B_2	6,553	0,856	3,225	1,844
	B_2	7,723	—	—	—
12,09	A_1	0,000	Référence	3,275	1,865
	A_1	4,438	0,085	5,568	1,777
	B_2	5,367	0,194	6,467	1,774
	A_1	6,477	1,232	4,289	1,825
	B_2	6,511	0,812	3,425	1,831
	B_2	7,637	—	—	—
11,59	A_1	0,000	Référence	3,520	1,853
	A_1	4,388	0,096	5,996	1,755
	B_2	5,285	0,212	6,970	1,752
	A_1	6,435	1,226	4,570	1,810
	B_2	6,464	0,764	3,650	1,816
	B_2	7,543	—	—	—
11,09	A_1	0,000	Référence	3,788	1,841
	A_1	4,333	0,108	6,444	1,732
	B_2	5,199	0,230	7,493	1,729
	A_1	6,393	1,220	4,875	1,794
	B_2	6,412	0,713	3,902	1,800
	B_2	7,444	—	—	—
10,59	A_1	0,000	Référence	4,080	1,827
	A_1	4,275	0,121	6,909	1,708
	B_2	5,108	0,248	8,032	1,704
	A_1	6,353	1,216	5,205	1,776
	B_2	6,356	0,659	4,186	1,782
	B_2	7,339	—	—	—
10,09	A_1	0,000	Référence	4,399	1,811
	A_1	4,212	0,134	7,385	1,683
	B_2	5,015	0,265	8,585	1,679
	B_2	6,295	0,602	4,503	1,763
	A_1	6,315	1,214	5,565	1,757
	B_2	7,230	—	—	—

ortho-para-meta pour la seconde excitation et meta-ortho-para pour le doublet suivant. Par ailleurs, comme dans le cas des monoalcoxybenzènes, au fur et à mesure que diminue $I(\text{ROH})$, les deux premières transitions voient leurs intensités augmenter au détriment de celles des deux transitions suivantes. Il est intéressant de remarquer que, si les transitions provenant du dédoublement de l'excitation $E_{1u}^+ \leftarrow A_{1g}$ du benzène sont toujours très intenses, la position des substituants influe très fortement sur l'intensité des deux bandes de plus grande longueur d'onde. C'est ainsi que pour la première bande des hydroxybenzènes ($I(\text{ROH}) = 12,59$ eV) on a par exemple

$$f(\text{mono}) = 0,051 \quad f(\text{ortho}) = 0,075 \quad f(\text{meta}) = 0,043 \quad f(\text{para}) = 0,134$$

Tableau 6. Spectres électroniques des meta dialcoxybenzènes

I (ROH)	Etat	Energie (eV)	f (cgs)	μ_{π} (Debye)	P_0
12,59	A_1	0,000	Référence	1,829	1,862
	B_2	4,559	0,048	2,867	1,806
	A_1	5,688	0,069	2,390	1,816
	A_1	6,471	0,898	3,892	1,812
	B_2	6,475	1,342	3,380	1,822
	B_2	7,940	—	—	—
12,09	A_1	0,000	Référence	1,965	1,850
	B_2	4,525	0,048	3,086	1,786
	A_1	5,645	0,075	2,602	1,798
	A_1	6,404	0,854	4,218	1,793
	B_2	6,419	1,348	3,693	1,804
	B_2	7,890	—	—	—
11,59	A_1	0,000	Référence	2,112	1,836
	B_2	4,488	0,052	3,318	1,766
	A_1	5,599	0,080	2,845	1,778
	A_1	6,327	0,806	4,555	1,771
	B_2	6,360	1,355	4,033	1,783
	B_2	7,835	—	—	—
11,09	A_1	0,000	Référence	2,273	1,821
	B_2	4,447	0,057	3,559	1,743
	A_1	5,552	0,084	3,123	1,757
	A_1	6,242	0,757	4,892	1,748
	B_2	6,298	1,362	4,397	1,761
	B_2	7,777	—	—	—
10,59	A_1	0,000	Référence	2,447	1,805
	B_2	4,403	0,062	3,809	1,719
	A_1	5,504	0,087	3,446	1,733
	A_1	6,149	0,708	5,213	1,723
	B_2	6,235	1,369	4,782	1,737
	B_2	7,715	—	—	—
10,09	A_1	0,000	Référence	2,635	1,787
	B_2	4,356	0,067	4,065	1,694
	A_1	5,456	0,088	3,826	1,708
	A_1	6,047	0,662	5,497	1,696
	B_2	6,171	1,379	5,179	1,711
	B_2	7,649	—	—	—

Cette évolution est très voisine de celle prévue par Petruska [1] pour les fluoro, chloro et méthyl benzènes, en accord d'ailleurs avec les données expérimentales.

Dans le cas des monoalcoxybenzènes, nous avons précédemment mis en évidence le fait que l'excitation jusqu'aux deux premiers singulets monoexcités s'accompagnait d'un transfert électronique important vers le cycle aromatique; pour les dérivés disubstitués en ortho et para, on retrouve le même phénomène. Par contre, pour les dérivés meta, le transfert semble équivalent pour les quatre premières transitions.

Dans le cas des para dialcoxybenzènes, il est intéressant de remarquer que les transitions tirant leur origine du dédoublement de l'état E_{1u}^+ du benzène, ne sont que très peu sensibles à l'introduction de substituants de plus en plus conjugués

Tableau 7. Spectre électronique des para dialcoxybenzènes

I (ROH)	Etat	Energie (eV)	f (cgs)	P_0
12,59	A_g	0,000	Référence	1,871
	B_{1u}	4,320	0,134	1,782
	B_{2u}	5,563	0,378	1,808
	B_{2u}	6,756	1,128	1,863
	B_{1u}	6,922	0,879	1,888
	B_{3g}	7,593	0,000	—
	A_g	7,626	0,000	—
12,09	A_g	0,000	Référence	1,860
	B_{1u}	4,255	0,143	1,760
	B_{2u}	5,503	0,417	1,790
	B_{2u}	6,746	1,112	1,852
	B_{1u}	6,920	0,846	1,881
	B_{3g}	7,470	0,000	—
	A_g	7,542	0,000	—
11,69	A_g	0,000	Référence	1,848
	B_{1u}	4,183	0,153	1,736
	B_{2u}	5,440	0,458	1,771
	B_{2u}	6,737	1,097	1,840
	B_{1u}	6,918	0,810	1,873
	B_{3g}	7,335	0,000	—
	A_g	7,451	0,000	—
11,09	A_g	0,000	Référence	1,835
	B_{1u}	4,104	0,162	1,711
	B_{2u}	5,375	0,499	1,750
	B_{2u}	6,728	1,083	1,827
	B_{1u}	6,917	0,771	1,864
	B_{3g}	7,187	0,000	—
	A_g	7,354	0,000	—
10,69	A_g	0,000	Référence	1,821
	B_{1u}	4,017	0,170	1,648
	B_{2u}	5,309	0,540	1,729
	B_{2u}	6,720	1,071	1,812
	B_{1u}	6,919	0,729	1,855
	B_{3g}	7,028	0,000	—
	A_g	7,251	0,000	—
10,09	A_g	0,000	Référence	1,805
	B_{1u}	3,923	0,178	1,655
	B_{2u}	5,243	0,581	1,706
	B_{2u}	6,712	1,059	1,797
	B_{3g}	6,860	0,000	—
	B_{1u}	6,923	0,683	1,845
	A_g	7,144	0,000	—

(en particulier la composante la moins intense $B_{1u} \leftarrow A_g$ correspondant d'ailleurs à un léger transfert électronique vers l'hétéroatome); par contre, les transitions interdites suivantes, provenant essentiellement du dédoublement de l'état E_{2g}^- du benzène, se déplacent de façon considérable vers le rouge et à la limite, pour des valeurs de $I(\text{ROH})$ de l'ordre de 10 eV, le calcul prévoit une interpénétration des deux systèmes délectroniques et par suite une complexité supplémentaire du spectre de ces molécules, la proximité de transitions intenses et interdites pouvant alors permettre l'apparition de ces dernières.

Expérimentalement, contrairement aux alcoxybenzènes, les dihydroxybenzènes ont fait l'objet d'études spectroscopiques assez nombreuses (1 à 7) mais il est regrettable qu'aucune analyse systématique n'ait été effectuée par un même auteur, dans des conditions expérimentales identiques. Afin de vérifier la validité de nos calculs, nous avons comparé, dans le Tableau 8 suivant, les spectres calculés aux données expérimentales disponibles pour les composés hydroxylés.

Tableau 8. *Comparaison entre spectres théoriques et expérimentaux*

Composés	Présent travail		Expérience		Référence
	I (H ₂ O) = 12,59 eV		ΔE (eV)	f	
	ΔE (eV)	f	ΔE (eV)	f	
Ortho	4,48	0,075	4,46	0,024	[7, 1]
	5,44	0,176	5,78		[6]
Meta	4,56	0,043	4,48	0,020	[4, 1]
	5,69	0,069	5,63		[4]
Para	4,32	0,134	4,25	0,030	[2, 1]
	5,56	0,378	5,51		[2]

Dans l'ensemble par conséquent, les résultats du calcul recourent bien les données spectroscopiques, les écarts constatés demeurant inférieurs à 0,1 eV sauf pour la seconde transition de l'orthodihydroxybenzène: il est curieux de constater que Pukanic *et Coll.* [8], dont les résultats sont voisins des nôtres, se sont heurtés à la même difficulté.

En accord avec l'analyse précédente, on constate expérimentalement que la bande de plus grande longueur d'onde se déplace de façon bathochrome dans le sens meta-ortho-para. En outre, comme le calcul le laissait prévoir, le passage du résorcinol (dérivé meta) à l'hydroquinone (dérivé para) s'accompagne d'un déplacement bathochrome de la seconde transition électronique ($\Delta E_{\text{théor}} = -0,13$ eV pour $\Delta E_{\text{exp}} = -0,12$ eV).

3. Réactivité chimique

Comme dans le cas des monoalcoxybenzènes, les répartitions électroniques sur les atomes substituables ont été calculées, pour l'état fondamental des systèmes conjugués, afin de pouvoir comparer la réactivité des molécules isomères. Le Tableau 9 ci-après reproduit les populations atomiques ainsi obtenues.

L'examen de ces résultats montre que, vis à vis d'un agent réactionnel de type A^+ , seule la position 5 du dérivé dialcoxylé en meta est désactivée, ce qui est en

Tableau 9. *Répartitions électroniques sur les atomes substituables (état fondamental)*

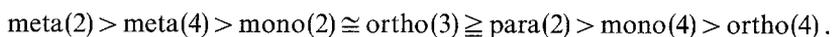
I (ROH)	Dérivé ortho		Dérivé meta			Dérivé para
	P_3	P_4	P_2	P_4	P_5	P_2
12,59	1,075	1,034	1,161	1,120	0,986	1,071
12,09	1,080	1,036	1,171	1,127	0,986	1,075
11,59	1,085	1,038	1,181	1,134	0,985	1,079
11,09	1,091	1,040	1,191	1,142	0,985	1,083
10,59	1,097	1,043	1,203	1,150	0,984	1,088
10,09	1,104	1,046	1,215	1,159	0,984	1,094

parfait accord avec les données expérimentales, les substituants de type OR provoquant un afflux électronique sur les positions ortho-ortho' et para tout en désactivant les positions meta du benzène; ce que nous avons déjà pu montrer dans le cas des dérivés monoalcoylés.

Vis à vis de ce type de réactif, le composé meta disubstitué présente deux centres particulièrement favorisés: les atomes 2 et 4 situés respectivement en ortho de chacun des hétéroatomes et en ortho d'un seul. Même dans le cas où un phénomène de gêne stérique empêcherait la réaction de se faire en 2, la charge du carbone 4 confère de toute façon la plus grande réactivité au dérivé meta.

D'une façon générale, les indices de charge des dérivés ortho sont très voisins de ceux calculés pour les positions ortho et para des dérivés monosubstitués correspondants; de même, la réactivité des paradi-alcoxybenzènes rappelle celle de la position para du dérivé monoalcoylé.

Pour une attaque donnée de type A^+ , dans la série des mono et dialcoxybenzènes, l'ordre de réactivité est donc le suivant (le centre réactif est indiqué entre parenthèses; les positions éventuellement encombrées stériquement sont soulignées)



En conclusion, ce second article, consacré à l'étude théorique des dialcoxybenzènes symétriques nous a permis de mettre en évidence l'influence de la position relative des substituants ainsi que celle de la nature du groupement alcoxy envisagé sur un certain nombre de propriétés électroniques de ces molécules. Le calcul indique sans ambiguïté la facilité avec laquelle les dérivés disubstitués en para peuvent fournir des électrons et, à ce titre, être valablement utilisés pour l'étude des transferts de charge intermoléculaires. Dans le domaine de la spectroscopie électronique, le calcul rend compte de l'évolution des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et des intensités correspondantes; en outre, pour les dérivés ortho et para, il a pu être montré que, comme dans le cas des monoalcoxybenzènes, l'excitation jusqu'aux deux premiers singulets seulement s'accompagnait d'un transfert électronique non négligeable vers le cycle benzénique. Enfin, l'analyse des distributions de charge nous a permis d'examiner théoriquement la réactivité relative des diverses positions substituables dans la série étudiée.

Références

1. Petruska, J.: *J. chem. Physics* **34**, 1120 (1961).
2. Adams, R., and J. C. Anderson: *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5154 (1950).
3. Doub, L., and J. M. Vandenberg: *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2714 (1947).
4. Musgrave, O. C.: *J. chem. Soc. (London)* 4301 (1956).
5. Baba, H., and S. Suzuki: *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 76 (1961).
6. Dearden, J. C., and W. F. Forbes: *Canad. J. Chem.* **37**, 1294 (1959).
7. Kiss, A., J. Molnar et C. Sandorfy: *Bull. Soc. Chim. France* **5**, 275 (1949).
8. Pukanic, G. W., D. R. Forshey, J. D. Wegener, and J. B. Greenshields: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 38 (1967).

Dr. C. Leibovici
Laboratoires de Chimie Physique
SNPA-CRP
Avenue Micoulau
F-64 Pau