

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

**Structure électronique des éthers vinylique et divinylque:  
Introduction de la déformation des orbitales  $\sigma$   
(Méthode L. C. A. O. améliorée)**

Par

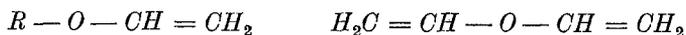
**ANDRÉ JULG et MAURICE BONNET**

La théorie L.C.A.O. améliorée est appliquée à l'étude des éthers vinylique et divinylque. La grande différence d'électronégativité entre les orbitales atomiques entrant dans la liaison  $\sigma$  entre l'oxygène et le carbone nous a conduits à introduire la déformation réciproque de ces orbitales. Les énergies calculées pour la première transition  $N \rightarrow V$ , 6,5 et 6,3 eV, sont en excellent accord avec l'expérience.

The improved L.C.A.O. theory is applied to the vinyl and divinyl ethers. The large differences of electronegativity between the atomic orbitals which enter the  $\sigma$ -bond between oxygen and carbon led us to the introduction of the mutual deformation of these orbitals. The calculated energies for the first  $N \rightarrow V$  transition, 6,5 and 6,3 eV are in excellent agreement with experiment.

Die verbesserte L.C.A.O.-Theorie wird auf Vinyl- und Divinyläther angewandt. Die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen den an der  $\sigma$ -Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff beteiligten Atomzuständen hat uns veranlaßt, die gegenseitige Deformation dieser Zustände einzuführen. Die für die erste  $N \rightarrow V$ -Elektronenbande berechneten Energien, 6,5 und 6,3 eV, stimmen ausgezeichnet mit der Erfahrung überein.

Dans la ligne de nos recherches sur la structure électronique des composés conjugués, par la méthode L.C.A.O. améliorée [2, 6, 8—16], nous avons abordé le problème des molécules possédant un doublet porté par un atome en  $\alpha$  d'un système insaturé. Nous avons dans ce premier article étudié les éthers vinylique et divinylque:



A première vue le traitement de ces molécules devait ne présenter aucune difficulté particulière puisque c'est en principe le même problème que celui des molécules conjuguées précédemment étudiées: hydrocarbures, formaldéhyde, etc. Mais en fait un problème nouveau est apparu à cause des liaisons  $\sigma$  qui nous a conduits à compléter notre méthode de calcul des caractéristiques électroniques.

**Problème posé par les liaisons  $\sigma$**

On sait [6] que pour construire les fonctions moléculaires on doit utiliser les fonctions décrivant les électrons non pas dans les atomes isolés mais dans les atomes engagés dans les molécules, c'est-à-dire perturbés les uns par les autres. Le problème se simplifie pour les fonctions  $\pi$  puisque la déformation des orbitales atomiques entrant dans ce système se réduit à une simple modification de la charge effective  $Z$  de celles-ci, charge effective que l'on détermine par essais successifs

pour être en accord avec les charges électroniques obtenues en fin de calcul. En revanche les orbitales atomiques entrant dans les liaisons  $\sigma$  sont déformées. Deux cas sont à envisager. Tout d'abord nous avons celui où les atomes liés ou plutôt les orbitales entrant dans la liaison ont même électronégativité au sens de MULLIKEN [18] ou des électronégativités très voisines, la déformation des orbitales est faible et aucun déplacement des électrons le long de la liaison n'est à envisager, le potentiel créé par le squelette  $\sigma$  est pratiquement égal à celui des atomes isolés privés de leurs électrons  $\pi$ . C'est le cas que nous avons rencontré jusqu'ici, non seulement dans les hydrocarbures mais aussi dans les dérivés contenant le groupement carbonyle [2, 10, 12, 13] où la différence d'électronégativité entre les orbitales entrant dans la liaison  $\sigma$   $CO$  est à la cohérence des charges  $\pi$ : 2,0 eV d'après la définition de MULLIKEN, soit en se ramenant à l'échelle de PAULING [20]: 0,6, valeur qui correspond à peu près à la différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et d'azote; dans l'ion phénate [11] la différence d'électronégativité est du même ordre de grandeur. En revanche pour les éthers vinyliques nous nous trouvons dans un cas différent, la différence d'électronégativité entre les orbitales atomiques engagées dans la liaison simple  $CO$  est considérable: environ 16,5 eV soit 5,2 unités de PAULING, c'est à dire bien plus qu'entre les électronégativités des atomes de fluor et de césium! Il en résulte une déformation importante des orbitales qui a pour conséquence de réduire l'écart des électronégativités des orbitales en question. L'un de nous a démontré [7] moyennant quelques approximations que les orbitales se déforment de façon à ce que leurs électronégativités viennent se confondre, aucun déplacement électronique le long de la liaison n'apparaissant. Désignons par  $\chi$  les orbitales atomiques convenablement hybridées des atomes supposés non perturbés entrant dans la liaison  $\sigma$ . Dans la molécule ces orbitales deviennent  $\chi + \lambda\xi$  en désignant par  $\xi$  une orbitale hybride de même symétrie que  $\chi$  construite sur des orbitales atomiques de la couche immédiatement supérieure.  $\lambda$  est un coefficient a priori petit devant l'unité. Les orbitales  $\xi$  devant être orthogonales aux orbitales  $\chi$ , les fonctions entrant dans ces orbitales correspondent à la même charge effective  $Z$ . Au second ordre en  $\lambda$  l'électronégativité de l'orbitale déformée est [7]:  $\varepsilon' = \varepsilon - 2\lambda (\chi^2, \chi\xi)$ . Relation qui montre que pour un type d'orbitale  $\chi$  donné, la variation d'électronégativité est proportionnelle au produit  $\lambda Z$ . D'autre part lors de la déformation le centre de gravité de l'orbitale se déplace suivant l'axe  $z$  de celle-ci de la quantité:  $2\lambda (\chi\xi\xi)$  qui est aussi proportionnelle pour un type d'orbitale donné au produit  $\lambda Z$ . Généralisant les règles de SLATER nous voyons que si l'orbitale  $\chi$  se dilate ( $\lambda > 0$ ) l'effet d'écran sur les autres électrons diminue, donc la charge effective nucléaire augmente et qu'inversement, si l'orbitale se contracte ( $\lambda < 0$ ) la charge effective diminue. Dans la mesure où le coefficient  $\lambda$  reste petit devant l'unité, on peut admettre que la variation du  $Z$  est proportionnelle au déplacement du centre de gravité, donc par conséquent à la variation d'électronégativité pour une orbitale donnée. Donc, indépendamment de la variation de la charge effective due au déplacement des charges  $\pi$ , les  $Z$  des orbitales atomiques des atomes doivent être modifiées par suite de la déformation des orbitales entrant dans les liaisons  $\sigma$ . Faute d'indications plus précises, si nous admettons que l'électronégativité commune que prennent les deux orbitales atomiques  $\sigma$  est la demi-somme des électronégativités initiales, nous sommes conduits, en désignant par  $A$  et  $B$  les atomes

en question, à la relation entre les anciennes charges effectives  $Z$  et les nouvelles  $Z'$  :

$$Z'_A + Z'_B = Z_A + Z_B$$

Dans ces conditions nous avons un paramètre à fixer,  $Z'_A$  par exemple, que l'on déterminera de façon à ce que soit réalisée l'égalité nécessaire:  $I_{ab} = I_{ba}$  correspondant aux orbitales  $\pi a$  et  $b$  des atomes  $A$  et  $B$ , la cohérence des charges  $\pi$  étant réalisée. Supposons ce choix fait. Avec les notations classiques de la méthode du champ moléculaire self-consistent nous avons au second ordre par rapport à la déformation des orbitales, en nous bornant, ce qui n'a rien de restrictif, au cas de deux atomes :

$$I_{aa} = W_A + (B^+ + \Delta B^+, aa)$$

$$I_{bb} = W_B + (A^+ + \Delta A^+, bb)$$

$$I_{ab} = I_{ba} = \frac{1}{2} (W_A + W_B) S + \frac{1}{2} (A^+ + \Delta A^+ + B^+ + \Delta B^+, ab)$$

$W_A$  et  $W_B$  sont les énergies des électrons  $\pi a$  et  $b$  correspondant aux coeurs modifiés  $A^+ + \Delta A^+$  et  $B^+ + \Delta B^+$ ,  $S$  est l'intégrale de recouvrement correspondant aux nouvelles charges  $Z'$ . La quantité  $I'_{ab} = \frac{1}{2} (I_{ab} + I_{ba}) - \frac{S}{2} (I_{aa} + I_{bb})$  relative aux orbitales orthogonalisées [17] s'écrit au second ordre en  $S$  :

$$\frac{1}{2} (A^+ + B^+, ab) - \frac{S}{2} [(A^+, bb) + (B^+, aa)] + (\Delta A^+ + \Delta B^+, ab) - \\ - \frac{S}{2} [(\Delta A^+, bb) + (\Delta B^+, aa)]$$

$$\text{soit: } (I'_{ab})_0 + \frac{S}{4} [(\Delta A^+, aa) + (\Delta B^+, bb)] - \frac{S}{4} [(\Delta B^+, aa) + (\Delta A^+, bb)]$$

$(I'_{ab})_0$  désignant la quantité correspondant aux orbitales non déformées de charge effective  $Z'$ . Les perturbations  $\Delta$  des coeurs étant proportionnelles aux produits  $\lambda Z$ , les intégrales monocentriques  $(\Delta A^+, aa)$  et  $(\Delta B^+, bb)$  sont opposées. D'autre part, les quantités  $(\Delta B^+, aa)$  et  $(\Delta A^+, bb)$  qui sont petites sont aussi pratiquement opposées, si bien que la valeur de l'intégrale  $I'_{ab}$  entre orbitales orthogonales peut se calculer simplement *sans faire intervenir la perturbation des orbitales à condition d'utiliser des  $Z$  convenables*. Les égalités  $I'_{ab} = I'_{ba}$  entre orbitales orthogonales ou non conduisant à la même relation, la recherche des  $Z$  peut se faire indifféremment sur les quantités orthogonalisées ou non selon ce procédé.

Pour les termes diagonaux on a par exemple :

$$I_{aa} = W_A + (B^+ + \Delta B^+, aa)$$

Le terme  $W_A$  est facile à calculer à partir du  $Z$  de l'atome  $A$ . Le terme  $(\Delta B^+, aa)$  dicentrique est petit mais certainement pas négligeable. Cependant devant l'impossibilité pratique dans laquelle nous nous trouvons actuellement pour évaluer numériquement ce terme, nous le négligerons *provisoirement*. D'ailleurs si sa prise en considération modifie très légèrement les charges électroniques, l'effet sur les énergies de transition doit être absolument nul.

#### Application à la détermination des caractéristiques électroniques des éthers vinyliques

Nous avons supposé pour simplifier que ces molécules sont planes, ce qui n'est certainement pas tout à fait exact mais l'erreur ainsi commise ne doit pas être très importante sur les caractéristiques électroniques, le défaut de planéité étant

faible [21]. Nous avons admis que tous les atomes de carbone et d'oxygène sont hybridés en  $sp^2$  symétrique. Comme longueur de liaison, nous avons adopté: 1,34 Å pour les liaisons carbone-carbone et 1,35 Å pour les liaisons carbone-oxygène. Nous avons introduit la déformation des orbitales selon le procédé décrit plus haut.

Les orbitales moléculaires correspondant aux orbitales atomiques orthogonalisées [6] et les énergies associées sont:

### 1. Ether vinylique

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0,9722 \chi_1 + 0,2304 \chi_2 + 0,0406 \chi_3 \\ \varphi_2 = -0,1807 \chi_1 + 0,6293 \chi_2 + 0,7559 \chi_3 \\ \varphi_3 = 0,1486 \chi_1 - 0,7422 \chi_2 + 0,6534 \chi_3 \end{cases} \quad \begin{cases} e_1 = -22,330 \text{ eV} \\ e_2 = -12,541 \text{ eV} \\ e_3 = 0,031 \text{ eV} \end{cases}$$

### 2. Ether divinylitique

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0,9720 \chi_1 + 0,1649 (\chi_2 + \chi_4) + 0,0191 (\chi_3 + \chi_5) \\ \varphi_2 = 0,4991 (\chi_2 - \chi_4) + 0,5009 (\chi_3 - \chi_5) \\ \varphi_3 = -0,1697 \chi_1 + 0,4372 (\chi_2 + \chi_4) + 0,5426 (\chi_3 + \chi_5) \\ \varphi_4 = -0,5009 (\chi_2 - \chi_4) + 0,4991 (\chi_3 - \chi_5) \\ \varphi_5 = 0,1622 \chi_1 - 0,5307 (\chi_2 + \chi_4) + 0,4530 (\chi_3 + \chi_5) \end{cases} \quad \begin{cases} e_1 = -26,101 \text{ eV} \\ e_2 = -13,449 \text{ eV} \\ e_3 = -12,325 \text{ eV} \\ e_4 = -0,939 \text{ eV} \\ e_5 = -0,196 \text{ eV} \end{cases}$$

Les charges électroniques  $q$  et les énergies  $S$  mises en jeu dans la première transition  $N \rightarrow V$  sont les suivantes:

### 1. Ether vinylique

$$q_0 = 1,96 \quad q_{c_2} = 0,89 \quad q_{c_3} = 1,15 \quad S = 6,5 \text{ eV}$$

### 2. Ether divinylitique

$$q_0 = 1,96 \quad q_{c_2} = q_{c_4} = 0,93 \quad q_{c_3} = q_{c_5} = 1,09 \quad S = 6,3 \text{ eV}$$

Les longueurs des liaisons calculées à partir des indices de liaison selon la formule:

$$d = \sqrt{\frac{3,25}{Z}} (1,52 - 0,19l)$$

proposée par l'un d'entre nous [9] sont en bon accord avec les hypothèses faites: 1,34 pour toutes les liaisons carbone-carbone; 1,35 pour les liaisons carbone-oxygène. Nous noterons en passant que ce résultat est extrêmement satisfaisant car il conduit pour les liaisons carbone-carbone à une longueur (1,34 Å) beaucoup plus raisonnable que celle utilisée par certains auteurs dans des cas analogues: 1,36 Å pour la vinylamine [1] ou 1,38 Å dans le chlorure de vinyle [19].

## Confrontation avec l'expérience

Les données expérimentales relatives aux spectres d'absorption de ces molécules sont peu abondantes. Seul le spectre de l'éther divinylitique est connu avec précision [4]. Le premier singulet  $N \rightarrow V$  se situe aux environs de 6,2 eV au-dessus de l'état fondamental. L'énergie de transition de l'éther vinylique paraît se situer vers 6,5 eV [3]. L'accord entre notre calcul et l'expérience est donc excellent.

On notera que notre calcul rend bien compte de l'effet bathochrome attendu par rapport à l'éthylène pour lequel la théorie prévoit le premier singulet à 7,0 eV [6]. Mais il est fondamental de signaler que si l'on ne tient pas compte de la déformation des orbitales  $\sigma$  dans le cas des éthers vinyliques et que l'on adopte

pour les  $I_{OC}$  et  $I_{CO}$  leurs valeurs moyennes, les énergies de transition  $N \rightarrow V$  se situent beaucoup plus haut, même au-dessus de l'éthylène: 7,0 eV pour l'éther vinylique et 7,2 eV pour l'éther divinilylique.

Quant aux charges électroniques nous ne possédons pas d'indications directes. Toutefois, il est permis de penser que la transformation facile de l'énol, assez comparable à l'éther vinylique, en la forme énergétiquement plus stable, aldéhyde ou cétone, est une preuve de l'existence d'une charge négative notable sur le carbone 3 qui attire à lui le proton mobile.

### Bibliographie

- [1] FAVINI, G.: Rend. Ist. Lombardo sci., **A 94**, 345 (1960).
- [2] FRANÇOIS, PH. et A. JULG: J. Chim. physique, **57**, 490 (1960).
- [3] GILLAM, A. E., et E. S. STERN: Electronic absorption spectroscopy 2<sup>nd</sup> Ed., Arnold: London, p. 51 (1957).
- [4] HARRISON, A. J., et D. R. W. PRICE: J. chem. Physics, **30**, 357 (1959).
- [5] JULG, A.: J. Chim. physique, **55**, 413 (1958).
- [6] JULG, A.: J. Chim. physique, **57**, 19 (1960).
- [7] JULG, A.: Tetrahedron, **12**, 146 (1961).
- [8] JULG, A.: J. Chim. physique, **59**, 367 (1962).
- [9] JULG, A.: Symposium Tetrahedron 1962 (sous presse).
- [10] JULG, A., et M. BONNET: J. Chim. physique, **57**, 434 (1960).
- [11] JULG, A., et M. BONNET: J. Chim. physique, **59**, 194 (1962).
- [12] JULG, A., et P. CARLES: C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **251**, 1782 (1960).
- [13] JULG, A., et J. C. DONADINI: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252**, 1798 (1961).
- [14] JULG, A., et PH. FRANÇOIS: J. Chim. physique, **57**, 63 (1960).
- [15] JULG, A., et PH. FRANÇOIS: J. Chim. physique, **59**, 339 (1962).
- [16] JULG, A., PH. FRANÇOIS et R. MOURRE: J. Chim. physique, **59**, 363 (1962).
- [17] LÖWDIN, P. O.: J. chem. Physics, **18**, 365 (1950).
- [18] MULLIKEN, R. S.: J. chem. Physics, **2**, 782 (1934); J. Chim. physique, **46**, 497 (1949).
- [19] SIMONETTA, G. FAVINI et S. CARRA: Mol. Phys., **1**, 181 (1958).
- [20] SKINNER, H. A., et H. O. PRITCHARD: Trans. Faraday Soc., **49**, 1254 (1953).
- [21] Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Special Public. No. 11, Chemical Society, London 1958, M 166.

(Manuscrit reçu le 8 Février 1962)