

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Recherches théoriques sur la structure électronique de molécules contenant des atomes hybridés en sp :

III: Vinylacétylène, divinylacétylène, butatriène

Par

ANDRÉ JULG et ALAIN PELLÉGATTI

La méthode L. C. A. O. améliorée est utilisée pour étudier la structure électronique des molécules de vinylacétylène, de divinylacétylène et de butatriène, réduites à leur système π . Les énergies des premières transitions $N \rightarrow V$ sont en excellent accord avec l'expérience. Une relation entre l'indice de liaison mobile et la distance interatomique, pour des liaisons reliant des atomes hybridés l'un en sp et l'autre en sp_2 , est proposée.

The improved LCAO theory is used to study the electronic structure of vinylacetylene, divinylacetylene and butatriene molecules, reduced at their π system. The first $N \rightarrow V$ transition energies are in excellent agreement with experiment. A relation between mobile bond order and bond distance, for bonds between sp and sp_2 hybridized atoms, is proposed.

Die elektronische Struktur der auf ihr π -System reduzierten Moleküle Vinylacetylen, Divinylacetylen und Butatrien wird mit Hilfe der verbesserten LCAO-Methode untersucht. Die berechneten Energien der ersten $N \rightarrow V$ -Übergänge stimmen mit dem Experiment ausgezeichnet überein. Eine Beziehung zwischen Bindungsabstand und π -Bindungsindex für Bindungen zwischen sp - und sp_2 -hybridisierten Atomen wird vorgeschlagen.

Dans les deux premiers articles de cette série [9, 10], nous avons étudié des molécules linéaires appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, dont les atomes porteurs des systèmes insaturés étaient uniquement hybridés en sp : acétylène, diacétylène, azote et C_3 . Dans cet article, nous avons abordé le cas de molécules possédant à la fois des atomes hybridés en sp et en sp_2 . Dans les molécules du groupe $D_{\infty h}$, on avait deux systèmes insaturés portés par les mêmes atomes qui étaient rigoureusement équivalents, se déduisant l'un de l'autre par une rotation de $\pi/2$ autour de l'axe principal de la molécule. Ici, la situation est différente. Les systèmes π et π' , soit ne portent pas sur le même nombre d'atomes (comme dans le vinylacétylène), soit ne sont pas construits sur les mêmes atomes (comme dans l'allène). Lorsque les molécules sont planes, comme dans le vinylacétylène par exemple, il y a séparation des fonctions d'onde en deux classes comme dans les hydrocarbures éthyléniques: d'une part on a le système π et d'autre part la classe σ contenant le système π' des triples liaisons et les liaisons simples C—C et C—H. En effet, dans le cas des molécules appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, nous avons séparation entre les systèmes π ou π' et les liaisons simples C—C et C—H qui constituaient la classe σ . L'équivalence entre les systèmes π et π' nécessitait d'ailleurs leur traitement global. Ici, le système π' ne peut être dissocié de celui formé par les liaisons simples C—C ou C—H car les fonctions d'onde atomiques sur lesquelles sont construites ces dernières ne sont pas orthogonales aux fonctions

d'onde atomiques du système π' . Par conséquent, nous sommes amenés à ne considérer que les électrons π placés dans un squelette plan contenant le système π' et les liaisons simples. Nous sommes donc dans une situation identique à celle rencontrée pour les carbures éthyléniques ou aromatiques plans. Si la molécule n'est pas plane, comme dans l'allène, il n'y a plus de système π ou π' pur, chacun étant mélangé aux fonctions d'onde décrivant les liaisons C—H. L'étude correcte d'une telle molécule nécessite l'introduction de tous les électrons. C'est pourquoi dans cet article, nous nous sommes bornés à l'étude de molécules planes: le vinylacétylène, le divinylacétylène et le butatriène $H_2C = C = C = CH_2$.

Détermination des structures électroniques: (Méthode L.C.A.O. améliorée) [5]

1. Vinylacétylène

Les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 4 à partir du carbone terminal sp_2 . Nous avons utilisé les données géométriques suivantes déterminées par diffraction électronique [d'après réf. 14]:

$$d_{12} = 1,335 \text{ \AA}; d_{23} = 1,430 \text{ \AA}; d_{34} = 1,206 \text{ \AA}; \widehat{C_1C_2C_3} = 123,4^\circ.$$

Pour charge effective des orbitales atomiques, nous avons pris: $Z = 3,25$. Les fonctions d'onde π portant sur les orbitales orthogonalisées χ et les énergies associées sont:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,3035 \chi_1 + 0,4809 \chi_2 + 0,6548 \chi_3 + 0,4979 \chi_4 & e_1 &= - 15,242 \text{ eV} \\ \varphi_2 &= - 0,6101 \chi_1 - 0,5427 \chi_2 + 0,3121 \chi_3 + 0,4856 \chi_4 & e_2 &= - 12,947 \text{ eV} \\ \varphi_3 &= 0,6400 \chi_1 - 0,4622 \chi_2 - 0,3439 \chi_3 + 0,5085 \chi_4 & e_3 &= - 1,961 \text{ eV} \\ \varphi_4 &= - 0,3551 \chi_1 + 0,5105 \chi_2 - 0,5963 \chi_3 + 0,5076 \chi_4 & e_4 &= + 2,515 \text{ eV} \end{aligned}$$

D'où l'on déduit les charges π :

$$q_1 = 0,926; q_2 = 1,054; q_3 = 1,055 \text{ et } q_4 = 0,965$$

et les indices de liaison π :

$$l_{12} = 0,954; l_{23} = 0,291 \text{ et } l_{34} = 0,955$$

(l'indice π' : l'_{34} est supposé être égal à 1)

L'énergie de la première transition $N \rightarrow V$ est: 5,9 eV.

2. Divinylacétylène

La molécule étant instable, on ne connaît pas à l'heure actuelle sa géométrie exacte; il existe une forme *cis* et une forme *trans*. Le passage de l'une à l'autre fait seulement varier lors des calculs les termes relatifs à la distance entre les carbones extrêmes. Cette distance étant grande, les termes en question sont très petits et n'ont aucune influence pratique sur les résultats. Par exemple pour l'intégrale de recouvrement, dans la forme *trans* elle vaut: 0,000006, alors que dans la forme *cis* elle vaut: 0,000019. Rappelons qu'une variation de cette même intégrale, pour le butadiène [11], de: 0,00218 pour la forme *trans* à: 0,01188 pour la forme *cis*, était nécessaire, entre autres, pour faire passer la première transition monoélectronique de 6,2 à 5,9 eV; pour le glyoxal [7], on obtient par le calcul des variations équivalentes: 7,2 eV pour le *cis* et 7,6 eV pour le *trans*. A partir d'une chaîne comportant six atomes, on voit donc que les composés *cis* et *trans* deviennent très peu différents l'un de l'autre pour les quantités que nous calculons.

Nous avons pris par exemple la forme *trans* pour effectuer nos calculs et avons postulé les distances interatomiques suivantes:

$$d_{12} = d_{56} = 1,335 \text{ \AA}; d_{23} = d_{45} = 1,430 \text{ \AA} \text{ et } d_{34} = 1,206 \text{ \AA}$$

(les atomes sont numérotés de 1 à 6 à partir d'une extrémité).

Les angles $\widehat{C_1C_2C_3} = \widehat{C_4C_5C_6}$ ont été pris égaux à $123,4^\circ$. Nous reviendrons plus loin sur ces hypothèses.

Les fonctions d'onde π et les énergies associées sont:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,2014 (\chi_1 + \chi_6) + 0,3495 (\chi_2 + \chi_5) + 0,5808 (\chi_3 + \chi_4) & e_1 &= - 15,623 \text{ eV} \\ \varphi_2 &= 0,4476 (\chi_1 - \chi_6) + 0,5213 (\chi_2 - \chi_5) + 0,1673 (\chi_3 - \chi_4) & e_2 &= - 13,976 \text{ eV} \\ \varphi_3 &= - 0,4705 (\chi_1 + \chi_6) - 0,3640 (\chi_2 + \chi_5) + 0,3822 (\chi_3 + \chi_4) & e_3 &= - 12,413 \text{ eV} \\ \varphi_4 &= - 0,4957 (\chi_1 - \chi_6) + 0,2942 (\chi_2 - \chi_5) + 0,4095 (\chi_3 - \chi_4) & e_4 &= - 2,730 \text{ eV} \\ & \dots\dots\dots & & \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Les charges π valent:

$$q_1 = q_6 = 0,922; q_2 = q_5 = 1,056; q_3 = q_4 = 1,022$$

et les indices de liaison π :

$$l_{12} = l_{56} = 0,950; l_{23} = l_{45} = 0,302; l_{34} = 0,911$$

(l'indice π' : l'_{34} est égal à 1 par raison de symétrie)

L'énergie de la première transition $N \rightarrow V$ est de: 5,3 eV.

3. Butatriène

La molécule comprend deux carbones *sp* adjacents liés chacun à un groupe-méthylène. Les atomes sont numérotés de 1 à 4 à partir d'une extrémité. La diffraction électronique en phase gazeuse nous donne les distances [*l*]:

$$\begin{aligned} d_{12} = d_{34} &= 1,318 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ d_{23} &= 1,283 \pm 0,005 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Comme point de départ des calculs, nous avons adopté les valeurs suivantes (voir plus loin la discussion):

$$d_{12} = d_{34} = 1,318 \text{ \AA} \text{ et } d_{23} = 1,281 \text{ \AA}.$$

Les quatre atomes de carbone sont alignés.

Les fonctions d'onde π et les énergies associées sont:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,3629 (\chi_1 + \chi_4) + 0,6069 (\chi_2 + \chi_3) & e_1 &= - 15,378 \text{ eV} \\ \varphi_2 &= 0,5732 (\chi_1 - \chi_4) + 0,4141 (\chi_2 - \chi_3) & e_2 &= - 12,385 \text{ eV} \\ \varphi_3 &= 0,6069 (\chi_1 + \chi_4) - 0,3629 (\chi_2 + \chi_3) & e_3 &= - 2,664 \text{ eV} \\ \varphi_4 &= 0,4141 (\chi_1 - \chi_4) - 0,5732 (\chi_2 - \chi_3) & e_4 &= + 3,257 \text{ eV} \end{aligned}$$

D'où les charges électroniques π :

$$q_1 = q_4 = 0,917; \quad q_2 = q_3 = 1,083$$

et les indices de liaison π :

$$l_{12} = l_{34} = 0,915; \quad l_{23} = 0,394$$

(Ici également, l'indice π' : l'_{23} est égal à 1 par raison de symétrie.)

L'énergie de la première transition monoélectronique $N \rightarrow V$ vaut: 5,3 eV.

Discussion des résultats

1. Charges électroniques

Les charges électroniques sont très plausibles; les atomes terminaux étant, comme on l'observe toujours dans les méthodes S. C. F., légèrement déchargés.

Cependant, il ne faut pas manquer de remarquer que dans le cas d'une molécule dissymétrique comme le vinylacétylène, les charges π portées par les atomes sp sont différentes, ce qui entraîne une dissymétrie pour le système π' . Nous pouvons admettre, ce qui est très probable, que la modification des charges effectives Z qui va apparaître, n'affecte que peu les électrons des liaisons σ . Dans ces conditions, pour évaluer le déplacement des charges π' , nous utiliserons les Z déduits du premier calcul, c'est-à-dire ne portant que sur les électrons π :

$$Z_3 = 3,231 \quad \text{et} \quad Z_4 = 3,262 \text{ au lieu de } 3,25 \text{ .}$$

Les charges π' correspondantes sont alors:

$$q_3^{\pi'} = 0,953 \quad \text{et} \quad q_4^{\pi'} = 1,047 \text{ .}$$

(L'indice π' reste très voisin de 1 (exactement: 0,999), ce qui justifie l'hypothèse faite plus haut.)

On voit donc que les électrons π' vont se déplacer de façon à contrarier la polarité provoquée par les électrons π . Pratiquement on peut penser que l'atome 3 sera neutre. Pour l'atome terminal la conclusion est moins nette; il est en effet difficile de prévoir, sans reprendre tous les calculs jusqu'à convergence du signe de la charge nette. Cependant il est certain que cet atome sera plus riche en électrons que l'atome terminal 1 qui est hybridé en sp_2 . Toutefois, les écarts entre ces charges sont bien trop faibles pour qu'on puisse en tirer des conclusions nettes relatives à la réactivité de ces sommets.

2. Indices de liaison et distances interatomiques

Nous avons déjà montré que les indices de liaison mobile sont étroitement liés aux distances interatomiques par des relations simples, linéaires. En particulier, entre atomes de carbone sp_2 , nous avons la relation:

$$d_{pq} (\text{\AA}) = 1,520 - 0,190 l_{pq} \quad [6]$$

et entre atomes de carbone sp :

$$d_{pq} (\text{\AA}) = 1,447 - 0,122 l_{pq} \quad [9]$$

où l_{pq} est l'indice total ($\pi + \pi'$).

Entre deux atomes, l'un hybridé en sp , l'autre en sp_2 , on doit avoir une relation analogue. Les constantes 1,520 et 1,447 correspondant à des atomes uniquement liés par leur liaison σ , si l'on admet une règle d'additivité des rayons de liaison pour celles-ci, la relation cherchée sera de la forme:

$$d_{pq} (\text{\AA}) = \frac{1}{2} (1,520 + 1,447) - a l_{pq}$$

où l_{pq} est l'indice π , comme dans le cas de la liaison entre les deux carbones sp_2 .

$$\text{Soit: } d_{pq} (\text{\AA}) = 1,48 - a l_{pq} \text{ .}$$

Pour déterminer la constante a , nous ferons appel au résultat obtenu pour le vinylacétylène dans lequel l'indice $l_{23} = 0,29$ correspond à la distance 1,43 Å.

D'où finalement :

$$d_{pq} (\text{Å}) = 1,48 - 0,17 l_{pq} .$$

On remarquera d'ailleurs en passant que pour $l = 1$, on retrouve avec une excellente précision la longueur 1,31 Å des liaisons de l'allène [13] où malgré l'interaction avec les liaisons C-H, l'indice de liaison du système π (ou π') n'est que peu perturbé par rapport à une liaison double isolée et symétrique.

Nous avons réuni dans le tableau les distances C-C utilisées et celles déduites des indices de liaison par les formules précédentes.

Tableau

| Molécules | Liaisons | Distances utilisées (en Å) | Distances calculées (en Å) |
|------------------|----------|----------------------------|----------------------------|
| Vinylacétylène | 1-2 | 1,335 | 1,339 |
| | 2-3 | 1,430 | (1,430) |
| | 3-4 | 1,206 | 1,209 |
| Divinylacétylène | 1-2 | 1,335 | 1,340 |
| | 2-3 | 1,430 | 1,429 |
| | 3-4 | 1,206 | 1,214 |
| Butatriène | 1-2 | 1,318 | 1,324 |
| | 2-3 | 1,281 | 1,277 |

Il ressort de la comparaison entre les diverses valeurs utilisées et calculées, que nous avons une cohérence correcte qui nous dispense de reprendre les calculs avec une autre géométrie. Comme dans le cas des liaisons entre atomes de même hybridation: $sp_2 - sp_2$ ou $sp - sp$, nous généraliserons la formule précédente lorsque les charges effectives Z des atomes sont quelconques et écrivons :

$$d_{pq} (\text{Å}) = \sqrt{\frac{3,25}{\bar{Z}}} (1,48 - 0,17 l_{pq}) \quad \text{avec: } \bar{Z} = \frac{1}{2} (Z_p + Z_q) .$$

3. Spectres d'absorption

La comparaison avec l'expérience n'est pas très aisée, car les corps que nous avons étudié sont peu stables. Cependant, on peut se faire une idée relativement bonne de la position du maximum de la courbe d'absorption qui correspond à la transition calculée.

Pour le vinylacétylène, on peut voir sur son spectre, effectué en phase gazeuse [2], huit maxima se situant entre 241 et 205 $m\mu$ et dont le plus grand est à 213 $m\mu$, soit environ 5,82 eV. La valeur que nous trouvons (5,9 eV) est donc pleinement satisfaisante. Un spectre effectué dans l'isooctane par GEORGIEFF, CAVE et BLAIKIE [4] montre principalement deux maxima à 219 et 227,5 $m\mu$. L'isooctane introduit par conséquent un effet bathochrome d'environ 0,3 eV. Pour le divinylacétylène, de l'examen des spectres obtenus par PRICE et WALSH [12], il ressort que le maximum d'absorption se situerait environ vers 5,1 eV. D'autre part, GEORGIEFF, CAVE et BLAIKIE [4] trouvent, toujours dans l'isooctane, quatre maxima autour de 253 $m\mu$, soit 4,9 eV; en tenant compte de l'effet bathochrome dû à l'isooctane, on obtient finalement environ 5,2 eV. Ici encore, la valeur que nous obtenons (5,3 eV) est très correcte. Nous noterons en passant que BATUEV, MESHCHERYAKOV et MATVEEVA [3] par des spectres Raman ont pu montrer qu'en

solution la forme *cis* est prépondérante. Enfin pour le butatriène, le maximum observé (dans l'alcool) se situe vers 5,14 eV [13]. L'alcool introduit également un effet bathochrome ($\sim 0,2$ eV pour le butadiène [16]); si bien que là aussi, nous sommes en bon accord avec la valeur que nous avons obtenue (5,3 eV).

Mais plus instructive encore que cette confrontation avec l'expérience est la comparaison avec les dérivés éthyléniques. Par exemple, pour le divinylacétylène nous obtenons 5,3 eV alors que pour l'hexatriène la même méthode donne 5,1 eV [8]; ceci montre que le remplacement d'une double liaison par une triple liaison dans le système conjugué se traduit par un effet *hypsochrome* (environ 0,2 eV). D'après les spectres de l'hexatriène obtenus par PRICE et WALSH [12], le maximum d'absorption paraît se situer entre 4,9 et 5,0 eV, en accord avec notre résultat qui indique que le divinylacétylène est hypsochrome par rapport à l'hexatriène d'environ 0,1 à 0,2 eV.

Ce résultat était facile à prévoir. En effet, si nous nous plaçons dans le cadre de la théorie empirique, on passe de l'hexatriène au divinylacétylène en raccourcissant la liaison 3-4 de 1,34 à 1,21 Å et les liaisons 2-3 et 4-5 de 1,48 à 1,43 Å. Les intégrales d'échange β correspondantes augmentent donc en valeur absolue, la variation de β_{34} étant la plus importante. Or, l'énergie e_i associée à l'orbitale φ_i est :

$$e_i = \sum_r c_{ir}^2 \alpha_r + 2 \sum_{(rs)} c_{ir} c_{is} \beta_{rs} .$$

La variation de l'énergie de la première transition $N \rightarrow V: \varphi_3 \rightarrow \varphi_4$, est alors :

$$\begin{aligned} \Delta(e_4 - e_3) &= 2(c_{43}c_{44} - c_{33}c_{34})\Delta\beta_{34} + 4(c_{42}c_{43} - c_{32}c_{33})\Delta\beta_{23} \\ &= -2(c_{43}^2 + c_{33}^2)\Delta\beta_{34} + 4(c_{42}c_{43} - c_{32}c_{33})\Delta\beta_{23} . \end{aligned}$$

Le coefficient de $\Delta\beta_{23}$ est de l'ordre de 1 et celui de $\Delta\beta_{34}$ de $-0,8$; comme la variation de β_{34} est plus importante que celle de β_{23} (environ 5 fois, puisque l'on a approximativement: $\beta \simeq \beta_0 \exp. (7,00 - 5,26 d)$ [6]), c'est elle qui l'emporte et $\Delta(e_4 - e_3)$ est positif. Donc, le divinylacétylène est retrouvé hypsochrome par rapport à l'hexatriène.

Pour le butatriène, par un calcul algébrique analogue, on retrouverait le fait qu'il est bathochrome par rapport au butadiène (transition à 5,9 eV [5]). En effet, on aboutit à :

$$\Delta(e_3 - e_2) = 2(c_{32}^2 + c_{22}^2)\Delta\beta_{23} .$$

Ici, $\Delta\beta_{23}$ est du même signe et est encore plus grand en valeur absolue que $\Delta\beta_{34}$ du calcul précédent; comme le coefficient de $\Delta\beta_{23}$ est positif et vaut environ $+0,7$, on a bien un effet inverse au précédent.

Bibliographie

- [1] ALMENNINGEN, A., O. BASTIANSEN, and M. TRÆTTEBERG: U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv. AD 265, 318, 13 pp. (1961).
- [2] American Petroleum Institute Research Project 44, 320 (1949).
- [3] BATUEV, M. I., A. P. MESHCHERYAKOV, and A. D. MATVEEVA: Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1959, 1485.
- [4] GEORGIJEFF, K. K., W. T. CAVE, and K. G. BLAKEY: J. Amer. chem. Soc. 76, 5494 (1954).
- [5] JULG, A.: J. Chim. physique 57, 19 (1960).
- [6] — Tetrahedron 19, sup. 2, 25 (1963).
- [7] —, et J. C. DONADINI: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 1798 (1961).
- [8] —, et Ph. FRANÇOIS: J. Chim. physique 57, 63 (1960).

- [9] JULG, A., et A. PELLEGGATTI: Theoret. chim. Acta **2**, 202 (1964).
- [10] — Theoret. chim. Acta **2**, 210 (1964).
- [11] PARR, R. G., and R. S. MULLIKEN: J. chem. Physics **18**, 1338 (1950).
- [12] PRICE, W. C., and A. D. WALSH: Proc. Roy. Soc. A **185**, 182 (1946).
- [13] SCHUBERT, W. M., T. H. LIDDICOET, and W. A. LANKA: J. Amer. chem. Soc. **74**, 569 (1952).
- [14] SERRE, J.: J. Chim. physique **53**, 284 (1956).
- [15] STOICHEFF, B. P.: Canad. J. Physics **33**, 811 (1955).
- [16] WOODWARD, R. B.: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1123 (1941); **64**, 72, 76 (1942).

(Manuscrit reçu le 29 juin/10 septembre, 1964)