

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille

## Structure électronique de l'*o*-benzoquinone (méthode L.C.A.O. améliorée)

Par

JEAN-CLAUDE BÉRY

La théorie L. C. A. O. améliorée est appliquée à l'étude de la structure électronique de l'*o*-benzoquinone. Les indices de liaison obtenus conduisent aux distances interatomiques suivantes: 1,23 Å pour les groupements carbonyles, 1,46 Å pour les liaisons «simples», 1,35 Å pour les liaisons «doubles». Les résultats obtenus pour l'énergie des transitions  $N \rightarrow V$  et  $N \rightarrow A$  et pour le moment dipolaire sont en bon accord avec l'expérience.

Die elektronische Struktur der *o*-Benzochinon-Molekel wird mit Hilfe der verbesserten LCAO-Methode untersucht. Die berechneten Bindungsindizes geben die folgenden interatomaren Abstände: 1,23 Å für die C=O-Bindungen, 1,46 Å für die „Einfachbindungen“, 1,35 Å für die „Doppelbindungen“. Die Werte für die  $N \rightarrow V$ - und  $N \rightarrow A$ -Übergänge und für das Dipolmoment stimmen gut mit der Erfahrung überein.

The improved LCAO theory is applied to *o*-benzoquinone. The mobile bond orders give the following bond distances: 1,23 Å for the C=O bonds, 1,35 Å for the “double” bonds, 1,46 Å for the “single” bonds. The results we got for the  $N \rightarrow V$  and  $N \rightarrow A$  transition energies, and for the dipole moment are in good agreement with the experiment.

### Introduction

Poursuivant l'étude de divers composés quinoniques [1, 8] nous avons abordé le problème de la structure électronique de l'*o*-benzoquinone. Cette molécule a fait l'objet de travaux théoriques par la méthode L. C. A. O. classique qui ne conduit qu'à des résultats très approchés. En particulier le moment dipolaire est nettement surestimé: 7,5 DEBYE [11]. Un calcul selon la méthode PARR, PARISER et POPLÉ conduit à un résultat correct en ce qui concerne la constante de force du groupement carbonyle [4] mais ne permet pas de comparer avec nos résultats qui sont relatifs à d'autres caractéristiques de la molécule. Par ailleurs les distances interatomiques ne sont pas connues expérimentalement. Or la formule proposée par A. JULG permet de calculer ces distances à partir des indices de liaison [7]. L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales étant correct dans le cas de molécules où cette comparaison est possible, il était intéressant d'appliquer la méthode L.C.A.O. améliorée à une molécule dont on ne connaissait pas la géométrie exacte mais qui offrait par ailleurs des points de comparaison avec l'expérience en ce qui concerne les spectres électroniques et le moment dipolaire [5, 10, 11, 12].

### Détermination des caractéristiques moléculaires

#### 1. Géométrie de la molécule

La molécule est supposée plane. Tous les atomes sont hybridés en  $sp_2$  symétrique. En l'absence de données expérimentales sur la géométrie de la molécule nous avons effectué deux calculs préliminaires: un calcul par la méthode L. C. A. O.

empirique en utilisant les paramètres déduits du calcul complet sur la *p*-benzoquinone [8] conduit à des distances interatomiques qui ont été utilisées dans un calcul selon la méthode L. C. A. O. améliorée. Les distances obtenues au terme de ce calcul ont été adoptées pour le calcul définitif soit :

$$d_{12} = 1,23 \text{ \AA}, d_{23} = 1,46 \text{ \AA}, d_{27} = 1,46 \text{ \AA}, d_{34} = 1,35 \text{ \AA}, d_{45} = 1,46 \text{ \AA}$$

les atomes étant numérotés dans l'ordre à partir de l'un des atomes d'oxygène. Ces distances sont peu différentes de celles que nous avons utilisées dans notre calcul sur la *p*-benzoquinone dont les distances sont connues expérimentalement [13] et également voisines de celles du groupement carbonyle du formaldéhyde d'une part et du butadiène d'autre part. Ce phénomène déjà souligné dans le cas de la *p*-benzoquinone met nettement en évidence la forte individualité des groupements carbonyles qui confèrent au cycle un caractère diénique très prononcé.

## 2. Fonctions d'onde moléculaires et énergies associées

Les calculs ont été conduits selon le procédé usuel décrit précédemment [6]. Comme dans le cas de la *p*-benzoquinone les éléments de matrice  $I_{OC}$  et  $I_{CO}$  ne sont pas égaux et nous avons systématiquement utilisé leur valeur moyenne. De plus la théorie exige qu'il y ait cohérence entre les charges effectives  $Z$  utilisées et celles déduites du calcul, cette cohérence étant obtenue par essais successifs. Dans notre calcul définitif nous avons postulé comme valeur de ces charges la moyenne entre les charges effectives  $Z$  postulées et calculées dans le premier essai selon la méthode L. C. A. O. améliorée bien que la géométrie adoptée soit légèrement différente. Comme on peut le constater, ce choix nous a permis de n'effectuer qu'un seul essai, les écarts observés entre les charges nucléaires effectives postulées et calculées (*vide infra*) n'étant pas significatifs.

Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= +0,414223 (\chi_1 + \chi_8) + 0,532366 (\chi_2 + \chi_7) + \\ &\quad + 0,181182 (\chi_3 + \chi_6) + 0,110360 (\chi_4 + \chi_5) & e_1 &= -18,077 \text{ eV} \\ \varphi_2 &= +0,524565 (\chi_1 - \chi_8) + 0,418708 (\chi_2 - \chi_7) + \\ &\quad + 0,205663 (\chi_3 - \chi_6) + 0,084962 (\chi_4 - \chi_5) & e_2 &= -16,635 \text{ eV} \\ \varphi_3 &= -0,198567 (\chi_1 + \chi_8) - 0,089606 (\chi_2 + \chi_7) + \\ &\quad + 0,378522 (\chi_3 + \chi_6) + 0,556114 (\chi_4 + \chi_5) & e_3 &= -15,199 \text{ eV} \\ \varphi_4 &= -0,271527 (\chi_1 - \chi_8) + 0,002430 (\chi_2 - \chi_7) + \\ &\quad + 0,530242 (\chi_3 - \chi_6) + 0,380933 (\chi_4 - \chi_5) & e_4 &= -13,232 \text{ eV} \\ \varphi_5 &= +0,467019 (\chi_1 + \chi_8) - 0,330777 (\chi_2 + \chi_7) + \\ &\quad - 0,281679 (\chi_3 + \chi_6) + 0,305183 (\chi_4 + \chi_5) & e_5 &= -4,993 \text{ eV} \\ \varphi_6 &= +0,308829 (\chi_1 - \chi_8) - 0,395538 (\chi_2 - \chi_7) + \\ &\quad - 0,175099 (\chi_3 - \chi_6) + 0,466385 (\chi_4 - \chi_5) & e_6 &= -1,236 \text{ eV} \\ \varphi_7 &= -0,266241 (\chi_1 + \chi_8) + 0,314871 (\chi_2 + \chi_7) + \\ &\quad - 0,494521 (\chi_3 + \chi_6) + 0,292269 (\chi_4 + \chi_5) & e_7 &= -1,215 \text{ eV} \\ \varphi_8 &= -0,236071 (\chi_1 - \chi_8) + 0,410156 (\chi_2 - \chi_7) + \\ &\quad - 0,381951 (\chi_3 - \chi_6) + 0,360772 (\chi_4 - \chi_5) & e_8 &= +3,031 \text{ eV} \end{aligned}$$

les  $\chi_i$  désignant les orbitals atomiques orthogonalisés.

## 3. Charges électroniques. Charges nucléaires effectives

Les charges électroniques  $\pi$  sont les suivantes :

$$q_1 = q_8 = 1,122; q_2 = q_7 = 0,931; q_3 = q_6 = 1,000; q_4 = q_5 = 0,947$$

correspondant aux charges effectives :

$$Z_1 = Z_8 = 4,507; Z_2 = Z_7 = 3,274; Z_3 = Z_6 = 3,250; Z_4 = Z_5 = 3,269 .$$

Ces charges sont en accord correct avec les charges nucléaires effectives que nous avons postulées :

$$Z_1 = 4,512; Z_2 = 3,278; Z_3 = 3,250; Z_4 = 3,261 .$$

## 4. Indices de liaison. Distances interatomiques

$l_{12} = 0,915$	$d_{12} = 1,230 \text{ \AA}$
$l_{23} = 0,300$	$d_{23} = 1,460 \text{ \AA}$
$l_{27} = 0,232$	$d_{27} = 1,470 \text{ \AA}$
$l_{34} = 0,900$	$d_{34} = 1,348 \text{ \AA}$
$l_{45} = 0,338$	$d_{45} = 1,452 \text{ \AA}$ ,

les distances calculées sont donc en bon accord avec la géométrie adoptée.

## 5. Moment dipolaire

Le moment  $\pi$  calculé en utilisant la moyenne entre les charges postulées et celles obtenues en fin de calcul vaut 2,17 Debye. Le moment dû à la présence des doublets électroniques libres sur les atomes d'oxygène a été évalué en déterminant le centre de gravité des orbitales hybrides décrivant ces doublets. Pour l'orbitale  $2 p_\sigma$  nous avons utilisé la fonction hydrogénoïde de Slater correspondant à la charge nucléaire effective  $Z = 4,510$  et pour orbitale  $2 s'$  la fonction de  $Z = 4,510$  orthogonalisée à l'orbitale  $1 s$  de  $Z = 7,690$  soit :  $(2 s') = 1,028 (2 s) - 0,237 (1 s)$ . Dans ces conditions on trouve  $OG^- = 0,322 \text{ \AA}$  ce qui conduit à attribuer à chaque doublet un moment de 1,55 Debye, soit, pour la molécule, un moment de 2,68 Debye porté par l'axe de symétrie et dirigé dans le même sens que le moment  $\pi$ . En supposant que le moment dû aux liaisons  $\sigma$  est négligeable, le moment dipolaire total de l'orthobenzoquinone est donc égal à 4,85 Debye.

## 6. Spectres électroniques

*Transitions  $N \rightarrow V$  ou  $\pi \rightarrow \pi'$*  : La première transition  $N \rightarrow V$  met en jeu une énergie de 3,6 eV. Son moment de transition, perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule vaut 0,85 Å. Les autres transitions calculées mettent en jeu des énergies notablement plus grandes : 5,8 ; 6,4 ; 6,8 eV respectivement.

*Transitions  $N \rightarrow A$  ou  $n \rightarrow \pi'$*  : Évaluée selon le procédé décrit dans un article antérieur [8], l'énergie des transitions  $N \rightarrow A$  confondues se situe à 2,4 eV. La faible valeur de l'intégrale de recouvrement des orbitales  $p$  pures décrivant les doublets électroniques des atomes d'oxygène 1 et 8 ( $S_{p_1 p_8} = 0,01$ ) nous permet de supposer que les doublets sont pratiquement indépendants. Dans ces conditions la séparation entre les niveaux  $p$  est de l'ordre de 0,002 eV.

## Discussion des résultats. Comparaison avec l'expérience

### 1. Moment dipolaire

Expérimentalement le moment dipolaire de l'*o*-benzoquinone est de 5,1 Debye [11]. Dans notre calcul une légère imprécision subsiste du fait que nous ne sommes pas rigoureusement à la cohérence des charges. Néanmoins des calculs antérieurs ont montré qu'en utilisant la moyenne entre les charges calculées et postulées on atteignait rapidement la cohérence. Il était donc raisonnable d'utiliser ces charges moyennes pour calculer le moment dipolaire  $\pi$  [9]. D'autre part nous n'avons pas introduit de moment  $\sigma$  car dans le cas de molécules contenant le groupement carbonyle des travaux antérieurs ont montré que l'on pouvait négliger le déplacement des électrons  $\sigma$  le long de la liaison C — O [3]. Le résultat trouvé (4,85 Debye) en bon accord avec l'expérience justifie par ailleurs cette approximation.

### 2. Spectres électroniques

Le spectre d'absorption de l'*o*-benzoquinone a été étudié par différents auteurs [5, 10, 11, 12]. Le spectre comprend:

une bande large d'intensité assez forte ( $\log \varepsilon = 3,24$ ) dont le maximum se situe vers 375 m $\mu$  soit 3,31 eV;

une bande large d'intensité plus faible ( $\log \varepsilon = 1,48$ ) dont le maximum se situe vers 570 m $\mu$  soit 2,18 eV.

La bande de forte intensité à 3,3 eV correspond à la transition  $N \rightarrow V$  permise prévue par notre calcul à 3,6 eV. L'écart observé est du même ordre de grandeur que celui que l'on observe dans d'autres molécules contenant le groupement carbonyle [2, 9] et provient certainement des approximations faites dans notre calcul sur les valeurs des intégrales  $I_{OC}$  et  $I_{CO}$ . La bande d'intensité plus faible est attribuée aux transitions  $N \rightarrow A$  prévues à 2,4 eV. Du fait du chevauchement dans cette région du spectre des bandes  $N \rightarrow A$  et  $N \rightarrow V$ , le maximum correspondant aux transitions  $N \rightarrow A$  seules est difficile à situer exactement. Notre valeur est néanmoins en accord correct avec l'expérience et l'écart observé est à rapprocher de celui que nous avons constaté dans le cas de la *p*-benzoquinone (0,3 eV) qui présente un spectre d'absorption [8] beaucoup plus net.

### 3. Paramètres empiriques

Identifiant les éléments de matrice  $L_{pq}$  obtenus par notre calcul aux paramètres de la théorie empirique on obtient:

$$\begin{array}{ll} \alpha_{\text{O}} = \alpha + 0,60 \beta & \\ \alpha_{\text{C}_2} = \alpha + 0,31 \beta & \beta_{\text{C}=\text{O}} = 1,08 \beta \\ \alpha_{\text{C}_3} = \alpha + 0,15 \beta & \beta_{\text{C}-\text{C}} = 0,53 \beta \\ \alpha_{\text{C}_4} = \alpha + 0,14 \beta & \beta_{\text{C}=\text{C}} = 0,94 \beta \end{array}$$

$\alpha$  désignant l'intégrale coulombienne de l'atome de carbone et  $\beta$  l'intégrale d'échange entre les atomes de carbone de l'éthylène.

Nous remercions Monsieur le professeur ANDRÉ JULG qui nous a suggéré cette étude et qui a bien voulu relire le manuscrit.

**Bibliographie**

- [1] BÉRY, J. C., et M. BONNET: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **258**, 1805 (1964).
- [2] BONNET, M., et M. COCORDANO: Bull. Soc. chim. France **1962**, 1705.
- [3] — Thèse, p. 40, Marseille 1964.
- [4] BRATOŽ, S., et S. BESNAÏNOU: J. chem. Physics **34**, 1142 (1961).
- [5] HORNER, L., u. H. LANG: Chem. Ber. **89**, 2770 (1956).
- [6] JULG, A.: J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
- [7] — Tetrahedron **19**, suppl. **2**, 25 (1963).
- [8] —, J. C. BÉRY et M. BONNET: Tetrahedron **20**, 2237 (1964).
- [9] —, et M. BONNET: Tetrahedron **20**, 2243 (1964).
- [10] MASON, H. S.: J. biol. Chem. **181**, 803 (1949).
- [11] NAGAKURA, S., and A. KUBOYAMA: J. Amer. chem. Soc. **76**, 1003 (1954).
- [12] TEUBER, H. J., u. G. STAIGER: Chem. Ber. **88**, 808 (1955).
- [13] TROTTER, J.: Acta crystallogr. **13**, 86 (1960).

*(Manuscrit reçu le 25 juin 1965)*