

Laboratoire de Chimie Structurale, Collège Scientifique Universitaire, Pau, France

## Étude des spectres électroniques de quelques p. quinones polycycliques par la méthode de Pariser-Parr-Pople

Par

CLAUDE LEIBOVICI et JEAN DESCHAMPS

Le calcul des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre l'état fondamental et les états singulets monoexcités des p. benzo, naphto 1 - 4, anthra 9 - 10 et anthra 1 - 4 quinones a été effectué par la méthode de Pariser-Parr-Pople, avec interaction de toutes les configurations monoexcitées. Les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ont été également étudiées par une méthode empirique. Les résultats obtenus permettent de rendre compte des spectres expérimentaux.

$\pi \rightarrow \pi^*$  type transitions between the ground and singlet monoexcited states of four p. quinones (p. benzo, 1 - 4 naphto, 9 - 10 anthra and 1 - 4 anthra) have been computed by means of the Pariser-Parr-Pople's method, including interaction between all monoexcited configurations.  $n \rightarrow \pi^*$  transitions have been estimated, using an approximate method. The results are in satisfying agreement with experimental data.

Es wurden  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge zwischen Grundzustand und einfach angeregten Zuständen von vier p-Chinonen (p-Benzo-, 1,4-Naphto-, 9,10-Anthra-, 1,4-Anthrachinon) mit Hilfe der Pariser-Parr-Pople-Methode berechnet, unter Einschluß der Wechselwirkung aller einfach angeregten Konfigurationen.  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge wurden mit einer Näherungsmethode untersucht. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den experimentellen Daten ist zufriedenstellend.

Si les p. quinones ont déjà fait l'objet de nombreux travaux théoriques dans le cadre de la méthode empirique de Hückel [8, 17, 21, 22, 31, 35], par contre, à notre connaissance, la p. benzoquinone seule a été étudiée par des méthodes plus élaborées [2, 1, 18, 19, 23, 42].

Les calculs exposés ici concernent les p. benzo, naphto 1 - 4, anthra 9 - 10 et anthra 1 - 4 quinones. Si les trois premières ont été l'objet d'examen expérimentaux dans des conditions diverses [3, 7, 9, 12, 13, 27, 30, 35, 39, 41], par contre l'anthraquinone 1 - 4 n'a été étudiée qu'à l'état dissous et par deux des auteurs seulement [13, 35].

Pour chacune des quatre quinones, les résultats rencontrés dans la littérature donnent les renseignements suivants, faisant apparaître trois principales régions spectrales, (les valeurs des maxima d'absorption pouvant différer suivant les solvants utilisés):

La bande de la région I, en ce qui concerne les p. benzo, naphto 1 - 4 et anthra 9 - 10 quinones, a été attribuée, d'après ses caractéristiques expérimentales, à une transition du type  $n \rightarrow \pi^*$  [40].

Pour pouvoir effectuer des comparaisons, nous n'utiliserons dans la suite de ce travail que les résultats obtenus pour les quatre quinones par HARTMANN et LORENZ [13] en solution dans le dioxanne et POQUET [35] en solution chloroformique.

Tableau 1. *Revue bibliographique des résultats expérimentaux*

Molécule	Région I	Région II	Région III
p. benzoquinone [3, 9, 10, 13, 28, 30, 35, 39]	de 410 à 490 m $\mu$ Bande à structure vibrationnelle suivant les solvants $\epsilon_{\max} \sim 30$	de 276 à 296 m $\mu$ 1 maximum d'absorption $\epsilon_{\max} \sim 400$	de 238 à 250 m $\mu$ 1 maximum d'absorption $\epsilon_{\max} \sim 20000$
naphtoquinone 1 - 4 [6, 9, 12, 13, 28, 35, 40]	de 415 à 435 m $\mu$ $\epsilon_{\max} \sim 50$	de 286 à 340 m $\mu$ 2 maxima d'absorption $\epsilon_{\max} \sim 3000$	de 241 à 260 m $\mu$ jusqu'à 4 maxima $\epsilon_{\max} \sim 22000$
anthraquinone 9 - 10 [9, 13, 28, 35, 40]	de 295 à 415 m $\mu$ $\epsilon_{\max} \sim 100$	de 322 à 327 m $\mu$ 1 maximum d'absorption $\epsilon_{\max} \sim 5000$	de 251 à 275 m $\mu$ jusqu'à 3 maxima $\epsilon_{\max} \sim 50000$
anthraquinone 1 - 4 [13, 35]	de 405 à 414 m $\mu$ $\epsilon_{\max} \sim 5000$	de 295 à 359 m $\mu$ jusqu'à 4 maxima d'absorption $\epsilon_{\max} \sim 20000$	de 236 à 260 m $\mu$ 2 maxima d'absorption $\epsilon_{\max} \sim 60000$

## I. Conditions de calcul

### 1. Méthode

Nous avons employé la méthode de PARISER-PARR-POPLE [33, 34], les orbitales moléculaires étant supposées construites sur des orbitales orthogonalisées de LÖWDIN [25], avec une correction systématique des charges effectives de Slater et des grandeurs qui en dépendent (potentiels d'ionisation atomiques, intégrales mono et bicentriques) [24]. Nous avons de plus supposé constante, comme la plupart des auteurs, la contribution des intégrales de pénétration. Nous avons tenu compte dans nos calculs de l'interaction de toutes les configurations singulets monoexcitées des seuls électrons  $\pi$  du système conjugué\*.

### 2. Géométries moléculaires

Nous avons choisi la valeur 117° 30' pour les angles (6 - 1 - 2) de la p. benzoquinone, (9 - 1 - 2) de la naphtoquinone 1 - 4, (13 - 9 - 11) de l'anthraquinone 9 - 10 et (11 - 1 - 2) de l'anthraquinone 1 - 4 d'après les résultats cristallographiques [11, 38, 43], les autres angles des cycles quinoniques s'en déduisant; la valeur 120° a été uniformément adoptée pour les angles des noyaux benzéniques adjacents au cycle quinonique [11, 38].

La longueur des liaisons carbonyle a été supposée constante et égale à 1,225 Å comme dans l'aldéhyde formique [14], ce qui correspond d'ailleurs aux déterminations récentes de la longueur de la liaison C=O dans quelques quinones [11, 43]. Nous n'avons pas pu conserver pour les doubles liaisons C=C très localisées des quinones „vraies“ les longueurs obtenues par les cristallographes ( $\sim 1,32$  Å),

\* Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I.B.M. 704 de l'Institut Blaise Pascal du C.N.R.S. à l'aide d'un programme de calcul réalisé par M. G. BÉSSIS du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée.

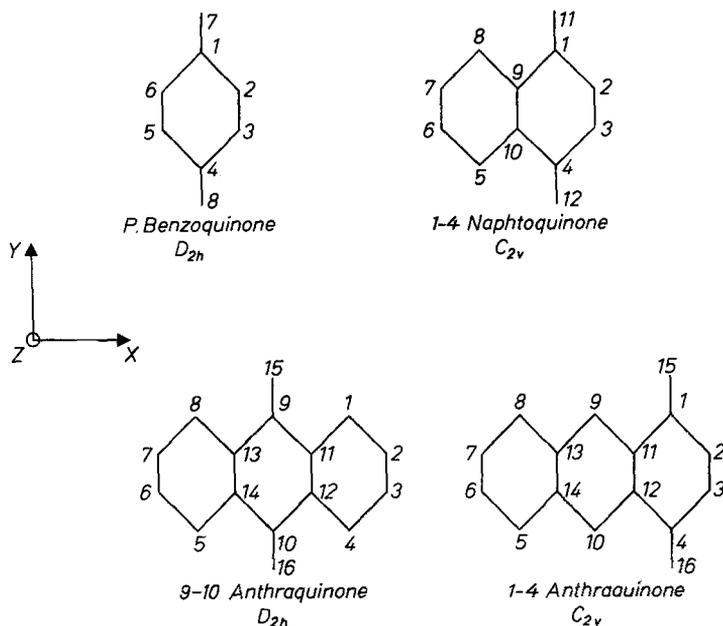


Fig. 1. Numérotation des atomes, axes de référence et symétries des molécules supposées planes

inférieures à celle de l'éthylène. Aussi avons nous préféré les déduire des diagrammes moléculaires précédemment obtenus dans le cadre de la méthode empirique de Hückel [8], en utilisant une relation analogue à celle proposée par COULSON et LONGUET-HIGGINS [6].

$$d_{C-C} = 1,543 - \frac{13,87 p_{CC}}{44 + 29 p_{CC}} \quad (\text{valable pour } 0 \leq p_{CC} \leq 1).$$

Nous avons ainsi adopté les longueurs suivantes :

p. benzoquinone:  $d_{1-2} = 1,48 \text{ \AA}$   
 $d_{2-3} = 1,36 \text{ \AA}$

naphtoquinone 1 - 4:  $d_{1-2} = d_{1-9} = 1,48 \text{ \AA}$   
 $d_{2-3} = 1,36 \text{ \AA}$   
 $d_{6-7} = d_{7-8} = d_{9-10} = 1,40 \text{ \AA}$

anthraquinone 9 - 10:  $d_{1-2} = d_{1-11} = d_{2-3} = d_{11-12} = 1,40 \text{ \AA}$   
 $d_{9-11} = 1,48 \text{ \AA}$

anthraquinone 1 - 4:  $d_{2-3} = 1,36 \text{ \AA}$   
 $d_{9-11} = d_{9-14} = d_{8-14} = d_{7-8} = d_{6-7} = d_{13-14} = d_{11-12} =$   
 $= 1,40 \text{ \AA}$   
 $d_{1-2} = d_{1-11} = 1,48 \text{ \AA}.$

En Appendice (Tab. 9), à titre de vérification de leur validité, les distances postulées sont comparées à celles que l'on obtient à partir des diagrammes moléculaires calculés pour l'état fondamental des molécules par la méthode du champ autohérent.

## 3. Paramètres

Avant correction des charges effectives, nous avons utilisé pour les potentiels d'ionisation, les électroaffinités et les charges de Slater, les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} I^\circ(\text{C}) &= 11,22 \text{ eV} & A^\circ(\text{C}) &= 0,69 \text{ eV} & Z^\circ(\text{C}) &= 3,25 \\ I^\circ(\text{O}) &= 17,17 \text{ eV} & A^\circ(\text{O}) &= 2,87 \text{ eV} & Z^\circ(\text{O}) &= 4,55 . \end{aligned}$$

Pour les intégrales de „coeur“ relatives aux liaisons C-C de la molécule, nous avons adopté une loi exponentielle analogue à celle proposée par PARISER et PARR [33]

$$\beta_{\text{CC}}^{\text{coeur}} = -2423 e^{-4,96 d} \quad (\beta_{\text{CC}} \text{ en eV}, d_{\text{CC}} \text{ en \AA})$$

qui permet, dans nos conditions de calcul (interaction de toutes les configurations monoexcitées) de reproduire avec une erreur inférieure à 2% l'énergie des transitions

$$\begin{aligned} {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g & \quad \text{de l'éthylène} & (d_{\text{CC}} &= 1,353 \text{ \AA}) \\ {}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g} & \quad \text{du benzène} & (d_{\text{CC}} &= 1,397 \text{ \AA}) . \end{aligned}$$

Le paramètre de „coeur“ relatif à la liaison carbonyle des composés quinoniques a été fixé à  $-2,36$  eV, de façon à retrouver l'énergie associée à la transition expérimentale la plus intense du spectre électronique de la p. benzoquinone [23].

Cette valeur, nettement inférieure à celles jusqu'à présent utilisées pour des calculs analogues sur des composés carbonylés [1, 2, 19, 26, 32], mais très proche de celle évaluée semi-théoriquement par OHNO [29], située à 185 m $\mu$  la transition  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$  du formaldéhyde, en bon accord avec l'interprétation du spectre expérimental donnée sans référence par JAFFE et ORCHIN [16] dans leur récent ouvrage.

## II. Résultats théoriques

1. Transitions du type  $\pi \rightarrow \pi^*$ 

Dans les Tab. 2 - 5, nous ne reproduisons les résultats, obtenus après interaction de toutes les configurations monoexcitées, que pour les énergies de transition du type  $\pi \rightarrow \pi^*$  inférieures à 7 eV. La grandeur et la direction relativement aux axes précédemment indiqués (Fig. 1) du moment  $Q$ , ainsi que la force d'oscillateur  $f$ , associées à chaque transition sont également indiquées.

Tableau 2. Spectre théorique de la p. benzoquinone

Transition	${}^1AE(\text{eV})$	$Q(\text{\AA})$	$f$
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	0,000	Référence	Référence
${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$	4,482	0	0
${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	5,052	1,438 (y)	0,914
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	6,373	0	0
${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	6,739	0,257 (y)	0,039
${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$	6,813	0	0
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	6,850	0	0
${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	6,911	0,473 (x)	0,136

Tableau 3. *Spectre théorique de la naphthoquinone 1 - 4*

Transition	${}^1\Delta E_{(ev)}$	$Q(\text{\AA})$	f
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	0,000	Référence	Référence
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	4,229	0,303 (y)	0,034
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	4,257	0,495 (x)	0,091
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,002	0,910 (y)	0,362
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,358	0,817 (x)	0,313
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,558	0,870 (y)	0,367
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,264	0,607 (y)	0,202
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,281	0,341 (x)	0,064
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,654	0,734 (y)	0,313
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,689	0,892 (x)	0,466
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,911	0,153 (x)	0,014

Tableau 4. *Spectre théorique de l'anthraquinone 9 - 10*

Transition	${}^1\Delta E_{(ev)}$	$Q(\text{\AA})$	f
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	0,000	Référence	Référence
${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$	4,242	0	0
${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	4,293	0,755 (x)	0,214
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	4,373	0	0
${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	4,554	0,809 (y)	0,260
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	5,358	0	0
${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	5,453	1,506 (x)	1,081
${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$	5,557	0	0
${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	5,713	0,534 (y)	0,142
${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	6,093	1,136 (y)	0,688
${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$	6,346	0	0
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	6,423	0	0
${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	6,490	1,213 (x)	0,834
${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$	6,766	1,230 (y)	0,894
${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$	6,787	0,439 (x)	0,114
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	6,875	0	0
${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_g$	6,882	0	0

Tableau 5. *Spectre théorique de l'anthraquinone 1 - 4*

Transition	${}^1\Delta E_{(ev)}$	$Q(\text{\AA})$	f
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	0,000	Référence	Référence
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	3,700	0,678 (x)	0,149
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	3,882	0,298 (y)	0,030
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	4,599	1,025 (x)	0,423
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	4,743	0,320 (y)	0,042
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,024	0,704 (y)	0,218
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,377	1,307 (y)	0,804
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,560	0,988 (x)	0,475
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,829	0,909 (x)	0,421
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,880	0,287 (y)	0,042
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,179	0,100 (y)	0,005
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,355	1,141 (x)	0,723
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,430	0,687 (y)	0,265
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,644	0,433 (x)	0,109
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	6,649	0,318 (y)	0,059
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	6,854	0,229 (x)	0,031

## 2. Transitions du type $n \rightarrow \pi^*$

N'ayant pas introduit dans le calcul les électrons de paires libres des atomes d'oxygène, nous voudrions tenter, par une approximation empirique, d'évaluer, à partir des énergies des orbitales moléculaires autocohérentes, l'énergie correspondant à une transition  $n \rightarrow \pi^*$  entre états singulets.

Dans la méthode du champ autocohérent, l'énergie nécessaire à l'excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire  $\pi_a$  à une orbitale moléculaire  $\pi_b^*$  est donnée, pour la transition singulet fondamental — singulet monoexcité, par

$${}^1\Delta E_{\pi_a \rightarrow \pi_b^*} = e_b - e_a - J_{ab} + 2 K_{ab} . \quad [34]$$

Les résultats obtenus avant interaction des configurations pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des quatre quinones étudiées s'expriment, en première approximation, comme nous l'avons vérifié graphiquement, en fonction de  $e_a$  et  $e_b$  par une relation linéaire

$${}^1\Delta E_{\pi_a \rightarrow \pi_b^*} \simeq A (e_b - e_a) + B .$$

Une telle relation peut vraisemblablement être étendue au cas des transitions  $n \rightarrow \pi^*$ .

On aurait donc :

$${}^1\Delta E_{\varphi_n \rightarrow \pi_b^*} \simeq A' (e_b - e_n) + B' .$$

Si enfin, nous supposons que l'énergie associée aux orbitales  $\varphi_n$  des paires libres reste pratiquement constante pour les molécules étudiées qui forment une série cohérente (ce qui revient à admettre que le premier potentiel d'ionisation des électrons de ces paires libres ne varie que peu dans ces composés), on a :

$${}^1\Delta E_{\varphi_n \rightarrow \pi_b^*} \simeq A' e_b + B'' .$$

On peut calculer les coefficients  $A'$  et  $B''$  à partir des résultats expérimentaux relatifs à la p. benzoquinone et la naphtoquinone 1 — 4 [35], obtenant ainsi :

$${}^1\Delta E_{\varphi_n \rightarrow \pi_b^*} \simeq 0,236 e_b + 4,034 \quad (\text{en eV})$$

relation qui permet de situer respectivement à 3,00 eV (415  $m\mu$ ) et 2,97 eV (418  $m\mu$ ) les transitions  $n \rightarrow \pi_1^*$  de l'antraquinone 9 — 10 et de l'antraquinone 1 — 4.

## III. Comparaison avec les résultats expérimentaux

### 1. Confrontation des résultats

Dans les Tab. 6 — 8, nous avons groupé les résultats théoriques et expérimentaux pour chacune des régions spectrales précédemment envisagées (cf. Tab. 1).

Cette région correspond aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des premiers composés. On peut remarquer que la valeur calculée de la transition  $n \rightarrow \pi_1^*$  pour l'antraquinone 9 — 10, par utilisation de la formule empirique mentionnée plus haut, est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des quinones sont, en admettant la planéité de ces molécules, théoriquement interdites compte tenu des symétries des orbitales concernées et ne se traduisent donc que par des bandes de faible intensité, dont l'existence et la structure vibrationnelle ont déjà été analysées, surtout dans le cas de la p. benzoquinone [15]. Nous ne reprendrons pas ici la discussion de l'interaction „vibronique“ qui permet de les observer.

## Région I

Tableau 6

Molécule	Résultats théoriques		Résultats expérimentaux			
	$\Delta E$ (eV)	f	d'après HARTMANN et LORENZ [13]		d'après POQUET [35]	
	$\Delta E$ (eV)	f	$\Delta E$ (eV)	$\epsilon_{\max}$	$\Delta E$ (eV)	$\epsilon_{\max}$
p. benzoquinone	(2,83) <sup>a</sup>	0	2,73	—	2,83	20
naphthoquinone 1 – 4	(2,92) <sup>a</sup>	0	2,96	40	2,92	40
anthraquinone 9 – 10	3,00 <sup>a</sup>	0	3,10	80	3,07	100
anthraquinone 1 – 4	3,88 (y)	0,03	3,07	3200	3,00	5000
	3,70 (x)	0,15				
	2,97 <sup>a</sup>	0				

<sup>a</sup> Transition  $n \rightarrow \pi_1^*$ .

On peut remarquer que seule l'anthraquinone 1 – 4 présente, d'après les résultats théoriques, deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  dont une d'intensité moyenne à côté de la transition  $n \rightarrow \pi_1^*$ . La bande large expérimentale dont le maximum d'absorption se situe aux environs de 3 eV correspond donc très certainement aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et la bande  $n \rightarrow \pi^*$  s'y trouve masquée. L'épaulemment précédemment observé par POQUET à 517 m $\mu$  est dû à une impureté [5].

Seule la p. benzoquinone ne devrait pas présenter de bande dans cette région, la transition  $B_{1g} \leftarrow A_g$  à 4,48 eV étant théoriquement interdite. Des analyses de

## Région II

Tableau 7

Molécule	Résultats théoriques		Résultats expérimentaux			
	$\Delta E$ (eV)	f	d'après HARTMANN et LORENZ [13]		d'après POQUET [35]	
	$\Delta E$ (eV)	f	$\Delta E$ (eV)	$\epsilon_{\max}$	$\Delta E$ (eV)	$\epsilon_{\max}$
p. benzoquinone	4,48	0	4,34	200	4,28	300
naphthoquinone 1 – 4	4,26 (x)	0,09	3,80	3000	3,71	3000
	4,23 (y)	0,03				
anthraquinone 9 – 10	4,55 (y)	0,26	3,84	6000	3,80	5000
	4,37	0				
	4,29 (x)	0,21				
	4,24	0				
anthraquinone 1 – 4	5,36 <sup>a</sup> (y)	0,80	4,36	11000	4,30	16000
	5,02 <sup>a</sup> (y)	0,22	4,22	11000	4,14	20000
	4,74 (y)	0,42	3,62	1800	3,92	5000
	4,60 (x)	0,04	3,46	2000		

<sup>a</sup> Ces transitions sont également reprises dans le tableau relatif à la région III, car pour ce composé, il est plus difficile, tant du point de vue théorique qu'expérimental, de séparer les deux régions aussi nettement que pour les trois premiers.

l'existence et de la structure de la bande expérimentale de la région de 4,3 eV ont été faites [15, 37], conduisant à l'interaction avec la bande permise  $B_{2u} \leftarrow A_g$  de la région III par l'intermédiaire des vibrations intramoléculaires. La faible intensité de la bande expérimentale à 4,3 eV est ainsi justifiée.

Les résultats théoriques laissent prévoir dans le cas des autres quinones des systèmes de bandes  $\pi \rightarrow \pi^*$  susceptibles d'être intenses, en particulier celles de l'anthraquinone 1 - 4.

Les spectres expérimentaux de la naphtoquinone 1 - 4 et l'anthraquinone 9 - 10 présentent dans cette région une seule bande assez large résultant sans toute de la superposition de deux transitions voisines dont les moment seraient perpendiculaires.

L'anthraquinone 1 - 4 présente un système plus complexe, d'ailleurs difficilement séparable de la région III. On peut remarquer dans les résultats théoriques que les transitions ayant les forces d'oscillateur les plus élevées correspondent à des moments parallèles à l'axe des groupements carbonyle.

## Région III

Tableau 8

Molécule	Résultats théoriques		Résultats expérimentaux			
			d'après HARTMANN et LORENZ [13]		d'après POQUET [35]	
	$\Delta E$ (eV)	f	$\Delta E$ (eV)	$\epsilon_{\max}$	$\Delta E$ (eV)	$\epsilon_{\max}$
p. benzoquinone	5,05 (y)	0,91	5,22	20000	5,07	24000
naphtoquinone 1 - 4	5,56 (y)	0,37	4,99	20000	5,03	22000
	5,36 (x)	0,31			4,93	24000
	5,00 (y)	0,36			4,78	13000
anthraquinone 9 - 10	5,71 (y)	0,14	4,95	50000	4,89	50000
	5,56	0	4,69	20000	4,70	20000
	5,45 (x)	1,08	4,51	14000	4,53	16000
	5,36	0				
anthraquinone 1 - 4	5,88 (y)	0,04	4,78	22000	5,26	63000
	5,83 (x)	0,42			4,93	16000
	5,56 (x)	0,47				
	5,36 <sup>a</sup> (y)	0,80				
	5,02 <sup>a</sup> (y)	0,22				

<sup>a</sup> cf: note <sup>a</sup> du Tab. 7.

La p. benzoquinone ne présente qu'une seule transition très intense ( $B_{2u} \leftarrow A_g$ ). Nous avons d'ailleurs utilisé la valeur expérimentale pour déterminer le paramètre  $\beta_{C=O}^{COOH}$  employé dans nos calculs [23].

Les résultats théoriques concernant les trois autres quinones laissent prévoir trois transitions d'égale intensité pour la naphtoquinone, une transition très intense, une d'intensité faible et deux transitions interdites pour l'anthraquinone 9 - 10 et enfin trois ou quatre transitions pour l'anthraquinone 1 - 4, dont seule celle à 5,88 eV est d'intensité très faible.

Il est remarquable de constater que les spectres expérimentaux montrent l'existence de sous maxima sur l'enveloppe de la bande intense obtenue dans cette région. Ces sous maxima sont sans doute la traduction de l'existence de plusieurs transitions, mais il paraît difficile, au stade actuel des données expérimentales, de tenter de préciser davantage les attributions individuelles.

## 2. Discussion

Nous n'avons pu comparer les calculs théoriques qu'à des résultats expérimentaux concernant les solutions, pour lesquelles on n'observe que les enveloppes des bandes d'absorption. Les maxima de ces enveloppes ne correspondent pas nécessairement aux transitions O-O entre états dont les quanta de vibration sont nuls, encore moins entre valeurs minima d'énergie de chaque état qui seraient, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les données correspondant à notre calcul. Il serait donc nécessaire d'obtenir pour ces quinones des renseignements précis sur les valeurs expérimentales des transitions O-O par analyse des structures des bandes d'absorption et de luminescence.

En outre, des mesures de polarisation, qui semblent jusqu'alors n'avoir été effectuées que dans le cas de la p. benzoquinone [39], seraient nécessaires pour permettre une comparaison plus complète, les résultats théoriques laissant prévoir des transitions très voisines de symétries différentes.

On peut remarquer que l'accord des valeurs absolues des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  théoriques et expérimentales n'est pas excellent pour les trois quinones supérieures, bien que les sens de variation soient corrects. Cependant si l'on examine les résultats expérimentaux et théoriques de la naphthoquinone 1-4 et de l'anthraquinone 9-10 dans la région II, on constate un écart d'environ 0,6 eV entre les valeurs moyennes théoriques des énergies des transitions permises et la valeur expérimentale du maximum de l'enveloppe.

Il apparaît qu'une diminution des énergies théoriques de l'ordre de 0,6 eV les amènerait à une bien meilleure concordance avec les résultats expérimentaux, sauf bien entendu pour la bande à 5,07 eV du spectre de la p. benzoquinone. On peut même constater qu'une diminution d'un tel ordre situerait à 3,9 eV la transition interdite du spectre de la p. benzoquinone; or le spectre du dérivé monométhylé de cette molécule, que l'on pourrait a priori supposer peu différent de celui de la p. benzoquinone, à l'exception de la levée d'interdiction de la bande  $B_{1g} \leftarrow A_g$ , présente précisément une bande d'intensité moyenne à 3,94 eV [3]. Cela signifie peut être que notre choix de la bande expérimentale à 5,07 eV de la p. benzoquinone pour déterminer la valeur empirique du paramètre  $\beta_{C=O}^{\text{coeur}}$ , choix dicté par des raisons de simplification de calcul (nombre d'atomes et symétrie élevée de la molécule), n'est pas nécessairement le meilleur possible. Si l'on pouvait disposer d'une valeur expérimentale sûre pour l'une des composantes de la bande médiane du spectre électronique de la naphthoquinone 1-4 par exemple, ce serait peut-être là une bien meilleure référence pour la détermination de ce paramètre.

Enfin, nos calculs n'ont été effectués qu'en tenant compte de la seule interaction des configurations monoexcitées. La prise en considération des configurations diexcitées, ou au moins d'un nombre suffisant de ces dernières, entraînerait certainement une amélioration considérable des résultats, si l'on se réfère aux travaux déjà publiés à ce sujet [20, 36].

Malgré ces remarques, on peut donc cependant conclure que ce premier calcul des transitions électroniques de quatre p. quinones, compte tenu de l'interaction de toutes les configurations monoexcitées, donne une image satisfaisante des résultats expérimentaux connus.

Le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée nous a apporté, dans la réalisation de ce travail, une aide considérable.

Nous exprimons à M. le Professeur DAUDEL toute notre gratitude, et nous tenons à remercier tout particulièrement MM G. BESSIS et O. CHALVET de leur aide constante et de leurs conseils. Enfin, nous ne saurions oublier d'adresser tous nos remerciements à Madame BATY dont le concours patient a permis la réalisation technique de ce travail.

### Appendice

Tableau 9. Longueurs des liaisons C—C calculées et postulées

Molécule	Liaison $r - s$	$p_{r-s}$	$d_{r-s}$ calculé (en Å)	$d_{r-s}$ postulé (en Å)
p. benzoquinone	1 - 2	0,2142	1,484	1,48
	2 - 3	0,9534	1,358	1,36
naphtoquinone 1 - 4	1 - 2	0,2151	1,484	1,48
	1 - 9	0,2300	1,480	
	2 - 3	0,9529	1,358	1,36
	8 - 9	0,6576	1,398	
	7 - 8	0,6585	1,398	1,40
	6 - 7	0,6700	1,396	
	9 - 10	0,6236	1,404	
anthraquinone 9 - 10	1 - 2	0,6604	1,398	1,40
	2 - 3	0,6690	1,397	
	1 - 11	0,6569	1,398	
	11 - 12	0,6250	1,403	
	9 - 11	0,2289	1,480	1,48
anthraquinone 1 - 4	1 - 2	0,2161	1,483	1,48
	1 - 13	0,2397	1,478	
	2 - 3	0,9526	1,359	1,36
	13 - 14	0,5387	1,418	1,40
	9 - 13	0,7341	1,387	
	9 - 12	0,5255	1,420	
	11 - 12	0,5518	1,415	
	8 - 12	0,5388	1,418	
	7 - 8	0,7419	1,386	
	6 - 7	0,5864	1,410	

### Références

- [1] ANNO, T., I. MATUBARA, and A. SADO: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 168 (1957). ~ J. chem. Physics **26**, 967 (1957).
- [2] BESNAINOU, S.: Thèse. Paris 1959.
- [3] BRAUDE, E. A.: J. chem. Soc. **1945**, 490.
- [4] BROWN, R. D., and M. L. HEFFERNAN: Trans. Faraday Soc. **54**, 757 (1958).
- [5] COHEN, A.: Diplôme d'Etudes Supérieures, Rabat 1962.
- [6] COULSON, C. A., and H. C. LONGUET-HIGGINS: Proc. Roy. Soc. A **169**, 413 (1939).

- [7] DAGLISH, C.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 4859 (1950).
- [8] DESCHAMPS, J.: Thèse. Bordeaux 1956.
- [9] FLAIG, W., T. PLOETZ und A. KULLMER: Z. Naturforsch. **10 b**, 668 (1955).
- [10] —, J. C. SALFELD und E. BAUME: Liebigs Ann. Chem. **618**, 117 (1958).
- [11] GAULTIER, J., et C. HAUW: C. R. Acad. hebd. Séances Sci. **258**, 619 (1964). ~ Acta crystallogr. **18**, 179 (1965).
- [12] GILLAM, A. E., and E. S. STERN: An introduction to electronic absorption spectroscopy, 2nd Edition, p. 204. London: E. Arnold Edts 1954.
- [13] HARTMANN, H. und E. LORENZ: Z. Naturforsch. **7 a**, 360 (1952).
- [14] HERZBERG, G.: Molecular spectra and molecular structure, 9th Edition, Tome II, p. 440. New York: D. Van Nostrand Edts 1945.
- [15] HOLLAS, J. M.: Spectrochim. Acta [London] **20**, 1563 (1964).
- [16] JAFFE, H. H., and M. ORCHIN: Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, 2nd Edition, p. 108. New York: Wiley and Sons Edts 1964.
- [17] JOSIEN, M. L., et J. DESCHAMPS: J. Chim. physique **52**, 213 (1955).
- [18] JULG, A., J. C. BERY, and M. BONNET: Tetrahedron **20**, 2237 (1964).
- [19] KON, H.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 275 (1955).
- [20] KOUTECKY, J., K. HLAVATY und P. HOCHMANN: Theoret. chim. Acta **3**, 341 (1965).
- [21] —, R. ZAHRADNIK, and J. ARIENT: Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2490 (1962).
- [22] LEIBOVICI, C.: Diplôme d'Études Supérieures. Rabat 1964.
- [23] —, et J. DESCHAMPS: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **261**, 5487 (1965).
- [24] LEROY, G.: J. Chim. physique **60**, 1270 (1963).
- [25] LÖWDIN, P. O.: J. chem. Physics **18**, 365 (1950).
- [26] McCLELLAND, B. J.: Trans. Faraday Soc. **57**, 2073 (1961).
- [27] McMURRY, H. L.: J. chem. Physics **9**, 231, 241 (1941).
- [28] MORTON, R. A.: Biochemistry of quinones, 1st Edition, Chapitre II. London: Academic Press Edts 1965.
- [29] OHNO, K.: Theoret. chim. Acta **2**, 219 (1964).
- [30] OKUDA, M.: J. chem. Physics **25**, 1083 (1956).
- [31] PAOLONI, L.: J. Chim. physique **51**, 385 (1954).
- [32] PARKS, J. M., and R. G. PARR: J. chem. Physics **32**, 1957 (1960).
- [33] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
- [34] POPLÉ, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [35] POQUET, B.: Thèse de Troisième Cycle. Bordeaux 1958.
- [36] SAISON, R., et H. H. JAFFE: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **257**, 677 (1963).
- [37] SADO, A.: Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1514, 1520 (1962).
- [38] SEN, S. N.: Indian J. Physics **31**, 347 (1948).
- [39] SIDMAN, J. W.: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2363 (1956).
- [40] — J. Amer. chem. Soc. **78**, 4567 (1956).
- [41] — J. Chem. Physics **27**, 429 (1957).
- [42] STEVENSON, P. E.: J. Mol. Spectr. **17**, 58 (1965).
- [43] TROTTER, J.: Acta. Cryst. **13**, 86 (1960).

(Manuscrit reçu le 17 Janvier 1966)