

### *Commentationes*

## **Étude théorique des spectres électroniques de dérivés à structure p. quinonique, par la méthode de Pariser-Parr-Pople**

### **II. Oximes de la p. benzoquinone\***

CLAUDE LEIBOVICI et JEAN DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale, Collège Scientifique Universitaire, 64 Pau, France

Reçu le 11 Janvier, 1967

Le calcul, par la méthode de Pariser-Parr-Pople avec interaction de toutes les configurations singulets monoexcitées du système  $\pi$ , des spectres de la p.benzoquinone monoxime et des deux isomères de la p.benzoquinone dioxime permet de déterminer les caractéristiques des transitions électroniques (position, forces d'oscillateur). Les influences de la solvatation et de la méthylation sur l'oxygène du groupe oxime ont également été examinées. Les résultats expérimentaux actuellement disponibles au laboratoire sont interprétés de manière très satisfaisante par cette étude.

Electronic spectra of p.benzoquinone monoxime and dioxime (two isomers) have been computed by Pariser-Parr-Pople's method, including all singlet monoexcited configurations. Influence of solvent and electronic effect of methylation on the oxygen atom of the oxime group have been examined. The experimental results actually available in our laboratory may be interpreted through this study.

Mit Hilfe der PPP-Methode wurden Elektronenspektren von p-Benzochinon-monoxim und -dioxim (zwei Isomere) berechnet, wobei alle einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt wurden. Der Einfluß von Lösungs- und Ladungseffekten der Methylierung auf das Sauerstoffatom der Oxingruppe wurden studiert. Die gegenwärtig verfügbaren experimentellen Ergebnisse aus unserem Labor können durch diese Studie erklärt werden.

Poursuivant l'étude théorique entreprise sur les composés conjugués à structure p.quinonique [10—12], nous avons effectué le calcul des spectres électroniques de la monoxime et des deux formes isomères de la dioxime de la p.benzoquinone (Fig. 1) à l'aide de la méthode semi-empirique de PARISER-PARR-POPLE [16—18].

### **1. Geometries moléculaires**

#### a) Cycles carbonés

A notre connaissance, aucune détermination expérimentale de la géométrie des composés étudiés n'a été publiée. Aussi avons nous tenté de déterminer un certain nombre de distances interatomiques, en particulier les longueurs des liaisons des cycles, d'une façon empirique essentiellement basée sur les relations

\* Le travail précédemment publié dans cette revue [Theoret. chim. Acta 4, 321, (1966)] constitue la première partie d'une série de publications dont l'ensemble constituera la Thèse de Doctorat d'Etat de l'un de nous (C. L.).

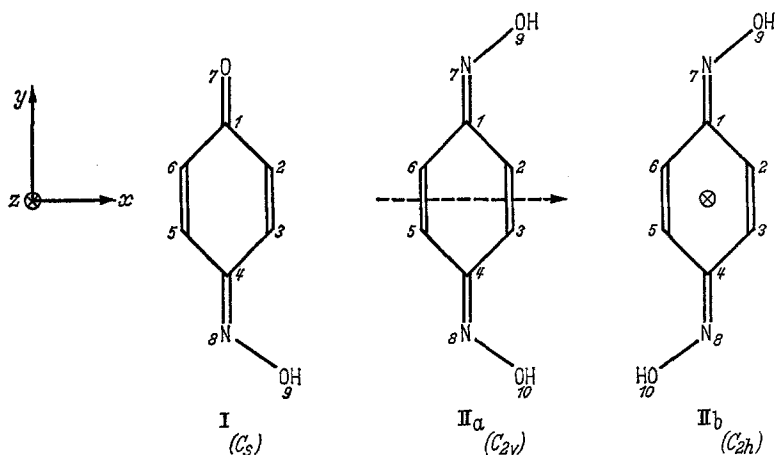


Fig. 1. Composés étudiés, numérotation des atomes, symétries moléculaires et axes de références. I: p. benzoquinone monoxime; II. p. benzoquinone dioxime (a: cis; b: trans)

précédemment utilisées [11] pour l'évaluation des paramètres de coeur associés aux liaisons C-C conjuguées et des longueurs de ces dernières

$$\beta_{CC}^{\text{coeur}} = -2423 \exp(-4,96 d_{CC})$$

et

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

Si l'on pose par exemple, comme dans le cadre de la méthode empirique,  $\beta_{CC}^{\text{coeur}} = \eta_{CC} \beta_{\text{éthylène}}^{\text{coeur}}$ , on est conduit, après avoir explicité  $d_{CC}$  en fonction de l'indice de liaison  $p_{CC}$  correspondant, à la relation

$$\eta_{CC} = \exp\left(-41,4656 \frac{1 - p_{CC}}{44 + 29 p_{CC}}\right).$$

En admettant, d'une manière classique [17], la proportionnalité aux paramètres  $\beta_{CC}^{\text{coeur}}$  des intégrales „d'échange“  $\beta_{CC}$  de la méthode de Hückel, on peut alors utiliser cette dernière relation pour un processus itératif permettant d'atteindre des distances  $d_{CC}$  „théoriques“ à partir desquelles sera fixée la géométrie des molécules étudiées.

Pour la p.benzoquinone [10, 11], nous avons ainsi obtenu\*

$$d_{12} = 1,48 \text{ \AA} \quad d_{23} = 1,36 \text{ \AA}.$$

Pour la p.benzoquinone dioxime (composé II)\*\*, la convergence des indices de liaison  $p_{CC}$  conduit, de la même manière, à

$$d_{12} = 1,47 \text{ \AA} \quad d_{23} = 1,36 \text{ \AA}.$$

\* Pour ce calcul, les paramètres constants utilisés sont:

$$\alpha_C \quad \alpha_{O=} = \alpha_C + 1,2 \beta_{CC}^0 \quad \beta_{C=O} = 1,56 \beta_{CC}^0.$$

\*\* Pour ce calcul, ont été gardés constants les paramètres:

$$\alpha_C \quad \alpha_{=N=} = \alpha_C + 0,4 \beta_{CC}^0 \quad \alpha_{=O=} = \alpha_C + 2 \beta_{CC}^0 \\ \beta_{C=N=} = \beta_{CC}^0 \quad \beta_{=N=O=} = 0,5 \beta_{CC}^0.$$

Il nous a donc semblé normal de retenir pour les composés étudiés les distances  $d_{CC}$  suivantes

$$\text{Composé I} \quad d_{12} = d_{16} = 1,48 \text{ \AA} \quad d_{23} = d_{56} = 1,36 \text{ \AA} \quad d_{34} = d_{45} = 1,47 \text{ \AA}$$

$$\text{Composé II} \quad d_{12} = d_{16} = d_{34} = d_{45} = 1,47 \text{ \AA} \quad d_{23} = d_{56} = 1,36 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs admises, il nous restait à fixer les divers angles du cycle; une étude du spectre électronique de la p.benzoquinone, par la méthode de Pariser-Parr-Pople, nous a permis de constater que la variation entre  $110$  et  $125^\circ$  de l'angle  $6-1-2$  de cette molécule (en maintenant constantes les longueurs de toutes les liaisons et en conservant à l'édifice sa symétrie  $D_{2h}$ ) ne se traduisait que par de faibles modifications des énergies associées aux transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  (variation de l'ordre de  $0,1$  eV pour une modification de  $15^\circ$  d'angle) [13]. Il semble donc que le problème d'un choix précis de la valeur de chacun des angles n'influe en fait, dans nos conditions d'étude, qu'au second ordre. Nous avons donc cherché à donner aux angles des modèles utilisés des valeurs compatibles d'une part avec les valeurs individuelles généralement admises pour des angles C-C-C de ce type et d'autre part avec la fermeture des cycles plans.

Les valeurs suivantes ont ainsi été adoptées

$$\begin{array}{l} \text{Composé I} \quad 6-1-2 = 119^\circ 20' \quad 1-2-3 = 1-6-5 = 120^\circ 20' \\ \quad \quad \quad 3-4-5 = 120^\circ 40' \quad 2-3-4 = 4-5-6 = 119^\circ 40' \end{array}$$

$$\text{Composé II} \quad 6-1-2 = 3-4-5 = 1-2-3 = 2-3-4 = 120^\circ.$$

#### b) Groupement C=N-OH

*Liaison C=N*: A la dernière itération du calcul empirique du diagramme moléculaire de la p.benzoquinone dioxime (composé II), la valeur de l'indice de liaison  $p_{CN}$  nous a permis de fixer à  $1,30$  Å la longueur de cette dernière en utilisant une formule analogue à celle proposée par JULG [9]

$$d_{CN} = \left( \frac{2Z_C}{Z_C + Z_N} \right)^{1/2} \left( 1,543 - \frac{13,87 p_{CN}}{44 + 29 p_{CN}} \right).$$

Pour la formaldoxime, LEVINE [14] déduit de l'analyse du spectre microonde de ce composé la valeur  $d_{CN} = 1,276$  Å; compte tenu des fortes différences de fréquences infrarouges  $\nu_{C=N}$  lorsque l'on passe des oximes aliphatiques [19] aux oximes de la p.benzoquinone [2], la longueur de  $1,30$  Å adoptée pour le présent travail semble a priori qualitativement très satisfaisante.

*Liaison N-O*: En accord avec les données de la littérature [6], nous avons retenu pour longueur de cette liaison la valeur  $d_{NO} = 1,40$  Å.

Pour la formaldoxime, LEVINE [14] donne  $d_{NO} = 1,408$  Å; les faibles variations de l'indice de liaison  $p_{NO}$  avec la conjugaison du reste de la molécule, tant dans le cas des oximes simples [19] que dans le cas des oximes de quinones [2], semblent valider notre choix.

*Angle C=N-O*: A défaut d'autres données expérimentales pouvant en permettre la contestation, nous avons conservé à l'angle C=N-O des oximes étudiées la valeur de  $110^\circ$  qu'il possède dans la formaldoxime [14].

Dans le Tab. 1 suivant, nous avons résumé l'ensemble des géométries ainsi adoptées.

Tableau 1. *Résumé des géométries adoptées*

Composé	Liaisons		Angles
I	$d_{12}=d_{16}=1,48$ Å	(C—C) <sup>a</sup>	6—1—2 = 119° 20'
	$d_{23}=d_{56}=1,36$ Å	(C=C) <sup>a</sup>	3—4—5 = 120° 40'
	$d_{34}=d_{45}=1,47$ Å	(C—C) <sup>a</sup>	1—2—3 = 1—6—5 = 120° 20'
	$d_{48}=1,30$ Å	(C=N) <sup>a</sup>	2—3—4 = 4—5—6 = 119° 40'
	$d_{89}=1,40$ Å	(N—O) <sup>b</sup>	4—8—9 = 110°
	$d_{17}=1,225$ Å	(C=O) <sup>c</sup>	6—1—7 = 2—1—7 = 120° 20'
			3—4—8 = 5—4—8 = 119° 40'
II <sub>a</sub> et II <sub>b</sub>	$d_{12}=d_{16}=1,47$ Å	(C—C) <sup>a</sup>	Tous les angles du cycle égaux à 120°
	$d_{34}=d_{45}=1,47$ Å	(C—C) <sup>a</sup>	
	$d_{23}=d_{56}=1,36$ Å	(C=C) <sup>a</sup>	1—7—9 = 4—8—10 = 110°
	$d_{17}=d_{48}=1,30$ Å	(C=N) <sup>a</sup>	2—1—7 = 6—1—7 = 120°
	$d_{79}=d_{810}=1,40$ Å	(N—O) <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Valeur calculée à partir des indices de liaison suivant le procédé décrit plus haut.

<sup>b</sup> Valeur tirée de la littérature [6].

<sup>c</sup> Longueur de la liaison carbonyle du formaldéhyde utilisée pour l'étude précédente des p.quinones polynucléaires [10, 11].

Tableau 2. *Comparaison aux distances postulées des distances calculées à partir des orbitales moléculaires autocohérentes*

Composé	Liaison	Liaison						
		1—2	1—6	3—4	4—5	2—3	5—6	4—8
I	calculé	1,482	1,481	1,477	1,477	1,359	1,359	1,302
	postulé	1,48	1,48	1,47	1,47	1,36	1,36	1,30
II <sub>a</sub> , <sub>b</sub>	calculé	1,475	1,475	1,475	1,475	1,360	1,360	1,304
	postulé	1,47	1,47	1,47	1,47	1,36	1,36	1,30

Enfin, comme pour les p.quinones polycycliques [II], nous avons, dans le Tab. 2 suivant, comparé aux distances interatomiques postulées, à titre de vérification de leur validité, celles calculées à partir des indices de liaison correspondants relatifs à l'état fondamental autocohérent des composés étudiés.

## 2. Conditions de calcul

### a) Méthode

Les calculs\* ont été effectués selon la méthode de Pariser-Parr-Pople, avec une correction systématique des charges effectives de Slater et des diverses grandeurs qui en dépendent (potentiels d'ionisation, intégrales atomiques monocentriques) [11]. Comme dans le précédent travail, la contribution des intégrales de pénétration a été supposée constante pour chacun des atomes du système conjugué.

\* Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 7094 à l'aide d'un programme de calcul automatique mis à notre disposition par les auteurs, MM. G. BESSIS et O. CHALVET du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du C.N.R.S. (Paris).

L'amélioration des fonctions d'onde associées aux états excités singulets a été réalisée en tenant compte de l'interaction de toutes les configurations mono-excitées des seuls électrons  $\pi$ .

### b) Paramètres

Pour l'itération d'ordre zéro de nos calculs, donc avant correction des charges effectives et autres quantités, nous avons utilisé pour les charges de Slater, les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques les valeurs suivantes

Atome	$Z^0$	$I^0$	$A^0$
C	3,25	11,22 eV	0,69 eV
=N-	3,90	14,63 eV	2,36 eV
=O	4,55	17,17 eV	2,87 eV
-O-	4,90	35,50 eV	13,95 eV

Les paramètres de coeur associés aux diverses liaisons C-C conjuguées ont été calculés à partir de la relation exponentielle précédemment utilisée [11]

$$\beta_{CC}^{\text{coeur}} = -2423 \exp(-4,96 d_{CC}) .$$

Pour la liaison carbonyle de la p.benzoquinone monoxime (composé I), la valeur  $\beta_{C=O}^{\text{coeur}} = -2,36$  eV, déterminée de façon à reproduire la bande intense du spectre expérimental de la p.benzoquinone [10], a été conservée. L'intégrale de coeur relative à la liaison C=N a été calculée à partir des résultats de l'étude semi-théorique de OHNO [15] qui, traduite analytiquement par l'expression

$$\beta_{C=N}^{\text{coeur}} = -2,928 \left[ \frac{1,7}{d_{C=N}} - (d_{C=N}^2 + 1,44)^{-1/2} \right] ,$$

donne, pour la valeur  $d_{C=N} = 1,30$  Å adoptée,  $\beta_{C=N}^{\text{coeur}} = -2,17$  eV. Pour la liaison N-O enfin, nous avons été conduits à utiliser la valeur  $\beta_{N-O}^{\text{coeur}} = -2,85$  eV de manière à rendre compte de l'existence d'une transition intense au voisinage de 4,46 eV dans le spectre expérimental de la p.benzoquinone monoxime.

## 3. Résultats théoriques

### a) La p.benzoquinone monoxime (composé I)

#### $\alpha$ ) Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$

Dans le Tab. 3 suivant ont été reproduits les résultats obtenus, après l'interaction des configurations mono-excitées, pour les énergies  $\Delta E$ , les longueurs d'onde  $\lambda$ , les composantes du moment  $\vec{Q}$  et les forces d'oscillateur  $f$ , associées aux premières transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre états singulets.

Tableau 3. Spectre théorique des transitions  $\pi \leftarrow \pi^*$  de la p.benzoquinone monoxime (Composé I)

Transition	$\Delta E_{\text{eV}}$	$\lambda_{\text{m}\mu}$	$Q_x$ e.Å.	$Q_y$ e.Å.	$f_{\text{cgs}}$
${}^1A' \leftarrow {}^1A'$	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
${}^1A' \leftarrow {}^1A'$	(4,459)	278	-0,057	1,551	0,940
${}^1A' \leftarrow {}^1A'$	4,701	264	-0,045	0,137	0,009
${}^1A' \leftarrow {}^1A'$	5,894	210	-0,078	-0,037	0,004
${}^1A' \leftarrow {}^1A'$	6,041	205	0,169	-0,059	0,017

Théoriquement, il semble donc que le spectre électronique de cette molécule ne présente, dans la région des longueurs d'onde supérieures à 200 m $\mu$ , qu'une seule bande intense vers 280 m $\mu$ .

$\beta$ ) Transition  $n_0 \rightarrow \pi^*$

Dans le cas de p.quinones polycycliques [11], nous avons proposé la relation semi-empirique

$${}^1\Delta E_{n_0 \rightarrow \pi_j^*} \simeq 0,326 \varepsilon_{\pi_j^*} + 4,034 .$$

L'application de cette même formule située à 3,024 eV (410 m $\mu$ ) la transition théorique  $n_0 \rightarrow \pi_6^*$  (de type  $S_0 \rightarrow S^*$ ) résultant de l'excitation d'un électron de l'une des paires libres de l'atome d'oxygène carbonyle à la plus basse orbitale moléculaire  $\pi^*$  vacante.

La formule semi-empirique précédente nous a semblé particulièrement applicable au cas de la p.benzoquinone monoxime car il semble peu probable que le passage de la p.benzoquinone à ce composé puisse se traduire par une variation notable du premier potentiel d'ionisation des électrons de type  $n$  de l'oxygène du carbonyle.

$\gamma$ ) Influence du solvant

Suivant le formalisme proposé par JULG [8, 12], le déplacement du maximum d'absorption, lorsque l'on passe de la molécule isolée (état gazeux à basse pression par exemple) à la molécule en solution diluée, est proportionnel à la différence des moments dipolaires associés aux états électroniques entre lesquels s'effectue la transition considérée suivant

$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{sol}} = \Delta E_{i \rightarrow j}^0 + k_s (|\mu_j| - |\mu_i|)$$

$k_s$  étant une constante négative dépendant du solvant; cette relation nous a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants pour l'étude des p.quinones polynucléaires en solution dans l'hexane, le chloroforme et le dioxane [12].

Pour l'état fondamental  $N$  et le premier état singulet excité, les moments  $\mu$  de la p.benzoquinone monoxime, calculés à partir des distributions de charge correspondantes sont

$$\mu_{\pi}^N = 2,977 \text{ Debye} \quad \mu_{\pi}^1 = 5,779 \text{ Debye} .$$

En supposant l'identité des moments  $\sigma$  pour les états électroniques considérés, on a donc  $\Delta\mu = 2,802$  Debye.

Le passage de la molécule gazeuse à la molécule en solution diluée dans des solvants de plus en plus polaires se traduira donc par un effet bathochrome non négligeable mais toutefois moins important que dans le cas des p.quinones de symétrie moléculaire  $C_{2v}$  [12] pour lesquelles les différences de moments dipolaires entre états fondamental et premier singulet excité sont au moins deux ou trois fois plus grandes.

$\delta$ ) Effet électronique de la méthylation sur l'oxygène du groupe oxime

Afin de traduire l'effet dû à la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement saturé sur le spectre électronique de l'azulène, JULG [7] montre qu'en

première approximation au moins le déplacement des bandes d'absorption est proportionnel à la différence des populations électroniques de l'atome substituable dans les états concernés par les diverses transitions, suivant, dans le cas présent,

$$E'_{Nj} = E_{Nj}^0 + (q_{\text{OH}}^j - q_{\text{OH}}^N) \bar{V}.$$

$\bar{V}$  désignant la valeur moyenne, autour de l'atome considéré, du potentiel perturbateur  $V$ ,  $E_{Nj}^0$  et  $E'_{Nj}$  étant respectivement l'énergie nécessaire à l'excitation électronique de l'état fondamental  $N$  à l'état excité  $j$  pour la molécule initiale et son dérivé substitué,  $q_{\text{OH}}^j$  et  $q_{\text{OH}}^N$  les populations atomiques de l'oxygène du groupe oxime pour le  $j^{\text{ème}}$  état excité et pour l'état fondamental.

Dans le cas de la p.benzoquinone monoxime, après l'interaction de configurations, le calcul conduit à

$$q_{\text{OH}}^N = 1,94206 \quad q_{\text{OH}}^1 = 1,90724 \quad (q_{\text{OH}}^1 - q_{\text{OH}}^N = -0,03482).$$

Des valeurs positives de  $\bar{V}$  nous ayant permis de reproduire de façon très satisfaisante un certain nombre de résultats expérimentaux relatifs aux spectres électroniques de p.quinones monosubstituées sur la double liaison (dérivé méthylé, chloré ou bromé) [13], les indices de structure précédents laissent donc prévoir un effet bathochrome sur la bande intense de plus grande longueur d'onde du spectre de la p.benzoquinone monoxime par méthylation de l'oxygène du groupement fonctionnel C=N-OH.

b) La p.benzoquinone dioxime (composés II<sub>a</sub> et II<sub>b</sub>)

$\alpha$ ) Transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$

Dans les Tab. 4 et 5 ci-après sont reproduits les résultats obtenus après interaction des configurations pour les formes isomères II<sub>a</sub> (C<sub>2v</sub>) et II<sub>b</sub> (C<sub>2h</sub>) de la p.benzoquinone dioxime.

Les deux isomères géométriques de la p.benzoquinone dioxime ne semblent donc pas présenter de différences spectrales notables, les énergies de transitions et les forces d'oscillateurs correspondantes étant sensiblement les mêmes; aux

Tableau 4. Spectre théorique des premières transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la forme II<sub>a</sub>

Transition	$\Delta E_{\text{eV}}$	$\lambda_{\text{m}\mu}$	$Q_x$ e.Å.	$Q_y$ e.Å.	$f_{\text{cgs}}$
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	4,143	299	0	1,774	1,142
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	4,786	259	0	0,080	0,003
${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$	5,496	226	-0,107	0	0,006
${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$	5,506	225	0	-0,055	0,002

Tableau 5. Spectre théorique des premières transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la forme II<sub>b</sub>

Transition	$\Delta E_{\text{eV}}$	$\lambda_{\text{m}\mu}$	$Q_x$ e.Å.	$Q_y$ e.Å.	$f_{\text{cgs}}$
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	0,000	Référence	Référence	Référence	Référence
${}^1B_u \leftarrow {}^1A_g$	4,144	299	0,098	1,777	1,149
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	4,784	259	0	0	0
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	5,494	226	0	0	0
${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$	5,509	225	0	0	0

transitions très peu intenses de la forme axiale ( $\Pi_a$ ) correspondent les transitions interdites de symétrie  ${}^1A_g \rightarrow {}^1A_g$  de la forme centrosymétrique ( $\Pi_b$ ).

Le spectre de la p.benzoquinone dioxime semble donc, du point de vue théorique, ne comporter qu'une seule bande intense que le calcul situe aux environs de 300 m $\mu$ .

### *$\beta$ ) Influence du solvant*

Si l'on examine à l'aide de la relation

$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{sol}} = \Delta E_{i \rightarrow j}^0 + k_s(|\mu_j| - |\mu_i|)$$

l'effet du solvant sur le spectre électronique de la p.benzoquinone dioxime, seul celui de la forme axiale (composé  $\Pi_a$ ) devrait être modifié. En fait, pour l'état fondamental et le premier état singulet excité du système  $\pi$  de cette forme, le calcul des moments dipolaires conduit à

$$\mu_{\pi}^N = 0,652 \text{ Debye} \quad \mu_{\pi}^1 = 0,723 \text{ Debye}$$

soit

$$\Delta\mu = \mu_{\pi}^1 - \mu_{\pi}^N = 0,071 \text{ Debye} .$$

Compte tenu des fortes différences de moments dipolaires dans le cas des p.quinones de symétrie  $C_{2v}$  ( $\Delta\mu > 6$  Debye) [12] et dans celui de la p.benzoquinone monoxime ( $\Delta\mu = 2,8$  Debye), on peut prévoir que la bande de plus grande longueur d'onde (seule bande intense) du spectre électronique de la forme  $\Pi_a$  ne sera que très peu sensible à l'effet des solvants. De plus, cette forme axiale est en équilibre avec son isomère centrosymétrique  $\Pi_b$ , globalement non polaire, et thermodynamiquement plus stable [13]. De toutes façons, si sur  $\Pi_a$  l'effet dû à la solvatation est faible et si sur  $\Pi_b$  aucun effet de même type ne peut être attendu, il semble impossible de distinguer, par une étude spectroscopique dans le domaine de l'ultra-violet, les deux isomères.

### *$\gamma$ ) Effet électronique de la méthylation sur l'oxygène d'un groupe oxime*

Pour les formes isomères de la p.benzoquinone dioxime, les populations atomiques des oxygènes de type hydroxylique sont, dans l'état fondamental et le premier état singulet excité

$$\begin{array}{llll} \Pi_a & q_{\text{OH}}^N = 1,94661 & q_{\text{OH}}^1 = 1,92707 & (q_{\text{OH}}^1 - q_{\text{OH}}^N = -0,01954) \\ \Pi_b & q_{\text{OH}}^N = 1,94652 & q_{\text{OH}}^1 = 1,92692 & (q_{\text{OH}}^1 - q_{\text{OH}}^N = -0,01960) \end{array}$$

Le passage de la p.benzoquinone dioxime à la p.benzoquinone dioxime mono (O-méthylée) se traduira donc par un déplacement bathochrome de la bande intense, effet qui, identique pour les deux isomères, sera encore plus faible que celui auquel on peut s'attendre pour la monoxime de la p.benzoquinone.

## 4. Confrontation avec les premiers résultats expérimentaux

Dans le cadre d'une étude générale entreprise au laboratoire sur les oximes de p.quinones [1—5], les spectres électroniques de divers composés sont en cours d'analyse; en particulier les oximes non substituées faisant l'objet du présent



travail ont été examinées en solution aqueuse [5] et dans des solvants non aqueux [7]; les spectres électroniques des dérivés O-méthylés ont également été obtenus dans ces derniers [7].

#### a) La p.benzoquinone monoxime

Comme le laissent prévoir les résultats théoriques, le spectre expérimental de ce composé ne présente en solution qu'une seule bande intense située à 277 m $\mu$  dans l'heptane, 292 m $\mu$  dans le chloroforme et 302 m $\mu$  dans l'eau, le coefficient d'extinction moléculaire au maximum d'absorption variant, suivant le solvant, de 10000 à 20000; l'effet bathochrome du aux solvants polaires est, comme prévu, plus faible que dans le cas des p.quinones [12]. Le passage de la quinone oxime à son dérivé O-méthylé se traduit expérimentalement, sur la bande intense, par un effet bathochrome de 13 m $\mu$ , relativement faible comme l'indiquait l'analyse précédente.

Il apparaît de plus, sur le côté de cette bande intense, entre 220 et 245 m $\mu$ , et dans l'heptane seulement, une série d'épaulements ( $\epsilon_a \sim 2000$ ) qui, dans les solvants polaires, ne semblent plus se traduire que par une dissymétrie de la bande. Il semble qu'il pourrait s'agir d'une absorption due à la seconde transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de force d'oscillateur très faible, théoriquement située à 264 m $\mu$  ( $f = 0,009$ ) qui pourrait être structurée, dans le solvant peu actif, par l'intermédiaire d'une interaction „vibronique“.

Enfin, à 415 m $\mu$ , on note l'existence d'une bande très peu intense ( $\epsilon_a \sim 10-20$ ) dont la structure vibrationnelle marquée pour le dérivé O-méthylé conduit à penser qu'il s'agit de la première transition  $n_0 \rightarrow \pi^*$  que notre calcul semi-empirique situait à 410 m $\mu$ .

#### b) La p.benzoquinone dioxime

Ici encore, le spectre électronique de cette molécule ne présente, à l'état dissous, que la bande d'absorption intense prévue, très peu sensible à la nature du solvant, située à 315 m $\mu$  dans l'heptane et à 317 m $\mu$  dans l'eau ( $\epsilon_a \sim 30000$ ). Le passage à la quinone dioxime mono (O-méthylée) se traduit expérimentalement par le léger déplacement bathochrome attendu entre ( $\Delta\lambda = + 3$  m $\mu$ ).

En outre, en solution dans l'heptane, on note vers 285 m $\mu$  la présence d'un épaulement assez peu marqué que les résultats théoriques conduisent à interpréter comme dû à la seconde transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et théoriquement située, pour la molécule isolée, à 259 m $\mu$  et qui, comme pour la monoxime, ne serait observable que par interaction „vibronique“.

En conclusion, les premiers résultats expérimentaux semblent confirmer de façon très satisfaisante les déductions théoriques.

Nous tenons à remercier tout particulièrement MM. G. BESSIS et O. CHALVET, du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (Paris), pour leur aide constante et l'amabilité avec laquelle ils ont mis à notre disposition les programmes de calcul dont nous pouvions avoir besoin. Nous ne saurions oublier d'adresser toute notre sympathie à Mme BATY dont l'aide, lors de la réalisation pratique de ce travail, nous fut particulièrement précieuse.

Par ailleurs nous tenons à exprimer notre reconnaissance au Fonds d'Aide à la Recherche de la Compagnie IBM — France qui par ses allocations de temps machine sur l'ordinateur 7094 a permis la réalisation matérielle de ces calculs.

**Bibliographie**

- [1] ARRIAU, J.: Thèse de Doctorat de Troisième Cycle (en cours).
- [2] CHAILLET, M.: Thèses, Bordeaux (C.S.U. de PAU) (1966).
- [3] DARGELOS, A., M. CHAILLET et J. DESCHAMPS: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **259**, 3288 (1964).
- [4] —, C. LEIBOVICI et M. CHAILLET: Bull. Soc. Chim. **1966**, 2023.
- [5] DESCHAMPS, M. J.: „Etude Spectroscopique des  $pK$ , en solution aqueuse, des quinones oximes“ (en cours).
- [6] „Interatomic Distances“ — Supplement — Chemical Society Edts. (London) p. S8s (1965).
- [7] JULG, A.: J. Chim. physique **52**, 377 (1955).
- [8] — J. Chim. physique **54**, 493 (1957).
- [9] — „Chimie Théorique“, 1ère Edition. Paris: Dunod 1964.
- [10] LEIBOVICI, C., et J. DESCHAMPS: C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **261**, 5487 (1966).
- [11] — — Theoret. chim. Acta **4**, 321 (1966).
- [12] — — C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. (Séance du 19 Décembre 1966) (sous presse).
- [13] — Résultats non publiés.
- [14] LEVINE, I. N.: J. molecular Spectroscopy **8**, 276 (1962).  
— J. chem. Physics **38**, 2326 (1963).
- [15] OHNO, K.: Theoret. chim. Acta **2**, 219 (1964).
- [16] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
- [17] PERADEJORDI, R.: Thèses, Paris 1963.
- [18] POPLÉ, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [19] SAUVAITRE, H.: Communication personnelle.

Prof. J. DESCHAMPS  
Laboratoire de Chimie Structurale  
College Scientifique Universitaire  
F 64 Pau, France