

Influence de la liaison hydrogène intramoléculaire sur les bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ de certaines molécules organiques. Théorie électronique

E. RAZAFINDRAKOTO et S. BESNAINOU

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Paris

Reçu le 6 Février, 1967

Une théorie électronique est proposée pour expliquer l'influence de la liaison hydrogène intra-moléculaire sur les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des molécules organiques. La liaison hydrogène est décrite comme une liaison partiellement covalente. Les molécules sont étudiées à l'aide de la méthode semi-empirique de PARISER-PARR-POPLE. L'accord entre les déplacements observés et calculés est, dans l'ensemble, satisfaisant. Les perturbations introduites par la liaison hydrogène dans les spectres $\pi \rightarrow \pi^*$ proviennent essentiellement du transfert d'électrons σ entre le groupe accepteur de proton et le groupe donneur de proton. Dans les molécules étudiées les perturbations sont de type inductif.

The manifestations of intramolecular hydrogen bonding in $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions of organic molecules are explained by an electronic theory. The hydrogen bond is supposed to be partly covalent. Pariser-Parr-Pople semi empirical scheme is used. The agreement between observed and calculated shifts is satisfactory. Hydrogen bonding induces spectral shifts due essentially to σ electron transfer from proton acceptor to proton donor. Perturbations are of inductive type in the molecules under study.

Es wird eine Elektronentheorie vorgeschlagen, um den Einfluß der intramolekularen Wasserstoffbindung auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge organischer Moleküle im Rahmen der PPP-Methode zu erklären. Die Wasserstoffbindung wird als partiell kovalente Bindung beschrieben. Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse bezüglich der Verschiebung ist zufriedenstellend. Die Störungen, die sich durch die Wasserstoffbindung in den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Spektren ergeben, rühren von σ -Übergängen von Proton-Akzeptoren zu Proton-Donatoren her. Störungen in den betrachteten Molekülen sind von induktivem Typus.

Introduction

La comparaison du spectre ultra-violet de certains phénols substitués en position ortho à celui de leurs isomères substitués en position méta, révèle de notables différences. En particulier les maximums d'absorption des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacés et l'intensité de ces bandes varie. Ces modifications sont provoquées par la liaison hydrogène intramoléculaire associant l'hydroxyle du phénol au substituant. D'une façon générale, chaque fois qu'une molécule organique possède une liaison hydrogène intramoléculaire, on observe des perturbations dans son spectre ultra-violet. Le sens des déplacements (vers le rouge ou vers le bleu) dépend de la force relative de la liaison hydrogène dans l'état fondamental et dans l'état excité [1, 2]. L'interprétation théorique de ces déplacements est généralement basée sur un modèle électrostatique [3]. Dans ce qui suit nous proposons une théorie quantitative des perturbations spectrales observées sur les

Tableau 1

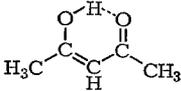
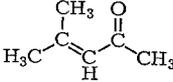
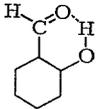
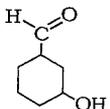
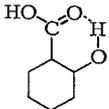
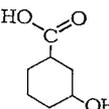
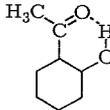
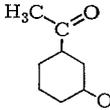
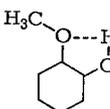
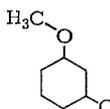
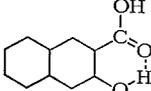
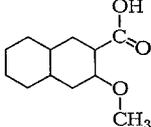
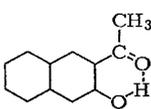
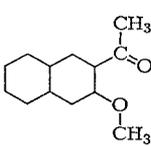
Composés chélatés	Composés de référence
<p>a</p>  <p>Acétyla cétone (énolisée)</p>	<p>b</p>  <p>Oxide de mésityle</p>
<p>c</p>  <p>o-Hydroxy-Benzaldéhyde</p>	<p>d</p>  <p>m-Hydroxy-Benzaldéhyde</p>
<p>e</p>  <p>Acide o-Hydroxy-Benzoïque</p>	<p>f</p>  <p>Acide m-Hydroxy-Benzoïque</p>
<p>g</p>  <p>o-Hydroxy-Acétophénone</p>	<p>h</p>  <p>m-Hydroxy-Acétophénone</p>
<p>i</p>  <p>o-Hydroxy-Anisole</p>	<p>k</p>  <p>m-Hydroxy-Anisole</p>
<p>l</p>  <p>Acide Hydroxy-3 Naphtoïque-2</p>	<p>m</p>  <p>Acide Méthoxy-3 Naphtoïque-2</p>
<p>n</p>  <p>Hydroxy-3 Acétonaphtone-2</p>	<p>o</p>  <p>Méthoxy-3 Acétonaphtone-2</p>

Tableau 1 (Continuation)

<i>Paramètres géométriques</i>		<i>Paramètres de coeur</i>	
Angles de liaison	= 120°	β_{C-C} (liaison simple)	= - 1,68 eV
R_{C-C} (liaison simple)	= 1,47 Å	β_{C-C} (liaison benzénique)	= - 2,39 eV
R_{C-C} (liaison benzénique)	= 1,39 Å	$\beta_{C=C}$ (liaison double)	= - 2,92 eV
$R_{C=C}$ (liaison double)	= 1,35 Å	$\beta_{C=O}$ (carbonylique)	= - 3,00 eV
R_{O-H}	= 1,097 Å	β_{C-O} (phénolique)	= - 2,11 eV
$R_{C=O}$ (carbonylique)	= 1,22 Å	U_O (carbonylique)	= -13,00 eV
R_{C-O} (phénolique)	= 1,36 Å	U_O (phénolique)	= -35,00 eV
		U_C (dans -C=O et -CH=CH-)	= - 8,24 eV
		$\begin{array}{c} \\ H \\ \\ U_C \text{ (dans } \begin{array}{c} -C=O \text{ et } -C=C- \\ \quad \\ R \quad R \end{array} \end{array}$	= - 7,45 eV

transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de molécules organiques chélatées. Il est montré que ces perturbations sont dues à un transfert de charge σ de l'accepteur de proton au donneur de proton. L'effet de la liaison hydrogène est assimilé à celui d'un substituant inductif peu actif.

Théorie

Les molécules étudiées sont données dans le Tab. 1 ainsi que les paramètres entrant dans le calcul. La colonne de gauche est relative aux composés chélatés. Dans celle de droite se trouvent les composés de référence, ne contenant pas de liaison hydrogène intramoléculaire. On s'intéresse aux déplacements des maximums des deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ les plus basses. Les énergies de ces transitions sont calculées dans le composé de référence et dans le composé perturbé par liaison hydrogène. On utilise les deux hypothèses simplificatrices suivantes. a) Les électrons π peuvent être traités indépendamment des électrons σ . Ces derniers forment avec les noyaux, le „coeur“ auquel appartient l'hydrogène de la liaison O-H...O'. La liaison O-H...O' est supposée coplanaire avec le squelette de la molécule. b) Les orbitales moléculaires π sont déterminées en utilisant la méthode semi-empirique de PARISER-PARR-POPPE [4, 5] complétée par une interaction de configurations limitée. Les paramètres nécessaires au calcul des orbitales moléculaires des molécules non perturbées ont été choisis d'une manière appropriée dans les données de la littérature [6, 7, 8]. Lorsque les molécules sont perturbées par liaison hydrogène, la structure σ est modifiée. Il est nécessaire d'évaluer les variations des paramètres ΔU_i et $\Delta \beta_{ij}$. Tous les $\Delta \beta_{ij}$ sont supposés nuls. Tous les ΔU_i sont nuls sauf ceux des oxygènes appartenant aux groupes accepteur et donneur de proton $\Delta U_{O'}$ et ΔU_O . Ces deux quantités sont calculées, de deux manières différentes. En effet la liaison hydrogène est représentée 1) par le modèle électrostatique [3], 2) par le modèle partiellement covalent [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. 1) L'effet du groupement OH est assimilé à celui d'un dipole de charge q_O agissant sur O'. Réciproquement O' porteur de la charge $q_{O'}$ agit sur O. Dans ce cas on trouve pour $\Delta U_{O'}$ et ΔU_O les formules suivantes en négligeant les termes de

second ordre

$$\Delta U_{O'} = -q_O \left(\frac{1}{R_{O'H}} - \frac{1}{R_{OH\dots O'}} \right)$$

$$\Delta U_O = q_{O'} \left(\frac{1}{R_{OH\dots O'}} \right)$$

q_O et $q_{O'}$ sont déterminées à partir des moments dipolaires des liaisons donneur et accepteur (OH et CO dans la plupart des composés étudiés). 2) la liaison hydrogène provoque un transfert d'électrons σ de l'accepteur de proton vers le donneur de proton. L'électronégativité de l'atome O' augmente, celle de O diminue soit q_{TC} la charge σ déplacée. Le potentiel exercé par l'atome O ou O' sur un électron μ du système π , est modifié de la quantité $q_{TC} \left| \frac{1}{r_{O\mu}} \right|$ ou $-q_{TC} \left| \frac{1}{r_{O'\mu}} \right|$, $\Delta U_{O'}$ et ΔU_O sont alors donnés par les expressions

$$\Delta U_{O'} = -q_{TC} < \pi_{O'}(\mu) \left| \frac{1}{r_{O'\mu}} \right| \pi_{O'}(\mu) - q_O \left(\frac{1}{R_{O'H}} - \frac{1}{R_{OH\dots O'}} \right)$$

$$\Delta U_O = q_{TC} < \pi_O(\mu) \left| \frac{1}{r_{O\mu}} \right| \pi_O(\mu) + q_{O'} \left(\frac{1}{R_{OH\dots O'}} \right).$$

L'approximation utilisée habituellement pour les intégrales bicentriques de type $\langle \mu | V_\alpha | \mu \rangle$ dans la méthode de PARISER-PARR-POPLE [4, 5] a été étendue à l'intégrale monocentrique figurant dans le second membre. On obtient alors

$$\Delta U_{O'} = -q_{TC}(O'O' | O'O') - q_O \left(\frac{1}{R_{O'H}} - \frac{1}{R_{OH\dots O'}} \right)$$

$$\Delta U_O = q_{TC}(OO | OO) + q_{O'} \left(\frac{1}{R_{OH\dots O'}} \right)$$

où $(O'O' | O'O')$ et $(OO | OO)$ sont les intégrales coulombiennes monocentriques π . La charge q_{TC} est estimée à partir du déplacement de fréquence infra-rouge $\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH \text{ libre}} - \nu_{OH \text{ associé}}$ [16, 17, 18, 19, 20, 21], d'après les relations semi-empiriques de LIPPINCOTT et SCHROEDER [22]. On a admis que ces relations établies pour des liaisons OH... O' linéaires pouvaient encore s'appliquer aux liaisons coudées. Les orbitales autocohérentes π et leurs énergies sont alors calculées à l'aide d'un programme écrit par G. BESSIS et O. CHALVET*. Les configurations incluses dans le calcul final sont choisies parmi les quatre ou cinq configurations monoexcitées les plus basses ayant la plus forte interaction. Cette interaction est évaluée en première approximation par la méthode des perturbations. La matrice d'interaction est ensuite diagonalisée exactement.

Résultats et discussion

La mesure quantitative de l'effet de la chélation sur le spectre U-V de certaines molécules organiques implique le choix de molécules de référence non chélatées. Les molécules étudiées font partie des phénols et naphtols substitués ou des cétones aliphatiques substituées. Les molécules de référence ne diffèrent des molécules chélatées que par la position ou la nature du substituant. Les déplacements $\Delta\lambda$ mesurés sont donc la somme de deux déplacements $\Delta\lambda_c$ et $\Delta\lambda_s$. 1) $\Delta\lambda_c$ est dû à la chélation. 2) $\Delta\lambda_s$ est dû à la substitution. $\Delta\lambda_s$ est de l'ordre de quelques $m\mu$.

* Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur 704 IBM du C.N.R.S.

Tableau 2. Déplacements des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ expérimentaux (exp) et calculés:
 a) d'après le modèle électrostatique (es)
 b) d'après le modèle partiellement covalent (pc)

Composés chélatés	Composés de référence	Transitions	$\Delta\lambda^{\text{exp}}$ (m μ)	$\Delta\lambda^{\text{es}}$ (m μ)	$\Delta\lambda^{\text{pc}}$ (m μ)
Acétylacétone énoalisée	Oxyde de mésityle	$V \leftarrow N$	+35	+9,1	+39,4
o-Hydroxy-Benzaldéhyde	m-Hydroxy-Benzaldéhyde	$^1L_b \leftarrow ^1A$ $^1L_a \leftarrow ^1A$	+22 + 6,5	+6,7 +4,8	+29,3 +11,3
Acide o-Hydroxy-Benzoïque	m-Hydroxy-Benzoïque	$^1L_b \leftarrow ^1A$ $^1L_a \leftarrow ^1A$	+11 + 5	+6,1 +3,7	+17,5 + 8,0
o-Hydroxy-Acétophénone	m-Hydroxy-Acétophénone	$^1L_b \leftarrow ^1A$ $^1L_a \leftarrow ^1A$	+20 + 6,8	+5,7 +4,0	+25,4 +11,6
o-Hydroxy-Anisole	m-Hydroxy-Anisole	$^1L_b \leftarrow ^1A$ $^1L_a \leftarrow ^1A$	+ 2 - 4	+3,7 +4,8	+ 4,1 + 5,1
Acide Hydroxy-3 Naphtoiq-2	Methoxy-3 Naphtoiq-2	$^1L_b \leftarrow ^1A$ $^1L_a \leftarrow ^1A$	+27 + 8	+2,0 -0	+15,3 + 2,1
Hydroxy-3 Acétonaphtone-2	Methoxy-3 Acétonaphtone-2	$^1L_b \leftarrow ^1A$ $^1L_a \leftarrow ^1A$? ?	+2,2 -0,3	+20,0 + 4,6

* La nomenclature est celle utilisée pour les non-substitués. On l'a gardée pour les di-substitués par raison de simplification.

L'influence de la liaison hydrogène sur le spectre ultra-violet des composés du Tab. 1 a été mise en évidence par divers auteurs [18, 19, 23, 24, 25, 26, 27]. On peut dégager de leurs travaux les observations suivantes. Les dérivés hydroxylés en position ortho du benzaldéhyde de l'acétophénone, de l'acide benzoïque et de l'anisole sont comparés à leurs isomères hydroxylés en position méta. Dans les trois premiers cas, les deux bandes correspondant aux deux transitions $^1L_a \leftarrow ^1A$ et $^1L_b \leftarrow ^1A$ [28] du benzène ont leur maximum déplacé et leur intensité accrue. La bande $^1L_b \leftarrow ^1A$ de plus grande longueur d'onde et de plus faible intensité est la plus sensible à l'effet de la chélation. Le déplacement observé est bathochrome et atteint sa valeur la plus faible dans le cas de l'acide. La liaison hydrogène intramoléculaire de l'orthodihydroxyanisole se produit entre deux groupes de même nature. Elle se manifeste par un déplacement hypsochrome de quelques m μ de la bande $^1L_a \leftarrow ^1A$. La bande $^1L_b \leftarrow ^1A$ est peu affectée. L'acide naphthoïque substitué et l'acétylacétone se comportent comme des composés fortement chélatés et les déplacements des bandes $^1L_a \leftarrow ^1A$ et $V \leftarrow N$ sont considérables. Ils sont bathochromes. Les déplacements mesurés et calculés sont groupés dans le Tab. 2. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de ces résultats.

1. Dans la série phénolique et dans la série naphthalénique, pour une molécule donnée possédant une liaison hydrogène intramoléculaire il existe deux molécules monosubstituées de même squelette. L'une est accepteur de proton, l'autre donneur de proton. Le déplacement spectral observé pour la première est supérieur à la somme des déplacements correspondant à chacune des deux autres [8] lorsque les

groupements accepteur et donneur sont de nature différente. Une comparaison analogue a été faite entre le spectre U-V des benzènes disubstitués par des groupes orienteurs ortho-para et méta et celui des benzènes monosubstitués correspondants.

2. Les déplacements calculés par l'une ou l'autre des deux méthodes sont en général bathochromes ce qui, dans l'ensemble, confirme les observations des expérimentateurs.

3. Les calculs basés sur le modèle partiellement covalent donnent des résultats plus proches des valeurs observées. De plus ils reproduisent beaucoup mieux les variations relatives des déplacements dans la série phénolique. Par contre le modèle électrostatique paraît mieux adapté au cas des liaisons hydrogènes longues et faibles. C'est ce qui ressort de la comparaison des valeurs obtenues à l'aide de chaque modèle pour l'orthohydroxyanisole. Partout, l'écart entre valeurs calculées et observées est de l'ordre de grandeur de ce qu'on peut espérer obtenir avec le modèle et la méthode utilisés.

En conclusion, les perturbations sur les bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ dues à la liaison hydrogène intramoléculaire proviennent essentiellement du transfert d'électrons σ consécutif à la formation de cette liaison. L'extension de la conjugaison par le pont hydrogène a souvent été invoquée pour expliquer les modifications spectrales observées [27, 29, 30, 31, 32]. Il n'a pas été nécessaire d'en tenir compte dans le cas présent. Mais il se pourrait qu'elle joue un rôle important pour des molécules différentes de celles étudiées ici. Finalement il faut souligner que les perturbations spectrales dues à la liaison hydrogène intramoléculaire ont été interprétées de la même manière que celles dues à la liaison hydrogène intermoléculaire [8]. L'action de la liaison hydrogène s'apparente dans les deux cas à celle d'un substituant.

Les auteurs remercient Monsieur BRATOŽ des intéressantes suggestions qu'il leur a faites et des très nombreuses discussions qu'ils ont eues avec lui. Ils expriment toute leur reconnaissance à Monsieur DAUDEL qui ne s'est jamais départi d'un constant intérêt pour ce travail.

Bibliographie

1. LIPPERT, E.: Hydrogen bonding, p. 217, (Ed. by HADZI, D., et H. W. THOMPSON). London: Pergamon Press 1959.
2. KASHA, M.: Disc. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).
3. PAULING, L.: Proc. Nat. Acad. Sci. US **14**, 359 (1928).
4. PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
5. POPL, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
6. SIDMAN, J. W.: J. chem. Physics **27**, 429 (1957).
7. NISHIMOTO, K., and R. FUJISHIRO: Bull. chem. Soc. Japan **31**, 1036 (1958).
8. BESNAINOU, S., R. PRAT et S. BRATOŽ: J. Chim. physique **1964**, 222.
9. SOKOLOV, N. D.: Dokladi Acad. Nauk. S.S.S.R. **58**, 611 (1947).
10. COULSON, C. A., and O. DANIELSON: Arkiv. for Fysik. **8**, 239 (1954).
11. TSUBOMURA, H. J.: Bull. chem. Soc. Japan **27**, 445 (1954).
12. HAMANO, H.: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 741 (1957).
13. PAOLONI, L.: J. chem. Physics **30**, 1045 (1959).
14. BESSIS, G., et S. BRATOZ: J. Chim. physique **1960**, 769.
15. CLEMENTI, E.: J. chem. Physics **36**, 745 (1962).
16. HUNSBERGER, M.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 5626 (1950).
17. TSUBOI, M.: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 60 (1952).
18. KEUSSLER, V. V., u. G. ROSSMY: Z. Elektrochem. **60**, 136 (1956).
19. DEARDEN, J. C., and W. FORBES: Canad. J. Chem. **38**, 1837 (1960).
20. CULLINANE, M., R. A. WOOLHOUSE, and V. V. BAILEY-WOOD: Rev. Trav. Chim. **80**, 116 (1961).

21. FORSEN, S., and B. AKERMARK: *Acta chem. scand.* **17**, 1907 (1963).
22. LIPPINCOAT, E. R., and R. SCHROEDER: *J. chem. Physics* **23**, 1099 (1955).
23. MORTON, R. A., and L. STUBBS: *J. chem. Soc.* **1940**, 1347.
24. BERGMANN, E. D., U. HIRSHBERG, and S. PINCHAS: *J. chem. Soc.* **1950**, 2351.
25. TSUBOI, M.: *Bull. chem. Soc. Japan* **25**, 385 (1952).
26. FORBES, W. F., W. A. MUELLER, A. S. RALPH, and J. F. TEMPLETON: *Canad. J. Chem.* **35**, 1049 (1957).
27. DEARDEN, J. C.: *Rev. Univ. Ind. Santander* **4**, 229 (1962).
28. JAFFÉ, H. H., and M. ORCHIN: *Theory and application of U-V spectroscopy*. New York-London: John Wiley and Sons Inc. 1964.
29. SHIGORIN, D. N., N. A. SHEGLOVA, N. S. DOKUNIKHIN, and V. A. PUCHKOV: *Dokladi Akad. Nauk. S.S.S.R.* **132**, 1372 (1960).
30. PULLMAN, B., et A. PULLMAN: *Biochim. biophysica Acta* **36**, 343 (1959).
31. SUARD, M., G. BERTHIER et B. PULLMAN: *Biochim. biophysica Acta* **52**, 254 (1961).
32. PULLMAN, A.: *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* **256**, 5435 (1963).

Dr. E. RAZAFINDRAKOTO
Faculté de Sciences
de Madagascar
B.P. no. 906,
Tananarive, Madagascar

Dr. S. BESNAINOU
Centre de Mécanique
Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc
Paris 19^e, France