

Relations

Étude théorique de l'équilibre *cis* \rightleftharpoons *trans* entre les formes isomères de la p. benzoquinone dioxime*

CLAUDE LEIBOVICI

Laboratoire de Chimie Structurale du Collège Scientifique Universitaire de Pau
associé au C.N.R.S., Pau, France

Reçu le 19 Juillet, 1967

Dans le cadre d'une étude des systèmes à structure p. quinonique [1, 2] par la méthode de Pariser-Parr-Pople, nous avons été amené à exploiter les résultats concernant la p. benzoquinone dioxime [2] pour l'examen théorique de l'équilibre entre formes *cis* et *trans*, chimiquement inséparables, de cette molécule (Fig. 1).

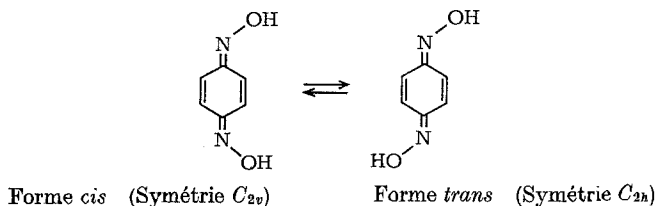


Fig. 1. Équilibre *cis-trans* de la p. benzoquinone dioxime

Les spectres de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ calculés sont pratiquement identiques pour les deux formes en position et en intensité, car aux transitions ${}^1A_g \leftarrow {}^1A_g$ interdites pour la forme *trans* correspondent, pour la forme *cis*, des transitions de forces d'oscillateur très faibles. On ne peut donc espérer étudier cette isomérisation par spectroscopie électronique. Expérimentalement, on obtient une seule bande, peu sensible à l'effet des solvants [2].

L'étude par spectroscopie infra-rouge est difficile par suite de la quasi insolubilité de la p. benzoquinone dioxime dans la plupart des solvants. Les résultats concernant l'état solide laissent penser qu'à l'état cristallin la forme *trans* est prépondérante [3].

L'équilibre n'a donc pas pu, pour l'instant, être mis en évidence par les méthodes spectroscopiques citées. Cependant, une récente étude des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire, utilisant le diméthyl sulfoxyde (DMSO) comme solvant, a permis de conclure à son existence [4].

Pour chacune des formes, nous avons évalué l'énergie totale W en additionnant les énergies associées :

* Communication présentée au Second Colloque Canadien de Chimie Quantique (Montréal, 26 - 30 Juin 1967).

I — au système d'orbitales π occupées (E_π)

II — aux répulsions coulombiennes internucléaires (W_N)

III — à la solvatation de la molécule dans son état fondamental (E_{solv}).

La p. benzoquinone dioxime étant un système à dix atomes et douze électrons π , on a :

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{i=6} (\varepsilon_i^c + \varepsilon_i) \quad (\text{I})$$

où ε_i^c et ε_i sont, dans le cadre de la méthode utilisée, les éléments matriciels définis par $\varepsilon_i^c = \langle \phi_i | \hat{h}^c | \phi_i \rangle$ et $\varepsilon_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle$.

$$W_N = 0,5 \sum_{\substack{p,q=1 \\ q \neq p}}^{p,q=10} \eta_p \eta_q / R_{pq} \quad (\text{II})$$

où η_p et η_q désignent le nombre d'électrons π fournis au système conjugué par les atomes p et q ($\eta = 1$ pour C, =N-, O= ; $\eta = 2$ pour -O-), R_{pq} étant la distance entre ces derniers.

$$E_{\text{solv}} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \left| \sum_{p=1}^{p=10} Q_p^2 (pp | pp) + \sum_{\substack{p,q=1 \\ q \neq p}}^{p,q=10} Q_p Q_q (pp | qq) \right| \quad (\text{III})$$

formule récemment proposée par JANO [5] dans laquelle D est la constante diélectrique du solvant, Q_p et Q_q sont les charges nettes des atomes p et q , $(pp | pp)$ et $(pp | qq)$ les intégrales biélectroniques mono et bicentriques.

On obtient ainsi :

Forme *cis*

$$E_\pi = -521,272141 \text{ eV}$$

$$W_N = 345,840115 \text{ eV}$$

$$E_{\text{solv}} = -0,137242 \left(1 - \frac{1}{D} \right) \text{ eV}$$

Forme *trans*

$$E_\pi = -520,602875 \text{ eV}$$

$$W_N = 345,160347 \text{ eV}$$

$$E_{\text{solv}} = -0,136494 \left(1 - \frac{1}{D} \right) \text{ eV}$$

La différence d'énergie entre les deux formes peut donc s'écrire

$$\Delta W = W_{\text{trans}} - W_{\text{cis}} = - \left(9,754 + \frac{0,748}{D} \right) \cdot 10^{-3} \text{ eV}.$$

Par ailleurs, on peut supposer que, pour cet équilibre, l'entropie de chacune des formes est la même, car les deux molécules ne diffèrent que par la position relative des groupements OH, éloignés [2] l'un de l'autre de plus de 6 Å et donc peu susceptibles d'apporter, par couplage direct, des modifications aux termes de vibration, les termes de rotation et de translation restant nécessairement très voisins.

Dans ces conditions, le calcul de la constante d'équilibre

$$K = \frac{(trans)}{(cis)} = \exp(-\Delta W/RT)$$

dans le DMSO ($D = 50$) et à température ordinaire ($T = 300$ °K) conduit aux proportions

$$(trans) = 59\% \quad (cis) = 41\%$$

alors que dans le même solvant l'analyse des spectres R.M.N. [4] donne

$$(\textit{trans}) = 64\% \quad (\textit{cis}) = 36\% .$$

L'auteur tient à exprimer toute sa gratitude à M. le Professeur DESCHAMPS dont les conseils et l'aide constante ont permis la réalisation de ce travail.

Bibliographie

1. LEIBOVICI, C., et J. DESCHAMPS: Theoret. chim. Acta **4**, 321 (1966).
2. — — Theoret. chim. Acta **7**, 157 (1967).
3. CHAILLET, M.: Thèses. Bordeaux (1966).
4. SAITO, H., and K. NUKODO: J. molecular Spectroscopy **18**, 355 (1965).
5. JANO, I.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **261**, 103 (1965).

Dr. C. LEIBOVICI
Laboratoire de Chimie Structurale
du Collège Scientifique Universitaire
de Pau associé au C.N.R.S.
F 64 Pau,