

## Structure électronique comparée des isomères conjugués du benzène

LIONEL PRAUD, PHILIPPE MILLIE et GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure et Laboratoire de Chimie Quantique  
de la Faculté des Sciences de Paris

Reçu le 29 Avril 1968

### *Comparative Calculations on the Electronic Structure of Conjugated Isomers of Benzene*

The molecular orbitals and energy levels of  $\sigma$  and  $\pi$  electrons in benzene, fulvene and 3,4-dimethylenecyclobutene have been calculated by the LCAO-SCF method, using a basis set of Gaussian orbitals. According to the values of binding energy, the larger stability of benzene is due to  $\sigma$  electrons rather than to  $\pi$  electrons. The main part of dipole moments arises from  $\pi$  electrons.

De tous les isomères du benzène, le fulvène (I) et le diméthylène-cyclobutène (II) sont sans doute les composés qui ont fait l'objet du plus grand nombre d'études théoriques, en raison de leur importance pour les calculs d'électrons  $\pi$ . Ce sont des systèmes conjugués croisés présentant, à la différence des hydrocarbures benzéniques, des transferts intramoléculaires de charge: le fulvène est un hydrocarbure non-alternant typique, où le noyau pentagonal joue le rôle d'accepteur d'électrons  $\pi$  [15]; le diméthylène-cyclobutène est en principe un hydrocarbure alternant, mais l'existence d'un cycle non saturé à quatre atomes de carbone lui confère des propriétés spéciales, qu'on attribue à la proximité des carbones non liés [2]

Il est bien connu que les approximations habituelles des calculs d'électrons  $\pi$  sont plus difficiles à justifier pour des composés comme le fulvène que pour des hydrocarbures purement benzéniques; en particulier, l'hypothèse essentielle d'un squelette  $\sigma$  de structure électronique rigide, connue à l'avance, prête à discussion. Récemment, l'intérêt pour les molécules conjuguées s'est trouvé renouvelé par suite du développement de méthodes qui permettent d'inclure explicitement les électrons  $\sigma$  dans la fonction d'onde du système. Plusieurs études de ce genre ont déjà été faites sur les isomères conjugués du benzène [12, 1], mais ces travaux ont été effectués par des méthodes à paramètres ajustables. Les résultats ci-dessous proviennent de calculs non-empiriques LCAO-MO-SCF effectués à l'aide du programme général IBMOL [6]: les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes contractées, identiques à celles choisies par Clementi pour les carbones et les hydrogènes de la pyridine [7] et au nombre total de 36. La structure géométrique adoptée pour le fulvène est celle du diméthyl-fulvène (par rayons X, C=C: 1,345 Å; C-C=1,437 Å; C-H = 1,086 Å) [13]; les mêmes distances interatomiques ont été utilisées pour le diméthyl-cyclobutène, sauf pour les liaisons simples C-C qui ont été prises égales à 1,48 Å.

Le tableau 1 donne les énergies des orbitales moléculaires SCF occupées dans l'état fondamental, ainsi que celle de la première orbitale virtuelle qui est du type  $\pi$  dans les trois molécules. Pour le benzène, ces résultats sont très proches du meilleur calcul SCF disponible [16]; en particulier, le nombre et la nature des niveaux  $\sigma$  compris entre les deux niveaux  $E_{1g}$  et  $A_{2u}$  du type  $\pi$ , point qui est très controversé expérimentalement [10, 11], sont les mêmes, à savoir un seul niveau de symétrie  $E_{2g}$ . L'ensemble des orbitales moléculaires doublement occupées n'est déterminé qu'à une transformation unitaire près; il est possible de remplacer les orbitales

Tableau 1. *Energie des orbitals moléculaires SCF*

Symétrie $C_{2v}$	Diméthylène-cyclobutène	Fulvène	Benzène	Symétrie $D_{6h}$
$A_1$		-11,4390	-11,4225	$A_{1g}$
( $\sigma$ )	-11,4395	-11,4330	-11,4221	$E_{1u}$
	-11,4276	-11,4059	-11,4210	$E_{2g}$
	-11,4021	-11,3978	-11,4205	$B_{1u}$
	-1,2798	-1,2586	-1,2226	$A_{1g}$
	-1,0610	-1,0991	-1,0836	$E_{1u}$
	-0,8846	-0,9278	-0,8809	$E_{2g}$
	-0,7254	-0,7790	-0,7654	$A_{1g}$
	-0,6938	-0,7469	-0,6864	$B_{1u}$
	-0,6201	-0,6353	-0,6533	$E_{1u}$
	-0,5462	-0,5884	-0,5584	$E_{2g}$
$B_2$	-11,4389			
( $\sigma$ )	-11,4262	-11,4052	-11,4221	$E_{1u}$
	-11,4021	-11,3978	-11,4210	$E_{2g}$
	-1,0646	-1,0374	-1,0836	$E_{1u}$
	-0,8607	-0,7953	-0,8809	$E_{2g}$
	-0,7176	-0,6580	-0,6937	$B_{2u}$
	-0,6349	-0,6238	-0,6533	$E_{1u}$
	-0,5718	-0,5607	-0,5584	$E_{2g}$
$B_1$	-0,6032	-0,5993	-0,5893	$A_{2u}$
( $\pi$ )	-0,4050	-0,4348	-0,4272	$E_{1g}$
$A_2$	-0,4285	-0,3947	-0,4272	$E_{1g}$
( $\pi$ )				
$\pi^a$	+ 0,0578 ( $A_2$ )	- 0,0049 ( $B_1$ )	+ 0,0832	$E_{2g}$

<sup>a</sup> énergie de la première orbitale virtuelle (en u.a.)

délocalisées de la méthode SCF canonique par un ensemble de fonctions équivalentes, localisées de façon préférentielle selon les liaisons chimiques de la molécule, par exemple l'une ou l'autre (au choix) des formules kékuléennes du benzène [9]. Le tableau 2 donne l'énergie des différentes paires d'électrons quasi-localisées qu'on obtient ainsi par le procédé de Boys [3]. Les valeurs indiquées comprennent non seulement l'énergie cinétique et d'attraction nucléaire  $I_i$  et l'énergie orbitale  $e_i$  correspondant à la  $i^{\text{ème}}$  orbitale localisée, mais aussi une portion  $R_i$  de l'énergie de répulsion nucléaire totale, de telle sorte que la quantité  $\sum_i (I_i + e_i + R_i)$  sommée sur toutes les paires  $i$  soit égale à l'énergie totale  $E_T$  de la molécule. Pour évaluer  $R_i$ , on affecte une charge nucléaire +1 à chacun des atomes A et B qui sont engagés

dans la liaison  $i$  [14], ou bien une charge  $+2$  sur A seulement dans le cas d'une paire d'électrons localisée sur un seul atome. Il est indispensable d'introduire ces termes de répulsion nucléaire, pour que des liaisons chimiquement comparables aient des énergies voisines. En particulier, les C-H des groupements  $\text{CH}_2$

Tableau 2. Localisation de l'énergie selon le procédé de Boys<sup>a</sup>

	Diméthylène-cyclobutène		Fulvène		Benzène	
Couches $K$	1	- 29,2900	1	- 29,3249	1	- 29,3074
des carbones	2	- 29,3248	2	- 29,3160	2	
	3	- 29,3124	3	- 29,2833	3	
	4	- 29,3124	4	- 29,2904	4	
	5	- 29,3248	5	- 29,2904	5	
	6	- 29,2900	6	- 29,2833	6	
Liaisons $\sigma$ C-C	1-2	- 5,0640	1-2	- 5,0755	1-2	- 5,1449
	2-3	- 4,8552	2-3	- 5,0195	2-3	
	3-4	- 5,1177	3-4	- 5,1817	3-4	
	4-5	- 4,8552	4-5	- 5,0195	4-5	
	5-6	- 5,0640	5-6	- 5,1817	5-6	
	2-5	- 4,8686	6-2	- 5,0195	6-1	
Liaisons $\sigma$ C-H	1-1'	- 2,4828	1-1'	- 2,4794	1-1	- 2,2298
	1-1'	- 2,4363	1-1'	- 2,4794	2-2	
	3-3'	- 2,2219	3-3	- 2,0009	3-3	
	4-4'	- 2,2219	4-4'	- 2,1769	4-4	
	6-6	- 2,4828	5-5'	- 2,1769	5-5	
	6-6'	- 2,4363	6-6'	- 2,0009	6-6	
Liaisons $\pi$ C=C	1-2	- 3,1713	1-2	- 3,2784	1-2	- 3,2027
	3-4	- 3,2723	3-4	- 3,1792	3-4	
	5-6	- 3,1713	5-6	- 3,1792	5-6	
Energie totale	$E_T$	-229,576		-229,630		-229,701
	$E_{elec.}$	-426,210		-432,674		-432,921
	$E_{nucl.}$	+196,634		+203,044		+203,220

<sup>a</sup> Numérotage de la Fig. 1, énergies en u.a.

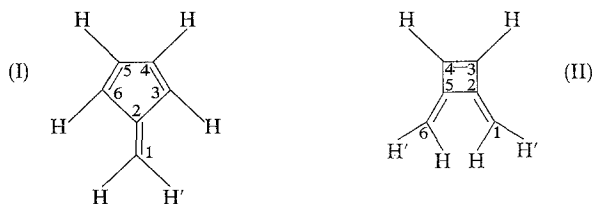


Fig. 1. Numérotage des atomes (le même numéro est attribué aux carbones et aux hydrogènes qui leur sont liés)

terminaux se distinguent de celles des groupements CH par une énergie systématiquement plus basse; de même, les valeurs des énergies des liaisons  $\pi$  quasi-localisées permettent de reconnaître des liaisons C-C du type éthylénique, butadiénique (cis) ou benzénique.

L'énergie de liaison totale  $E_L$ , donnée par la différence  $E_T - E_A$  des énergies totales pour la molécule et les atomes séparés dans la même base d'orbitales

atomiques ( $E_A = 6E_H + 6E_C = -228,776$  u. a. [7]), décroît régulièrement du benzène (0,924 u.a.) au fulvène (0,854 u.a.) et au diméthylène-cyclobutène (0,800 u.a.). Cette énergie de liaison SCF ne représente pour le benzène que la moitié environ de la valeur expérimentale (2,077 u.a. [12]); cependant, elle traduit assez bien la stabilité relative des isomères, si l'on en juge par la variation de  $E_L$  entre le benzène et le fulvène: 44 kcal/mole en faveur du noyau benzénique contre 27 kcal/mole expérimentalement (différence entre la chaleur de combustion des xylènes [18] et celle du diméthyl-6-fulvène [8]). Dans ce calcul, le classement des trois molécules suivant la valeur de  $E_L$  n'est pas déterminé par la variation de l'énergie

Tableau 3. Populations atomiques

	Diméthylène-cyclobutène		Fulvène		Benzène	
	$q_\sigma$	$q_\pi$	$q_\sigma$	$q_\pi$	$q_\sigma$	$q_\pi$
C <sub>1</sub>	5,3702	1,0294	5,4359	0,8936		
C <sub>2</sub>	5,0151	0,9995	5,0440	1,0097		
C <sub>3</sub>	5,2232	0,9711	5,1680	1,0419	5,2078	1,0000
C <sub>4</sub>	5,2232	0,9711	5,2063	1,0065		
C <sub>5</sub>	5,0151	0,9995	5,2063	1,0065		
C <sub>6</sub>	5,3702	1,0294	5,1680	1,0419		
H <sub>1</sub>	0,8002 <sup>a</sup>		0,7854			
H <sub>2</sub>	—		—			
H <sub>3</sub>	0,7920		0,8030		0,7922	
H <sub>4</sub>	0,7920		0,7974			
H <sub>5</sub>	—		0,7974			
H <sub>6</sub>	0,8002 <sup>a</sup>		0,8030			
$\mu^b$	-0,341	-0,665	-0,147	1,167	0	0
$\mu^c$	+0,103	-0,661	-0,195	1,167	0	0

<sup>a</sup>  $q(H_1) = q(H_6) = 0,7992$ .

<sup>b</sup> Moment dipolaire (en D) calculé à partir des populations  $q_\sigma$  et  $q_\pi$ .

<sup>c</sup> Valeur moyenne (en D) de l'opérateur de longueur dipolaire

totale des six électrons  $\pi$ , mais par celle de l'énergie des liaisons  $\sigma$ ; ce fait doit être rapproché de la polarité très grande trouvée pour les liaisons C-H, dont l'interaction électrostatique est sans doute déterminante.

Le tableau 3 donne la répartition des populations atomiques  $q_\sigma$  et  $q_\pi$  entre les différents carbones et hydrogènes, ainsi que les moments dipolaires  $\mu$  calculés à l'aide de ces populations. Le calcul exact du moment comme valeur moyenne de l'opérateur de longueur dipolaire fournit pour les électrons  $\pi$  un moment partiel  $\mu_\pi$  identique à celui de la distribution de charges  $q_\pi$ , mais la contribution  $\mu_\sigma$  provenant des électrons  $\sigma$  est notablement différente. Le moment dipolaire total  $\mu$ , égal à 0,97 D (vers l'intérieur du cycle) dans le fulvène, et à 0,56 D (vers l'extérieur du cycle) dans le diméthylène-cyclobutène, est en bon accord avec les valeurs expérimentales: 1,1 D [17] et 0,62 D [5] respectivement. Dans les deux cas, le moment provient presque entièrement de la répartition des électrons  $\pi$ ; dans le fulvène par exemple, il n'est pas très différent de celui qu'on obtient par

un calcul SCF non-empirique du système d'électrons  $\pi$  seul (1,13 D [2]), et la répartition des charges  $q_\pi$  est qualitativement la même. Le succès des méthodes d'électrons  $\pi$  pure dans l'étude des hydrocarbures conjugués peut être rapporté probablement à la faible polarité globale du système d'électrons  $\sigma$ .

### Bibliographie

1. Baird, N. C., et M. J. S. Dewar: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 1 (1967).
2. Berthier, G.: *J. chim. physique* **50**, 344 (1953).
3. Boys, S. F.: *Rev. mod. Physics* **32**, 296 (1960).
4. Brown, R. D., et F. R. Burden: *Chem. Comm.* p. 448 (1966).
5. — —, A. J. Jones et J. E. Kent: *Chem. Comm.* p. 808 (1967).
6. Clementi, E., et D. R. Davis: *J. computational Physics* **1**, 223 (1966).
7. — —, H. Clementi et D. R. Davis: *J. chem. Physics* **46**, 4731 (1967).
8. Day, J. H., et C. Oestreich: *J. org. Chemistry* **22**, 214 (1957).
9. Edmiston, C., et K. Ruedenberg: *Quantum theory of atoms, molecules and the solid state*, p. 263. New York: Academic Press 1966.
10. Lindholm, E., et B. O. Jonsson: *Chemical Physics Letters* **1**, 501 (1967).
11. Momigny, J., et J. C. Lorquet: *Chemical Physics Letters* **1**, 505 (1968).
12. Newton, M. D., F. P. Boer et W. N. Lipscomb: *J. Am. chem. Soc.* **88**, 2367 (1966).
13. Norman, N., et B. Post: *Acta crystallogr.* **14**, 503 (1961).
14. Parks, J. M., et R. G. Parr: *J. chem. Physics* **28**, 335 (1958).
15. Pullman, B., et A. Pullman: *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, chapitre 7, Paris: Masson 1952.
16. Shulman, J. M., et J. W. Moskowitz: *J. chem. Physics* **47**, 3491 (1967).
17. Thiec, J., et J. Wiemann: *Bull. Soc. chim. France* **23**, 177 (1956).
18. Wheland, G. W.: *Resonance in organic chemistry*, chapitre 3. New York: Wiley 1955.

Dr. G. Berthier  
Laboratoire de Chimie Quantique  
de la Faculté des Sciences  
13, rue Pierre et Marie Curie  
Paris (5ème), France