

# Etude théorique de dérivés substitués du benzène

## I. Les monoalcoxybenzènes $\varphi$ OR

CLAUDE LEIBOVICI

Laboratoires de Chimie Physique – SNPA – CRP – Avenue Micouleau F-64 Pau

Reçu le 18 Juin 1968

### *Theoretical Study of Substituted Benzenes*

#### *I. Monoalkoxybenzenes*

Pariser-Parr-Pople's semi empirical method is applied for the electronic study of chemical and physico-chemical properties of monoalkoxybenzenes; alkyl groups are differentiated through the variations of ionization potential of corresponding aliphatic alcohols. The evolution of calculated molecular quantities may be followed from benzene ones. In agreement with experimental data, this computation allow the reproduction of the first molecular ionization potential. The theoretical electronic spectra show essentially that, in the two first excited singlets, exists a non negligible charge transfer from the heteroatom. Finally, the study of electronic distribution show the influence of the alkyl group on the chemical reactivity.

La méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople est appliquée à l'étude électronique des propriétés chimiques et physico-chimiques des alcoxybenzènes, la différenciation des alkyls étant introduite par la variation du potentiel d'ionisation des alcools aliphatiques correspondants. D'une façon générale, il est possible de suivre l'évolution des diverses grandeurs calculées à partir des résultats obtenus pour le benzène. Le calcul permet de prévoir, en accord avec l'expérience, l'évolution du potentiel de première ionisation des molécules étudiées. Les spectres électroniques théoriques montrent essentiellement que les deux premiers singulets excités correspondent à des états de transfert de charge partiel vers le cycle aromatique. Enfin, l'étude des distributions électroniques sur les positions substituables montre l'influence de la nature de l'alkyl sur la réactivité des molécules envisagées.

Die Methode von Pariser-Parr-Pople wird zur Untersuchung der chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Monoalkoxybenzole herangezogen. Dabei werden die Alkylgruppen durch das Ionisationspotential der entsprechenden Alkohole charakterisiert und das Benzolmolekül als Standardsubstanz gewählt. Dabei ergeben sich die ersten Ionisierungspotentiale entsprechend dem Experiment und die ersten zwei Singulettübergänge zeigen eine nicht mehr vernachlässigbare Ladungsübertragung vom Heteroatom. Zum Schluß wird der Einfluß der Elektronenverteilung auf die chemische Reaktivität diskutiert.

Dans le cadre d'une étude générale en cours sur les dérivés polysubstitués du benzène, nous avons, dans un premier temps, essayé d'analyser d'un point de vue essentiellement théorique l'influence de la nature du groupement alkyl sur les caractéristiques tant chimiques que physico-chimiques des mono et dialcoxybenzènes symétriques, par application de la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [1, 2].

Dans ce premier article, consacré à l'étude des dérivés monosubstitués, sont donnés l'ensemble des considérations préliminaires et les divers paramètres nécessaires au calcul.

## 1. Conditions de calcul

### Géométries moléculaires

En première approximation, nous avons supposé que le squelette aromatique conservait sa géométrie initiale ( $d_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$ ) et que la longueur des liaisons extracycliques C-O demeurait invariante et égale à  $1,35 \text{ \AA}$  [3]. Nous discuterons en Appendice la validité de ces deux approximations.

Fig. 1 ci-après reproduit la numérotation des atomes et les axes de référence choisis.

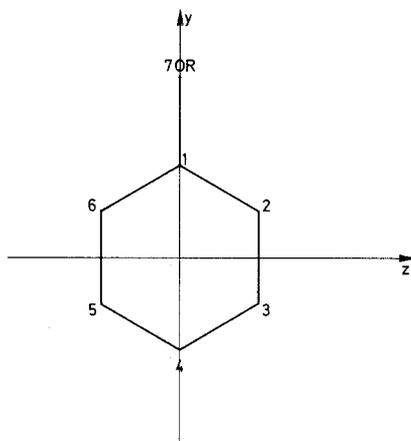


Fig. 1. Numérotation des atomes et axes de référence adoptés pour les monoalcoxybenzènes

### Intégrales biélectroniques

Suivant Paoloni [4], les intégrales biélectroniques monocentriques ont été supposées directement proportionnelles à la charge effective de l'orbitale correspondante. Comme valeur de référence, nous avons retenu, selon Pariser [5] et d'après Hinze et Jaffe [6],

$$\gamma_{CC} = (CC|CC) = 11,16 - 0,03 = 11,13 \text{ eV}$$

d'où pour le groupement alcoxy

$$\gamma_{OO} = (OO|OO) = 11,13 \times 4,90/3,25 = 16,78 \text{ eV}.$$

Il semble en fait que la valeur choisie pour l'intégrale  $\gamma_{OO}$  n'ait que relativement peu d'importance; en effet, en retenant pour l'évaluation du potentiel d'ionisation  $W_{OR}$  la proposition de Kwiatkowski [7]

$$-W_{OR} = I(\text{ROH}) + \gamma_{OO}.$$

[ $I(\text{ROH})$  étant le potentiel d'ionisation de l'alcool ROH correspondant à l'alcoxybenzène  $\phi\text{OR}$ ], l'élément matriciel diagonal associé à l'hétéroatome s'écrit (aux termes de pénétration près)

$$F_{OO} = -I(\text{ROH}) - \frac{1}{2}(2 - P_O)\gamma_{OO} - \sum_{p=1}^{p=6} (1 - P_p)\gamma_{pO}.$$

Dans tous nos calculs, la charge portée par l'oxygène reste comprise entre 1,78 et 1,86 et par suite l'intégrale monocentrique  $\gamma_{OO}$  se trouve multipliée par un facteur au plus égal à 0,1 (*vide infra*).

A ce niveau, se pose le problème de la formulation à adopter pour le calcul des intégrales bicentriques; il est en effet bien connu que peu de méthodes permettent de reproduire la position expérimentale des transitions électroniques du benzène. Nous avons donc repris le problème du spectre de cette molécule en analysant simultanément l'influence du choix de l'intégrale monocentrique et du formalisme adopté pour le calcul des bicentriques.

Quand on limite l'interaction de configurations aux seuls états monoexcités du benzène, les énergies associées aux premiers états électroniques de cette molécule sont données par (Cf. [8]).

<i>Etat</i>	<i>Energie</i>
${}^1A_{1g}^-$	0
${}^1B_{2u}^-$	$-2\beta + K_{02} - K_{03}$
${}^1B_{1u}^+$	$-2\beta - K_{02} + 3K_{03}$
${}^1E_{1u}^+$	$-2\beta + 2K_{01} - K_{03}$
${}^3B_{1u}^+$	$-2\beta - K_{02} - K_{03}$

avec

$$\beta = \beta_{CC}^e \quad (d_{CC} = 1,40 \text{ \AA}) \quad \text{et}$$

$$6K_{01} = \gamma_{11} + \gamma_{12} - \gamma_{13} - \gamma_{14}$$

$$6K_{02} = \gamma_{11} - \gamma_{12} - \gamma_{13} + \gamma_{14}$$

$$6K_{03} = \gamma_{11} - 2\gamma_{12} + 2\gamma_{13} - \gamma_{14}.$$

Dans le cas de la limitation configurationnelle précédente, les états de symétrie  $B_{1u}^+$  ne sont pas totalement purs puisque interagissant avec les derniers singulet ou triplet monoexcités correspondants.

Notre analyse a donc porté sur la seule quantité

$$A = E({}^1E_{1u}^+) - E({}^1B_{2u}^-) = (\gamma_{11} + 3\gamma_{12} - \gamma_{13} - 3\gamma_{14})/6$$

et pour le calcul des intégrales bicentriques, nous avons retenu les formules proposées par:

– Pariser et Parr [1]  $(Z_C = 3,25) \quad (R = R_{pq} \leq 2,8 \text{ \AA})$

$$\gamma_{pq} = \gamma_{11} + aR + bR^2 \quad (\text{formule 1})$$

avec  $a = -0,62741 \gamma_{11} + 3,97946$

$$b = 0,09652 \gamma_{11} - 0,80071$$

– Ohno [9]

$$\gamma_{pq} = 14,397 \gamma_{11} [(14,397)^2 + \gamma_{11}^2 R^2]^{-1/2} \quad (\text{formule 2})$$

– Mataga et Nishimoto [10]

$$\gamma_{pq} = 14,397 \gamma_{11} / (14,397 + \gamma_{11} R). \quad (\text{formule 3})$$

Dans ces conditions, les valeurs de  $A$  calculées pour diverses valeurs de  $\gamma_{11}$  dans chacune des hypothèses de calcul des bicentriques ont été consignées dans le Tableau 1 suivant.

Tableau 1. Influence de la valeur de  $\gamma_{11}$  et de la formulation choisie sur la séparation des niveaux  ${}^1B_{2u}^-$  et  ${}^1E_{1u}^+$  du benzène

$\gamma_{11}$ (eV)	Valeur de $A = (\gamma_{11} + 3\gamma_{12} - \gamma_{13} - 3\gamma_{14})/6$ (eV)		
	Formule 1	Formule 2	Formule 3
9,00	1,574	1,828	1,667
9,50	1,732	1,972	1,775
10,00	1,889	2,114	1,883
10,50	2,046	2,253	1,990
11,00	2,203	2,390	2,096
11,50	2,360	2,523	2,202
12,00	2,515	2,654	2,307

Expérimentalement, on a, pour le spectre de la phase gazeuse [11],

$$E({}^1B_{2u}^-) = 4,91 \text{ eV} \quad E({}^1E_{1u}^+) = 7,02 \text{ eV}$$

soit  $A_{\text{exp}} = 2,11 \text{ eV}$ .

Par suite, l'analyse des résultats théoriques (Tableau 1) conduit à retenir dans chaque cas pour l'intégrale monocentrique  $\gamma_{11}$  et l'intégrale de coeur  $\beta_{\text{CC}}^c$  les valeurs suivantes

$$\begin{array}{ll} \text{Formule 1: } \gamma_{11} = 10,7 \text{ eV} & \beta_{\text{CC}}^c = -2,39 \text{ eV} \\ \text{Formule 2: } \gamma_{11} = 10,0 \text{ eV} & \beta_{\text{CC}}^c = -2,37 \text{ eV} \\ \text{Formule 3: } \gamma_{11} = 11,1 \text{ eV} & \beta_{\text{CC}}^c = -2,39 \text{ eV}. \end{array}$$

Dans chacune de ces hypothèses, et en tenant compte des interactions entre configurations de symétrie  $B_{1u}^+$ , on obtient, pour le benzène, les spectres électroniques suivants (Tableau 2)

Tableau 2. Spectre électronique du benzène dans chacune des approximations envisagées

Etat	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Expérience [11]
${}^1A_{1g}^-$	0,00	0,00	0,00	0,00
${}^1B_{2u}^-$	4,91	4,91	4,91	4,91 <sup>a</sup>
${}^1B_{1u}^+$	5,23	4,81	6,20	6,19
${}^1E_{1u}^+$	7,02	7,02	7,02	7,02 <sup>a</sup>
${}^3B_{1u}^+$	3,53	3,71	2,51	3,79

<sup>a</sup> Valeur ayant servi à l'ajustement des intégrales  $\gamma_{11}$  et  $\beta$ .

S'il est indiscutable, compte tenu des résultats expérimentaux, qu'aucune des formulations envisagées n'est pleinement satisfaisante, il faut remarquer que la formule de Mataga-Nishimoto permet, outre la reproduction des niveaux singulets (et c'est d'ailleurs là son origine), de retenir pour l'intégrale monocentrique une valeur particulièrement proche de celle admise a priori (11,1 pour 11,13 eV).

Intéressés par des molécules de type benzénique, nous serons donc amenés essentiellement à suivre l'évolution des premiers états singulets du benzène et c'est par suite la dernière formulation que nous avons retenue (avec  $\gamma_{11} = 11,13$  eV). Dans le cas d'une proportionnalité entre les intégrales monocentriques et les charges effectives ( $\gamma_{aa} = AZ_a$  avec  $A = 11,13/3,25$ ), la formule de Mataga-Nishimoto peut se mettre sous la forme générale

$$\gamma_{pq} = (pp|qq) = \frac{160,23861 (Z_p + Z_q)}{93,5805 + 11,13 (Z_p + Z_q) R_{pq}}$$

### Potentiels d'ionisation

Pour l'orbitale  $2p\pi$  de l'atome de carbone ( $Z_C = 3,25$ ), la valeur  $W_C = -11,16$  eV [6] a été retenue.

Pour l'hétéroatome ( $Z_O = 4,90$ ); nous avons repris la proposition formulée par Kwiatkowski [7] et le potentiel d'ionisation a ainsi été pris égal (au signe près) à la somme de l'intégrale monocentrique  $\gamma_{OO}$  et du potentiel d'ionisation de l'alcool ROH correspondant à l'alcoxybenzène envisagé, soit donc

$$-W(OR) = I(\text{ROH}) + 16,78.$$

Expérimentalement, comme le montre le Tableau 3 ci-dessous, le potentiel d'ionisation des alcools aliphatiques varie de façon sensible avec la faille et la conformation spatiale du groupement alkyl.

Tableau 3. *Potentiel d'ionisation de quelques alcools aliphatiques*

Alcool ROH	Potentiel d'ionisation (en eV)	
	Photoionisation [12]	Impact Electronique [13]
H <sub>2</sub> O	12,59 ± 0,01	
CH <sub>3</sub> OH	10,85 ± 0,02	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10,50 ± 0,06	10,65 ± 0,05
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		10,42 ± 0,10
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	10,15 ± 0,05	
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH		10,30 ± 0,10
iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH		10,17 ± 0,10

Nous examinerons donc en fait l'influence de la nature du groupement alcoxy par l'intermédiaire de celle du potentiel d'ionisation  $I(\text{ROH})$  explicitement introduit dans le calcul.

### Intégrales de pénétration

La contribution de ce type d'intégrale à la valeur des éléments diagonaux de la matrice du champ autocohérent a été, à priori, supposée constante. Les éventuelles insuffisances de cette approximation seront supposées corrigées par l'ajustement empirique de l'intégrale de coeur associée à la liaison hétéroatomique.

*Intégrales de coeur*

Pour les liaisons carbonées, la valeur  $\beta_{CC}^c = -2,39$  eV déduite de l'analyse préliminaire a été conservée et dans ces conditions, les trois premiers niveaux singulets calculés se situent respectivement à 4,907–6,207 et 7,031 eV ( $f = 2,412$  cgs). Pour les liaisons extracycliques C–O, pour la distance de 1,35 Å, la valeur  $\beta_{CO}^c = -3,30$  eV a été choisie de façon à reproduire la position de la première bande d'absorption du spectre électronique de l'hydroquinone ( $I = 12,59$  eV) (Cf. Article II).

*Etats excités*

Les fonctions d'onde associées aux divers états excités des molécules envisagées ont été améliorées par l'intermédiaire d'une interaction de toutes les configurations monoexcitées singulets. Les énergies associées aux états triplets correspondants n'ont pas été calculées en raison de l'insuffisance, dans ce cas-là, de la formule retenue pour le calcul des intégrales biélectroniques (*Vide supra*).

**2. Energies et potentiels d'ionisation**

Pour tous les calculs effectués, l'état fondamental de symétrie  $^1A_1$  est représenté par la configuration

$$^1A_1 = (1a_2)^2 (2a_2)^2 (1b_1)^2 (3a_2)^2 (2b_1)^0 (4a_2)^0 (5a_2)^0$$

l'ordre des orbitales moléculaires se conservant.

Le tableau 4 ci-après reproduit, en fonction de la valeur adoptée pour  $I(\text{ROH})$ , la valeur des énergies  $e_i$  associées aux orbitales moléculaires  $\phi_i$ .

Tableau 4. *Energies  $e_i$  des orbitales moléculaires (en eV)*

$I(\text{ROH})$ (eV)	$e_1$ $\phi_1 = 1a_2$	$e_2$ $\phi_2 = 2a_2$	$e_3$ $\phi_3 = 1b_1$	$e_4$ $\phi_4 = 3a_2$	$e_5$ $\phi_5 = 2b_1$	$e_6$ $\phi_6 = 4a_2$	$e_7$ $\phi_7 = 5a_2$
12,59	-15,889	-12,540	-10,162	-9,278	-0,630	-0,297	2,492
12,09	-15,636	-12,468	-10,147	-9,190	-0,614	-0,264	2,513
11,59	-15,404	-12,390	-10,130	-9,094	-0,595	-0,228	2,535
11,09	-15,193	-12,306	-10,112	-8,990	-0,575	-0,190	2,560
10,59	-15,003	-12,218	-10,092	-8,879	-0,553	-0,148	2,586
10,09	-14,832	-12,127	-10,071	-8,759	-0,529	-0,103	2,615

Ces résultats montrent l'influence du choix du potentiel d'ionisation  $I(\text{ROH})$  sur la position des diverses orbitales moléculaires; plus cette grandeur est faible, plus l'énergie associée aux six premières orbitales diminue en valeur absolue, les plus affectées étant  $\phi_1$  ( $de_1 = -0,42$  d I),  $\phi_2$  ( $de_2 = -0,17$  d I),  $\phi_4$  ( $de_4 = -0,21$  d I) et  $\phi_6$  ( $de_6 = -0,08$  d I).

Dans les mêmes conditions de calcul, les énergies associées aux orbitales moléculaires du benzène sont:

$$e_1 = -13,532 \text{ eV}, \quad e_2 = e_3 = -10,353 \text{ eV}, \quad e_4 = e_5 = -0,837 \text{ eV}, \quad e_6 = 2,162 \text{ eV}.$$

A la lumière de ces derniers résultats, on constate donc que l'orbitale ( $2a_2$ ) tire son origine de l'orbitale la plus profonde du benzène; de même, les couples  $[(1b_1),$

( $3a_2$ ) et [ $(2b_1), (4a_2)$ ] proviennent respectivement des deux systèmes d'orbitales dégénérées occupées et vacantes de cette molécule; enfin, la plus haute orbitale vacante du benzène donne son origine à l'orbitale ( $5a_2$ ). L'orbitale la plus profonde ( $1a_2$ ) est due, quant à elle, à la présence du substituant alcoylé. On retrouve là un résultat similaire à celui obtenu par Kwiatkowski pour les dérivés N-alkylés de l'aniline [17].

De même, la variation de  $I(\text{ROH})$  va se traduire par une modification du potentiel d'ionisation des alcoxybenzènes et c'est là un point relativement important dans la mesure où les dérivés aminés ou alcoylés du benzène sont souvent utilisés comme donneurs d'électrons pour des études de transfert de charge intermoléculaire. Pour ces composés, le premier potentiel d'ionisation a été calculé suivant la relation

$$I(\varphi\text{OR}) = I(\varphi\text{H}) + e_3(\varphi\text{H}) - e_4(\varphi\text{OR}).$$

$I(\varphi\text{H})$ ,  $e_3(\varphi\text{H})$  et  $e_4(\varphi\text{OR})$  désignant respectivement le potentiel d'ionisation expérimental du benzène (9,248 eV [14]) et les énergies associées à la dernière orbitale moléculaire occupée du benzène (-10,353 eV) et de l'alcoxybenzène envisagé. On a ainsi, et cette formule correspond, à une translation des énergies près, à l'application du théorème généralisé de Koopmans [15, 16]:

$$I(\varphi\text{OR}) = -e_4(\varphi\text{OR}) - 1,105$$

d'où les valeurs reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Potentiels d'ionisation des alcoxybenzènes

$I(\text{ROH})$ (eV)	12,59	12,09	11,59	11,09	10,59	10,09
$I(\varphi\text{OR})$ (eV)	8,173	8,085	7,989	7,886	7,774	7,655

soit, en première approximation (droite des moindres carrés),

$$I(\varphi\text{OR}) = 0,206 I(\text{ROH}) + 5,591.$$

Pour les molécules envisagées, très peu des données expérimentales semblent actuellement disponibles; en fait, nous n'avons trouvé dans la littérature que le potentiel d'ionisation du phénol ( $\text{R} = \text{H}$ ;  $I = 8,50$  eV) et celui du méthoxybenzène ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $I = 8,20$  eV) [12]. Pour les alcools correspondants, on a expérimentalement [12] (Cf. Tableau 3)

$$I(\text{H}_2\text{O}) = 12,59 \text{ eV} \quad I(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,85 \text{ eV}.$$

Le calcul théorique et l'interpolation linéaire donnent pour ces dernières valeurs

$$I(\varphi\text{OH}) = 8,17 \text{ eV} \quad \text{et} \quad I(\varphi\text{OCH}_3) = 7,83 \text{ eV}.$$

A un léger décalage des énergies près, d'ailleurs peut être dû à une insuffisance des effets de corrélation, ce calcul semble donc permettre de reproduire de façon satisfaisante la valeur et l'évolution du premier potentiel d'ionisation de ces composés ( $\Delta I_{\text{theor}} = 0,34$  eV pour  $\Delta I_{\text{exp}} = 0,30$  eV). Par suite, on peut prévoir que, dans la série des monoalcoxybenzènes, le meilleur donneur d'électrons correspondra à l'alkyl le plus volumineux (Cf. Tableau 3).

## 3. Spectres électroniques

*Résultats et discussions*

Dans le Tableau 6 suivant, sont donnés les résultats de nos divers calculs pour chacune des valeurs choisies pour  $I(\text{ROH})$ : symétrie des états électroniques concernés par l'excitation, énergie et force d'oscillateur associées à chacune des quatre premières transitions à partir de l'état fondamental, composante  $\pi$  du moment dipolaire et densité électronique  $P_{\text{O}}$  sur l'hétéroatome pour chacun des états considérés. A titre indicatif, nous avons donné l'énergie associée à la cinquième transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre états singulets.

Tableau 6. Spectre électronique des monoalcoxybenzènes

$I(\text{ROH})$ (eV)	Etat	Energie (eV)	$f$ (cgs)	$\mu_{\pi}$ (Debye)	$P_{\text{O}}$
12,59	$A_1$	0,000	Référence	1,871	1,861
	$B_2$	4,657	0,051	3,445	1,765
	$A_1$	5,818	0,190	3,445	1,776
	$A_1$	6,813	1,169	2,313	1,840
	$B_2$	6,821	0,956	2,321	1,849
	$A_1$	8,064	—	—	—
12,09	$A_1$	0,000	Référence	2,014	1,849
	$B_2$	4,626	0,057	3,777	1,738
	$A_1$	5,775	0,217	3,765	1,751
	$B_2$	6,798	0,918	2,459	1,837
	$A_1$	6,801	1,153	2,460	1,827
	$A_1$	8,012	—	—	—
11,59	$A_1$	0,000	Référence	2,170	1,835
	$B_2$	4,591	0,064	4,141	1,708
	$A_1$	5,730	0,246	4,109	1,724
	$B_2$	6,772	0,875	2,601	1,823
	$A_1$	6,789	1,137	2,619	1,813
	$A_1$	7,954	—	—	—
11,09	$A_1$	0,000	Référence	2,342	1,820
	$B_2$	4,551	0,071	4,539	1,675
	$A_1$	5,682	0,275	4,474	1,694
	$B_2$	6,744	0,827	2,745	1,810
	$A_1$	6,778	1,121	2,793	1,797
	$A_1$	7,891	—	—	—
10,59	$A_1$	0,000	Référence	2,529	1,803
	$B_2$	4,506	0,078	4,968	1,639
	$A_1$	5,632	0,305	4,856	1,663
	$B_2$	6,714	0,773	2,890	1,795
	$A_1$	6,768	1,105	2,984	1,779
	$A_1$	7,823	—	—	—
10,09	$A_1$	0,000	Référence	2,733	1,784
	$B_2$	4,456	0,086	5,425	1,600
	$A_1$	5,582	0,335	5,250	1,631
	$B_2$	6,682	0,716	3,037	1,779
	$A_1$	6,759	1,091	3,194	1,760
	$A_1$	7,751	—	—	—

Comparés au spectre électronique du benzène, les résultats précédents indiquent sans ambiguïté l'origine des diverses transitions calculées pour les monoalcoxybenzènes:

Aux deux transitions interdites  ${}^1B_{2u}^- \leftarrow {}^1A_{1g}^-$  et  ${}^1B_{1u}^+ \leftarrow {}^1A_{1g}^-$  du benzène correspondent respectivement les deux transitions de plus grande longueur d'onde  $B_2 \leftarrow A_1$  et  $A_1 \leftarrow A_1$ .

La substitution d'un hydrogène par un groupement alcoxy entraîne le dédoublement de l'état dégénéré de symétrie  ${}^1E_{1u}^+$  du benzène et se traduit par l'apparition, vers 6,8 eV, d'un doublet électronique dont les composantes sont polarisées perpendiculairement.

Les transitions suivantes, dont l'énergie avoisine 8 eV, trouvent essentiellement leur origine dans le dédoublement de la transition interdite  ${}^1E_{2g}^- \leftarrow {}^1A_{1g}^-$  du benzène (située, dans les mêmes conditions de calcul, à 8,516 eV). En fait, compte tenu de l'écart existant entre les quatrième et cinquième transitions et du peu de données expérimentales concernant cette dernière région spectrale, nous limiterons nos diverses analyses aux quatre premières excitations.

A un certain nombre de modifications d'intensité près, le spectre électronique des monoalcoxybenzènes ressemble donc fortement à celui de la molécule non substituée, la faible différence d'énergie ( $\Delta E \leq 0,1$  eV) prévue pour les états électroniques trouvant leur origine dans le dédoublement de l'état  ${}^1E_{1u}^+$  ne permettant certainement pas leur distinction expérimentale. Par ailleurs, il semble que, dès  $I(\text{ROH}) = 12,2$  eV, il y ait inversion dans l'ordre d'apparition des composantes de ce doublet; pratiquement, seuls les spectres du phénol et de son dérivé O-deutérié présenteraient en premier la composante la plus intense (transition  $A_1 \leftarrow A_1$ ).

En même temps qu'une diminution des énergies associées aux orbitales moléculaires, l'abaissement du potentiel d'ionisation  $I(\text{ROH})$  provoque un déplacement bathochrome des quatre premières transitions électroniques; de plus, dans les mêmes conditions, les deux premières transitions voient leur intensité augmenter au détriment de celles des deux transitions suivantes. Toutes ces variations semblent à peu près linéaires et, en première approximation, on a (droites des moindres carrés):

Première transition $B_2 \leftarrow A_1$	$\Delta E_1 = 0,080 I(\text{ROH}) + 3,654$ $f_1 = -0,014 I(\text{ROH}) + 0,225$
Première transition $A_1 \leftarrow A_1$	$\Delta E_2 = 0,095 I(\text{ROH}) + 4,629$ $f_2 = -0,058 I(\text{ROH}) + 0,920$
Seconde transition $B_2 \leftarrow A_1$	$\Delta E_3 = 0,056 I(\text{ROH}) + 6,123$ $f_3 = 0,096 I(\text{ROH}) - 0,248$
Seconde transition $A_1 \leftarrow A_1$	$\Delta E_4 = 0,022 I(\text{ROH}) + 6,538$ $f_4 = 0,031 I(\text{ROH}) + 0,774$

Partant de ces dernières relations, il est curieux de constater que l'on retrouve à très peu près, dès  $I = 16$  eV, la position et l'intensité de chacune des bandes électroniques du benzène.

La nette dépendance des énergies de transition à la valeur de  $I(\text{ROH})$  nous a amené à examiner les variations, suivant les états excités, de la densité de charge sur l'hétéroatome et celles de la composante  $\pi$  du moment dipolaire.

De tous les calculs effectués (Cf. Tableau 6), il ressort nettement que l'excitation depuis l'état fondamental jusqu'aux deux premiers singulets excités, s'accompagne d'un transfert de charge marqué vers le cycle aromatique, ce qui n'est guère le cas pour les deux états excités suivants. Il est par ailleurs remarquable de constater que lors du passage du benzène à son dérivé monoalcoxylé, le déplacement énergétique des transitions varie linéairement en fonction de la charge transférée. Dans le Tableau 7 suivant nous avons reporté, d'une part les différences d'énergies  $A_1$  et  $A_2$  entre les deux premiers singulets du benzène (4,907 et 6,207 eV) et les états excités correspondants dans le spectre des monoalcoxybenzènes (états  $B_2$  et  $A_1$ ), d'autre part les différences  $\delta_1$  et  $\delta_2$  de densité électronique sur l'hétéroatome entre l'état fondamental et les mêmes états excités.

Tableau 7. Déplacement des bandes du benzène et caractères de transfert de charge

$I(\text{ROH})$ (eV)	$A_1$ (eV)	$\delta_1$	$A_2$ (eV)	$\delta_2$
12,59	0,250	0,096	0,389	0,085
12,09	0,281	0,111	0,432	0,098
11,59	0,316	0,127	0,477	0,111
11,09	0,356	0,145	0,525	0,126
10,59	0,401	0,164	0,575	0,140
10,09	0,451	0,184	0,625	0,153

soit approximativement

$$A_1 = 2,27 \delta_1 + 0,030 \quad A_2 = 3,37 \delta_2 + 0,106.$$

Le premier état excité de symétrie  $A_1$  semble donc plus sensible au transfert électronique que le premier singulet  $B_2$ , le transfert intramoléculaire étant, dans les deux cas, d'autant plus important que  $I(\text{ROH})$  est plus faible. Une analyse des variations de la composante  $\pi$  du moment dipolaire aurait conduit à des conclusions similaires.

Pour en finir avec l'analyse des spectres théoriques, il est intéressant de noter les conclusions auxquelles conduirait l'utilisation du formalisme proposé par Julg [18] pour traduire l'effet de solvant sur le déplacement des bandes d'absorption; pour une transition électronique entre deux états  $i$  et  $j$ , cet auteur arrive en effet à la conclusion que, lorsque l'on passe de la phase gazeuse à une solution diluée, le déplacement du maximum d'absorption est directement proportionnel à la variation du moment dipolaire entre les états  $i$  et  $j$  concernés par l'excitation. Compte tenu des calculs effectués et du fait que seules les deux premières transitions seront généralement accessibles en solution, on peut dire que, pour un alcoxybenzène donné, les déplacements provoqués par des changements de solvants seront pratiquement identiques pour les deux premières bandes. Parallèlement, pour une série d'alcoxybenzènes, la variation du moment dipolaire montre que les effets spectraux liés à la solvation moléculaire seront d'autant plus marqués que le potentiel d'ionisation  $I(\text{ROH})$  correspondant sera plus faible.

*Comparaison aux données expérimentales*

En 1965, Kimura et Nagakura [19] publièrent, dans le cadre d'une étude théorique et expérimentale de dérivés monosubstitués du benzène, les spectres électroniques de trois alcoxybenzènes: le phénol  $\varphi\text{OH}$ , le méthoxybenzène  $\varphi\text{OCH}_3$  (anisole) et l'éthoxybenzène  $\varphi\text{OC}_2\text{H}_5$  (phénétole). Pour nous, la partie expérimentale de ce mémoire présente l'avantage considérable d'avoir été menée jusqu'à 1550 Å (8 eV) et c'est par suite à ce seul travail que nous nous référerons pour les confrontations théorie-expérience.

Il semble qu'à l'origine, le travail précité ait eu pour but essentiel la mise en évidence de bandes de transfert de charge intramoléculaire dans les spectres des benzènes monosubstitués; en fait, cette étude conduisit les auteurs à distinguer les molécules envisagées en deux classes distinctes:

d'une part, les alcoxy et les trois premiers halogénobenzènes dont les spectres présentent trois ou quatre transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  dont l'évolution peut être suivie à partir des trois premières transitions électroniques du benzène.

d'autre part, le thiophénol et l'iodobenzène dont les spectres présentent, dans la même région, six bandes d'absorption.

Dans le cas des alcoxybenzènes, le spectre aux environs de 1850 Å (6,7 eV) présente une bande intense disymétrique qui ne peut être due qu'à la superposition de deux transitions électroniques d'intensités différentes; dans ce cas-là, les auteurs proposent une résolution graphique dont ils soulignent le caractère arbitraire.

Pour les alcools ROH correspondant à ces alcoxybenzènes, les potentiels d'ionisation expérimentaux sont (cf.: Tableau 3).

$$I(\text{H}_2\text{O}) = 12,59 \text{ eV} \quad I(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,85 \text{ eV} \quad I(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 10,50 \text{ eV} .$$

Les différents spectres précédemment calculés ont permis une intrapolation à ces dernières valeurs de  $I(\text{ROH})$  et on a ainsi, pour ces composés, les résultats suivants: (forces d'oscillateur entre parenthèses):

<i>Phénol</i>	{	Théorie: 4,66 (0,051); 5,82 (0,190); 6,81 (1,169); 6,82 (0,956)
	{	Expérience: 4,59 (0,020); 5,82 (0,132); 6,70 (0,636); 6,93 (0,467)
<i>Méthoxy-</i>	{	Théorie: 4,52 (0,073); 5,66 (0,291); 6,73 (0,795); 6,78 (1,110)
<i>benzène</i>	{	Expérience: 4,59 (0,023); 5,78 (0,175); 6,68 (0,585); 6,90 (0,371)
<i>Ethoxy-</i>	{	Théorie: 4,49 (0,078); 5,63 (0,311); 6,71 (0,760); 6,77 (1,100)
<i>benzène</i>	{	Expérience: 4,59 (0,028); 5,75 (0,188); 6,60 (0,529); 6,81 (0,362) .

Cette confrontation appelle un certain nombre de remarques:

1. Contrairement à ce que laissent prévoir nos calculs, la variation du potentiel d'ionisation de l'alcool semble sans influence sur la position expérimentale de la première bande d'absorption. Ce résultat paraît en contradiction avec la variation correspondante du transfert électronique.

2. En accord avec nos prévisions, la seconde transition et le doublet électronique suivant du spectre de monoalcoxybenzènes se déplacent de façon bathochrome quand le potentiel d'ionisation de l'alcool aliphatique diminue;

le calcul semble toutefois en exagérer les déplacements. On peut cependant remarquer que le glissement de la première bande  $A_1 \leftarrow A_1$ , lors du passage du méthoxybenzène à l'éthoxybenzène, est parfaitement reproduit.

3. Enfin, en accord avec les résultats théoriques, au fur et à mesure que diminue la quantité  $I(\text{ROH})$ , ou qu'augmente la dimension de l'alkyl, les deux premières transitions voient leurs intensités augmenter au détriment de celles des composants du doublet intense suivant.

#### 4. Réactivité chimique

Nous avons achevé cette étude des monoalcoxybenzènes par l'analyse des distributions de charge sur les positions substituables de ces molécules (cf. Fig. 1). Le Tableau 8 suivant résume les résultats calculés pour les atomes en ortho, méta et para du carbone substitué, la molécule étant supposée réagir dans son seul état fondamental.

Tableau 8. Densité électronique sur les atomes substituables

$I(\text{ROH})$ eV	Position ortho $P_2 = P_6$	Position méta $P_3 = P_5$	Position para $P_4$
12,59	1,080	0,993	1,043
12,09	1,084	0,992	1,046
11,59	1,089	0,992	1,049
11,09	1,094	0,992	1,053
10,59	1,100	0,991	1,056
10,09	1,106	0,991	1,060

Le calcul rend bien compte du fait expérimental que, vis à vis d'un réactif de type  $A^+$ , les groupements alcoxy activent les positions ortho et para au détriment de la position méta.

Dans le cas présent, l'étude théorique différencie nettement les positions privilégiées, la charge nette portée par les atomes 2 et 6 étant environ deux fois plus importante que celle de la position para.

Pour une monosubstitution électrophile, en raison de la possibilité de réorientation spatiale de l'alkyl autour de l'axe O-R, il semble difficile d'envisager une gêne stérique sur les deux positions ortho et par suite le calcul confère la plus grande réactivité à l'un de ces sommets. Par contre, dans la mesure où ces résultats peuvent être utilisés directement, il faut s'attendre à ce que la seconde substitution ait lieu en para de l'alcoxy, cette étape devant alors fixer la cinétique de la réaction totale.

Dans la mesure où l'on peut qualitativement comparer la réactivité des monoalcoxybenzènes à celle des dérivés N-substitués de l'aniline, il est remarquable de constater que l'ensemble des prévisions théoriques se trouve confirmé par une très récente étude cinétique de la réactivité d'arylamines tertiaires substituées ou non [20].

Enfin, il est intéressant de constater la nette influence de la nature de l'alkyl sur la réactivité des divers atomes substituables de ces molécules. En effet, l'abaissement du potentiel d'ionisation  $I(\text{ROH})$  de l'alcool correspondant, donc finalement

l'augmentation de la conjugaison du groupement alcoxy avec le cycle aromatique, provoque un afflux d'électrons vers les seules positions ortho et para (sans entraîner de désactivation supplémentaire de la position méta) et augmente par là même la réactivité des centres déjà favorisés dans le cas du phénol. Par suite, pour un certain nombre de réactions difficiles en série phénolique, il semble théoriquement que l'on aurait intérêt à passer par l'intermédiaire de dérivés alcoxylés, quitte à déalkyler ultérieurement les produits de substitution.

En conclusion, cette étude théorique a permis d'analyser l'influence du potentiel d'ionisation de l'alcool aliphatique ROH sur les caractéristiques physico-chimiques des monoalcoxybenzènes  $\varphi$ OR correspondants. Les évolutions constatées expérimentalement pour les potentiels d'ionisation et les spectres électroniques ont pu être interprétées de façon quantitative. Dans le cas de l'étude spectroscopique, l'analyse des variations de la charge portée par l'hétéroatome a permis de mettre en évidence l'existence de transfert électronique marqué dans le cas des deux premiers états singulets excités de ce type de molécules. Enfin l'analyse des distributions de charge sur les carbones substituables a permis de rendre compte de la différence de réactivité entre le phénol et ses dérivés O-alkylés.

### Appendice: Longueur des liaisons

Au début de cet article, nous avons indiqué la géométrie retenue pour les divers calculs effectués: liaisons C-C égales à 1,40 Å comme dans le benzène, liaison C-O de longueur constante égale à 1,35 Å; il ne s'agit là naturellement que d'une toute première approximation. Aux fins de comparaison, nous avons recalculé, à partir des indices de liaisons déduits des orbitales moléculaires autocohérentes, les distances interatomiques en utilisant les relations proposées par Nishimoto et Forster [21].

$$d_{CC} = 1,517 - 0,180 P_{CC} \quad d_{CO} = 1,410 - 0,180 P_{CO}.$$

Le Tableau 9 suivant reproduit les résultats ainsi obtenus pour chaque valeur de  $I(\text{ROH})$  (il est à remarquer que, pour le phénol, nous retrouvons les distances déterminées dans l'approximation du  $\beta$  variable [21]).

Tableau 9. Longueurs des liaisons

$I(\text{ROH})$ (eV)	Liaison 1-2 (Å)	Liaison 2-3 (Å)	Liaison 3-4 (Å)	Liaison 1-7 (Å)
12,59	1,406	1,395	1,398	1,342
12,09	1,407	1,395	1,398	1,339
11,59	1,408	1,395	1,398	1,336
11,09	1,409	1,395	1,398	1,332
10,59	1,410	1,395	1,398	1,329
10,09	1,411	1,395	1,399	1,325

Pour les liaisons carbonées, l'accord entre distances postulées et calculées s'avère particulièrement satisfaisant pour les liaisons non contigües à la liaison extra cyclique, mais même pour le deuxième type de ces liaisons l'écart est au plus égal à 0,01 Å. Pour la liaison hétéroatomique, si la valeur retenue  $d_{CO} = 1,35$  Å

semble satisfaisante dans le cas du phénol, il n'en est guère de même pour les autres valeurs de  $I(\text{ROH})$  et pour le dernier calcul l'écart atteint  $0,025 \text{ \AA}$ . A la lumière de ces résultats, il semblerait donc que l'introduction d'un alcoxy provoque essentiellement sur les liaisons benzéniques un étirement de celles qui se trouvent contigues à la liaison hétéroatomique; la longueur de cette dernière, elle, varierait dans le même sens que le potentiel d'ionisation de l'alcool correspondant.

### Références

1. Pariser, R., and R. G. Parr: *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1963).
2. Pople, J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
3. "Interatomic Distances." Supplement. London: Chemical Society Edts. 1965.
4. Paoloni, L.: *Nuovo Cimento* **4**, 410 (1956).
5. Pariser, R.: *J. chem. Physics* **21**, 568 (1953).
6. Hinze, J., and H. H. Jaffe: *J. Amer. chem. Soc.* **34**, 540 (1962); — *J. chem. Physics* **67**, 1501 (1963).
7. Kwiatkowski, S.: *Acta Phys. Polon.* **29**, 477 (1966).
8. Parr, R. G.: *J. chem. Physics* **33**, 1184 (1960).
9. Ohno, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 219 (1964).
10. Mataga, N., and K. Nishimoto: *Z. physik. Chem.* **13**, 140 (1957).
11. Lykos, P. G.: *J. chem. Physics* **35**, 1249 (1961).
12. Watanabe, K.: *J. chem. Physics* **26**, 542 (1957).
13. Omura, I., K. Higasi, and H. Baba: *Bull. chem. Soc. Japan* **29**, 504 (1956).
14. El Sayed, M. F., and M. Kasha: *J. chem. Physics* **34**, 334 (1961).
15. Koopmans, T.: *Physica* **1**, 104 (1933).
16. Hall, G. G., and J. Lennard-Jones: *Proc. Roy. Soc. A* **202**, 155 (1950).
17. Kwiatkowski, S.: *Acta Physica polon.* **30**, 529 (1966).
18. Julg, A.: *J. Chim. physique* **54**, 493 (1957).
19. Kimura, K., and S. Nagakura: *Molecular Physique* **9**, 117 (1965).
20. Dubois, J. E., P. Alcais et G. Barbier: *Bull. Soc. Chim. France* 605 (1968).
21. Nishimoto, K., and L. S. Forster: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 155 (1966).

Dr. C. Leibovici  
Laboratoires de Chimie Physique  
SNPA-CRP  
Avenue Micouleau  
F-64 Pau