

Commentationes

Etude théorique du pK des états excités

J. BERTRÁN, O. CHALVET et R. DAUDEL

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée

23, Rue du Maroc, Paris et Sorbonne

Reçu le 19 Décembre, 1968

Theoretical Study on the pK of Excited States

From theoretical considerations it is shown, that a conjugated molecule, in which an electron-donor is the center of acidity, the first excited state is more acid than the ground state. If the substituent is an electron-acceptor, then the contrary will happen. If a conjugated molecule has a heteroatom as center of basicity, then the first excited state is more basic than the ground state. Further an interpretation is proposed for the fact, that in this series of molecules the first singlet has an acido-basic force, which is quite different from that of the first triplet.

On montre à partir de considérations théoriques qu'une molécule conjuguée dont un substituant donneur d'électrons est le centre d'acidité doit devenir plus acide quand elle passe de l'état fondamental au premier état électronique excité. Le contraire doit se produire lorsque le substituant est accepteur d'électrons. Enfin une molécule conjuguée contenant un hétéroatome centre de basicité doit devenir plus basique au cours de la même transition. On suggère, par ailleurs, une interprétation du fait que dans cette série de molécules le premier état excité triplet possède une force acido-basique très différente de celle du premier état excité singlet.

Mit Hilfe theoretischer Überlegungen wird gezeigt, daß ein konjugiertes Molekül, bei dem ein Elektronendonator als Substituent das Aciditätszentrum ist, im ersten angeregten Zustand saurer ist, als im Grundzustand. Ist der Substituent ein Elektronenacceptor so tritt der entgegengesetzte Effekt ein. Besitzt ein konjugiertes Molekül ein Heteroatom als Basizitätszentrum so wird es bei demselben Übergang basischer. Darüber hinaus wird eine Interpretation der Tatsache vorgeschlagen, daß in dieser Reihe von Molekülen der erste Singulett-Zustand eine vom ersten Triplett-Zustand verschiedene Säure-Basenstärke besitzt.

Introduction

Förster [1–3] et Weller [4–9] ont établi que le pouvoir acido basique de plusieurs molécules organiques est très différent selon que ces composés sont dans leur état fondamental ou leur premier état excité singulet. Jackson et Porter [10] ont constaté que le pK du premier état excité triplet est très différent du pK du premier état singulet.

Ces travaux ont été réalisés en suivant deux techniques expérimentales, à savoir, une méthode cinétique et une méthode thermodynamique connue dans la littérature sous la désignation de « cycle de Förster » [2].

Le but de ce travail est de tenter de comprendre à l'aide des méthodes de la chimie quantique l'origine de ces différences de pK .

Dans la suite de cet exposé, pour alléger l'écriture nous conviendrons d'appeler simplement: fondamental, l'état fondamental; singulet: le premier état excité singulet; et triplet: le premier état excité triplet. Avec ces conventions par exemple pK_S^* désignera le pK de la molécule étudiée, dans son premier état excité singulet.

1. Considération générale sur les grandeurs énergétiques déterminant les pK

Avec quelques réserves et quelques précautions la méthode du cycle de Förster reste la technique la plus rapide d'obtention des variations du pK lorsque la molécule étudiée passe, sous l'influence de la lumière, de son état fondamental à ses premiers états excités singulet ou triplet.

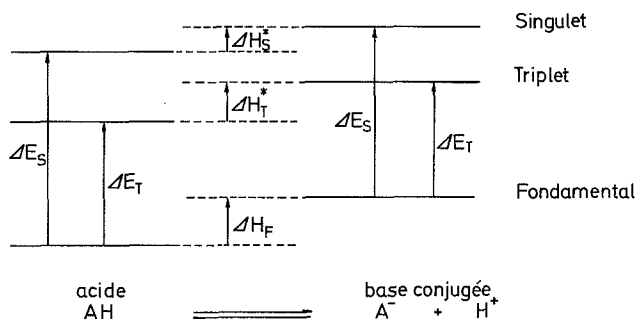


Fig. 1. Cycle de Förster

La Fig. 1 évoque le procédé suivi où ΔE_S et ΔE_T sont les énergies de transition entre le fondamental et le premier singulet ou triplet respectivement.

Il a été établi que [11]

$$\Delta pK = pK_{S^* \text{ ou } T}^* - pK_F \# \frac{\Delta E_{A^-} - \Delta E_{AH}}{\chi T} \log e \quad (1)$$

où ΔE_{AH} et ΔE_{A^-} représentent les énergies des premières transitions, singulet ou triplet, pour l'acide ou la base conjuguée respectivement; grandeurs qui peuvent être tirées des spectres mesurés ou calculés au moyen des méthodes de la chimie quantique. La principale difficulté rencontrée dans la mise en oeuvre de ce type de calcul réside dans la détermination des paramètres nécessaires pour décrire les différents atomes de l'acide et de la base; malgré tout, ces calculs sont possibles et ont été réalisés dans quelques cas concrets [12].

Dans le présent travail notre but est de rechercher des critères généraux qui permettent d'interpréter qualitativement les variations du pK lorsque les molécules sont soumises à l'action de la lumière. Avec ces ambitions plus limitées, seuls les paramètres susceptibles des plus grandes variations, lorsqu'on passe de l'acide à la base et inversement, demeurent importants.

Dans cette optique, le phénomène de protonation ou de déprotonation peut être traduit par une variation de l'intégrale coulombienne décrivant l'atome qui perd ou reçoit le proton. Plus précisément nous admettons avec d'autres auteurs [13]

que l'addition d'un proton contribue à augmenter l'intégrale coulombienne du centre qui le reçoit et vice versa.

Dans ces conditions un abaque donnant les variations d'énergie de transition fondamental \rightarrow singulet et fondamental \rightarrow triplet en fonction des différentes valeurs de l'intégrale coulombienne devrait permettre d'un seul coup d'oeil de suivre l'évolution des divers pK singulet ou triplet pour une série de molécules apparentées.

Les molécules pour lesquelles on possède des données expérimentales à la fois pour le triplet et le singulet sont principalement des dérivés du naphthalène porteur d'un substituent ou d'un hétéroatome sur lequel le phénomène de protonation ou de déprotonation se produit. Ces composés peuvent être classés en trois groupes :

- a) Naphthalène porteur d'un groupe donneur d'électrons (comme le β -naphtol).
- b) Naphthalène porteur d'un groupe accepteur d'électrons (comme l'acide naphtoïque).
- c) Naphthalène porteur d'un hétéroatome (comme la quinoléine).

Par soucis de réalisme nous nous bornerons pour le moment à l'étude de ces 3 séries, qui ne comprennent pas les cas où il y a changement du nombre d'électrons π lors de la protonation ou de la déprotonation.

La méthode de Hückel, ne permettant pas la distinction entre singulet et triplet, n'est pas appropriée à notre problème. Nous avons donc utilisé la méthode de Pariser, Parr, Pople sans interaction de configuration. Cette méthode est suffisante parce que les résultats qu'elle permet d'atteindre gardent une signification qualitative; il a été montré, en outre [12], que le premier état excité des molécules en question est représentable essentiellement par une configuration correspondant à la transition p de Clar [14].

La variable unique choisie est le potentiel d'ionisation de l'hétéroatome; pour des raisons de cohérence les calculs ont été menés en admettant les relations suivantes [15]

$$\frac{\langle XX/XX \rangle}{\langle CC/CC \rangle} = \sqrt{\frac{W_{2p_X}}{W_{2p_C}}} = \frac{Z_X}{Z_C}$$

où $\langle XX/XX \rangle$, W_{2p_X} , Z_X sont respectivement les valeurs de l'intégrale monocentrique, le potentiel d'ionisation et le numéro atomique effectif de l'hétéroatome, $\langle CC/CC \rangle$ (10,53), W_{2p_C} (11,22), Z_C (3,25) les valeurs correspondantes en électron-volt pour un atome de carbone dans l'état de valence sp^2 .

Les β_{CC}^{coeur} sont pris proportionnels à l'intégrale de recouvrement avec la valeur standard $\beta_{CC}^{coeur} = -2,39$ eV pour la distance 1,39 Å.

La conformation géométrique de toute la série de molécules est prise identique à celle du naphthalène [16]. Le groupe substituant est représenté par un atome X situé d'une façon constante à 1,42 Å du cycle, le β_{CX}^{coeur} est gardé constant et égal à $-2,26$ eV¹.

Il faut ajouter qu'un groupe substituant donneur ($-OH$) apporte deux électrons au système π , un hétéroatome accepteur ($\div N \curvearrowright$) apporte un électron π

¹ Cette description n'est pas appropriée aux cas, comme le $-CH_3$ où la variation du β_{CX}^{coeur} est plus importante que la variation du potentiel d'ionisation W_{2p} .

et qu'un groupe substituant accepteur $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$ est représenté par un pseudo atome X n'apportant aucun électron au système π .

Nous nous limiterons à discuter en détail le cas représenté par la Fig. 2 (un raisonnement similaire pouvant être étendu aux autres cas.) Plus précisément la courbe supérieure en trait plein de la Fig. 2 que nous avons détachée pour plus

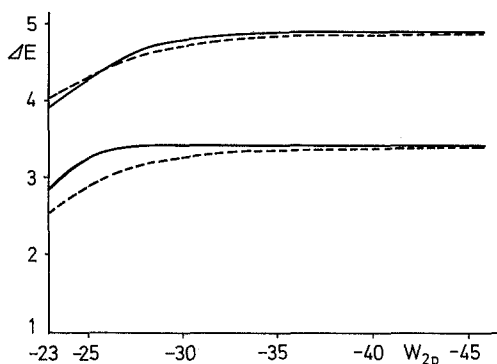


Fig. 2. Cas des substituants donneurs

La ligne continue représente les dérivés β et la ligne pointillée les dérivés α . Le tableau suivant présente les énergies de transition ΔE , la charge q dans l'état fondamental de l'hétéroatome et sa variation Δq avec l'excitation, en fonction du potentiel d'ionisation de l'hétéroatome W_{2p} .

W_{2p}	Dérivés α				Dérivés β			
	ΔE_S	ΔE_T	q	Δq	ΔE_S	ΔE_T	q	Δq
-35	4,8993	3,4267	1,9512	-0,0204	4,9183	3,4565	1,9528	-0,0135
-30	4,7735	3,3545	1,8994	-0,0863	4,8095	3,4534	1,9040	-0,0787
-28,16	4,6620	3,2804	1,8635	-0,1503	4,6975	3,4543	1,8704	-0,1296
-25	4,3260	2,9639	1,7619	-0,2987	4,3066	3,2816	1,7757	-0,3771
-23	4,0540	2,6238	1,6621	-0,3516	3,9500	2,9679	1,6825	-0,4542

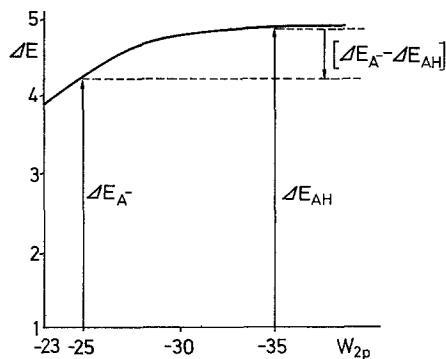
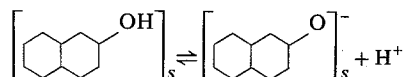


Fig. 2a. Transition Fondamental-Singlet, cas des donneurs en β extrait de la Fig. 2

de clarté sur la Fig. 2a; permet l'interprétation de l'exemple suivant:



Dans le chapitre précédent nous avons fait l'hypothèse que l'essentiel du phénomène de déprotonation est représentée par une variation de l'intégrale coulombienne; dans le cadre de la technique utilisée pour la construction des abaques, cette variation est liée aux variations du potentiel d'ionisation W_{2p} . Ainsi pour parler d'un exemple concret, si nous admettons que la perte du proton dans le cas du β -naphthol correspond à une diminution en valeur absolue d'environ 10 eV du potentiel d'ionisation de l'oxygène, la valeur de W_{2p} passera de -35 eV à -25 eV². D'après la formule (1) on voit que la différence *pK* fondamental, *pK* singulet est fonction de la différence $\Delta E_{A^-} - \Delta E_{AH}$. L'abaque donne immédiatement cette valeur ou tout au moins le sens de variation du *pK* lors de l'excitation. Pour l'exemple cité, la variation $pK_F \rightarrow pK_S$ sera négative en accord avec la mesure expérimentale qui indique une diminution de l'ordre de 6 unités.

2. Interprétation des variations du *pK* lors du passage de la molécule du fondamental au singulet

Nous avons deux types de résultats à interpréter:

la variation du *pK* lorsque la molécule passe du fondamental au singulet d'une part,

la différence du comportement acido-basique de la molécule dans le singulet et le triplet d'autre part.

Pour plus de clarté nous discuterons ces deux points séparément et dans cet ordre.

A. Par l'emploi des abaques

De l'examen des courbes on voit immédiatement en suivant le raisonnement exposé au paragraphe précédent que:

a) Pour les substituants donneurs d'électrons (Fig. 1) la variation du *pK* lors du passage fondamental, singulet est toujours négative, aussi bien pour les dérivés α que pour les dérivés β naphthaléniques, c'est à dire que la molécule devient plus acide.

b) Pour les substituants accepteurs d'électrons (Fig. 3) la variation du *pK* dans les mêmes conditions est toujours positive, la molécule devient moins acide.

c) Pour les hétéroatomes accepteurs (Fig. 4) la variation du *pK* sera toujours positive: la molécule devient moins acide ou plus basique.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus, nous avons fait figurer en regard un exemple type de chaque cas envisagé et pour lesquels des mesures ont été faites. On peut voir que l'ensemble de ces résultats sont très bien interprétés qualitativement.

² Dans la deuxième partie en préparation nous proposons une technique permettant le calcul effectif de cette variation.

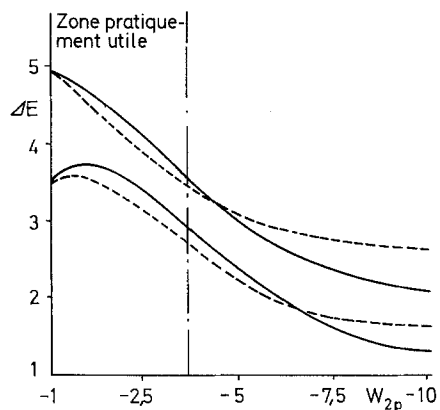


Fig. 3. Cas des substituants accepteurs

W_{2p}	Dérivés en α				Dérivés en β			
	ΔE_S	ΔE_T	q	Δq	ΔE_S	ΔE_T	q	Δq
-10	2,6885	1,6995	1,3437	0,0153	2,1052	1,3838	1,2637	0,1825
-7,5	2,7978	1,7659	0,9744	0,1549	2,4559	1,6773	0,8915	0,3388
-5	3,1066	2,2665	0,5383	0,3859	3,0499	2,3848	0,4812	0,5251
-2,5	3,9314	3,2122	0,2158	0,4507	4,0973	3,4442	0,1958	0,5381
-1	4,5144	3,5838	0,1128	0,3034	4,7030	3,7885	0,1046	0,3509

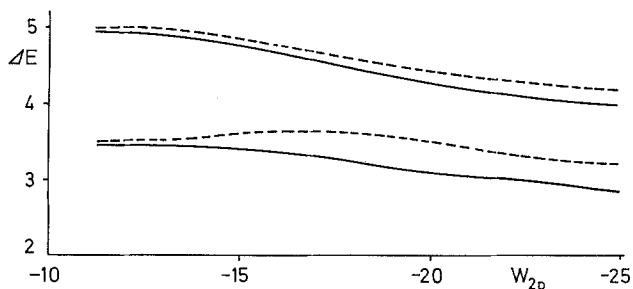


Fig. 4. Cas des hétéroatomes accepteurs

W_{2p}	Dérivés en α				Dérivés en β			
	ΔE_S	ΔE_T	q	Δq	ΔE_S	ΔE_T	q	Δq
-25	4,1513	3,2454	1,8234	0,0376	4,0135	2,8633	1,8107	0,0431
-20	4,4731	3,5421	1,6653	0,0601	4,3194	3,0941	1,6483	0,0749
-17,17	4,7247	3,6604	1,5116	0,0596	4,5596	3,2719	1,4947	0,0928
-15	4,8837	3,6071	1,3540	0,0462	4,7588	3,3972	1,3401	0,0924
-13	4,9672	3,5108	1,1772	0,0245	4,9134	3,4613	1,1692	0,0596
-11,22	4,9669	3,4707	1,0000	0,0000				

(naphthalène)

Tableau 1

	$[\Delta E_{A^-} - \Delta E_{AH}]_{th}$	ΔpK_{th}	ΔpK_{exp}	Molécule
Substituant donneur	<0	<0	-6,87 -6,67	α -naphtol [4] β -naphtol [4]
Substituant accepteur	>0	>0	6,3 à 8,3 5,8 à 7,8	α -naphtoïque [17] β -naphtoïque [17]
Hétéroatome accepteur	>0	>0	5 2,4	quinoléine [18] isoquinoléine [18]

B. Par l'emploi des charges

D'autres tentatives d'interprétation des résultats de Weller et Förster avaient été proposées en suivant une autre voie.

Divers auteurs [19–27] ont relié les variations du *pK* à la variation de la charge (sous l'influence de la lumière) de l'atome qui subit le phénomène de protonation ou de déprotonation.

En regard de chaque abaque nous avons fait figurer un tableau qui donne entre autre la variation des chages Δq au cours de l'excitation sur l'hétéroatome.

On peut voir, en accord avec les auteurs précités, que la variation de charge est négative quand la molécule devient plus acide sous l'effet de la lumière et vice-versa.

Dans le cas de l'excitation fondamental \rightarrow singulet les indices énergétiques et les indices statiques (charges) conduisent à des conclusions parallèles.

Il nous a paru intéressant de chercher à voir comment ces deux techniques pouvaient être liées.

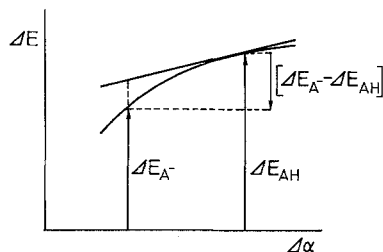


Fig. 5. ΔE énergie de transition fondamental singulet, $\Delta\alpha$ variation de l'intégrale coulombienne de l'hétéroatome

La méthode de Hückel donnerait dans le cas singulet des abaques (Fig. 5), assez voisins de ceux reproduits ici et dans cette approximation la variation de charge représenterait la pente de la tangente à l'abaque considéré. La variation de charge traduit donc le sens de variation de l'abaque. Toutefois, il faut remarquer que l'accord quantitatif entre les résultats obtenus à partir, soit des énergies, soit des charges, ne peut se réaliser que a) pour des variations de α ou W_{2p} petites c'est à dire lorsque l'acide et la base conjuguée ont des structures très voisines ce qui n'est malheureusement pas souvent le cas. b) lorsque les courbes sont à pente très faible.

Dans le cas général on voit aisément que les charges seront mieux adaptées aux interprétations qualitatives qu'aux interprétations quantitatives.

Pourtant le passage par l'aspect qualitatif des charges permet de généraliser les résultats obtenus pour la série naphthalénique à d'autres séries de molécules et on peut énoncer les règles suivantes:

1. *Un substituant donneur devient plus donneur dans le premier état excité donc plus acide.*
2. *Un substituant accepteur devient plus accepteur donc moins acide.*
3. *Un hétéroatome accepteur devient plus accepteur dans le premier état excité donc plus basique.*

Pour le voir il suffit de montrer que les atomes donneurs d'électrons voient leur charge diminuer lors du passage de l'état fondamental à l'état excité et inversement pour les accepteurs.

L'emploi du modèle isoélectronique [28–33] permet de mettre en évidence d'une façon simple cette migration de charge.

a) Cas des substituants donneurs

On représente la molécule par l'anion du radical libre obtenu par soudure d'un nouveau centre à l'hydrocarbure parent [32–33].

L'entrée du nouveau centre fait apparaître une nouvelle orbitale moléculaire non liante. Les résultats de calcul montrent que le coefficient dans cette orbitale non liante sur le nouveau centre sera plus grand que les coefficients de ce même centre dans les autres orbitales moléculaires. Ce qui est facilement compréhensible à partir de la formule des perturbations

$$\Phi_i = \Phi_i^0 - \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Phi_j^0 | V | \Phi_i^0 \rangle}{E_j^0 - E_i^0} \Phi_j^0 \quad (2)$$

où les Φ_i sont les orbitales du système, les Φ_i^0 et Φ_j^0 les orbitales du système avant perturbation, les E_i^0 et E_j^0 respectivement les énergies correspondantes et V l'opérateur de perturbation. Si Φ_i est l'orbitale non liante, le coefficient sur le nouveau centre est égal, à un terme de normalisation près, à 1 moins une quantité provenant de la perturbation, qui doit être faible. Si au contraire Φ_i représente une orbitale liante ou antiliante ce même coefficient aura pour valeur une quantité correspondant à la perturbation elle-même.

Dans le cadre de la méthode (LCAO MO) et dans ce cas particulier l'excitation est matérialisée par le passage d'un électron de l'orbitale non liante à la première orbitale antiliante, dans ces conditions il y aura toujours perte de charge sur le substituant.

b) Cas des substituants accepteurs

Ici on considère le cation [34–35] du radical décrit au a) et l'excitation se traduit pas le saut d'un électron de la dernière orbitale liante à l'orbitale non liante ce qui implique que le substituant voit toujours sa charge augmenter.

Dans le modèle isoélectronique on remplace le groupe substituant par un atome possédant une électronégativité égale à celle du carbone, ce qui représente

une approximation grossière de la description de la molécule réelle. Toutefois, la perturbation qu'il serait nécessaire d'introduire pour rattraper la molécule réelle n'altère pas, qualitativement, les conclusions précédentes.

c) Cas des hétéroatomes accepteurs

Dans ce cas le modèle isoélectronique correspond à la molécule elle-même, en raison des propriétés des orbitales images dans les hydrocarbures alternants l'excitation ne produit aucune modification de charge; c'est la perturbation apportée par l'hétéroatome qui introduira le sens de variation de charge avec l'excitation.

Comme dans cet exemple la perturbation est localisée sur un seul centre *r* la formule des perturbations mentionnée ci-avant prend la forme :

$$\Phi_i = \Phi_i^0 - \sum_{j \neq i} \frac{c_{ri}^0 c_{rj}^0 \Delta\alpha}{E_j^0 - E_i^0} \Phi_j^0 \quad (3)$$

ou c_{ri}^0 et c_{rj}^0 sont les coefficients de l'atome *r* dans les orbitales Φ_i^0 et Φ_j^0 et $\Delta\alpha$ la quantité $\langle X_r | V_r | X_r \rangle$ ou X_r est l'orbitale atomique du centre *r*.

Comme nous nous intéressons ici uniquement aux variations des coefficients relatifs à l'atome *r* dans la dernière orbitale occupée et la première virtuelle, après avoir fait le développement des orbitales moléculaires dans la base des orbitales atomiques nous ne conserverons que le terme relatif à l'atome *r*. Ce qui donne avant la normalisation pour le centre *r* dans l'orbitale *i*

$$C_{ri} = c_{ri}^0 - \sum_{j \neq i} \frac{c_{ri}^0 c_{rj}^0 \Delta\alpha}{E_j^0 - E_i^0} c_{rj}^0 \quad (4)$$

et dans l'orbitale *k*

$$C_{rk} = c_{rk}^0 - \sum_{j \neq k} \frac{c_{rk}^0 c_{rj}^0 \Delta\alpha}{E_j^0 - E_k^0} c_{rj}^0 \quad (5)$$

où *i* et *k* sont les orbitales images correspondant à la dernière occupée et à la première virtuelle.

En raison les propriétés des orbitales images les second termes des expressions (4) et (5) sont deux quantités opposées et pour les hydrocarbures de grande taille les sommations conduisent généralement à une diminution du coefficient C_{ri} et une augmentation du coefficient C_{rk} .

3. Tentative d'interprétation de la différence entre les *pK* des premier singulet et premier triplet

A. Par l'emploi des abaques

Les courbes inférieures des Fig. 2, 3, 4 correspondent à la variation de la transition fondamental → triplet.

Ces abaques permettent comme pour le cas précédent d'étudier la variation du *pK* quand la molécule passe du fondamental au triplet.

Une première remarque vient tout de suite de l'examen des courbes: en général la courbe relative à la transition fondamental \rightarrow triplet est plus plate que la courbe correspondant à la transition fondamental \rightarrow singulet ce qui implique que les variations pK_F à pK_T seront plus faibles que les variations pK_F à pK_S : il faut préciser que ceci est le cas pour les dérivés porteur de substituant donneur en β , accepteur en α et β (dans la zone pratiquement utile) et d'hétéroatome accepteur en α . Ce sont les seuls pour lesquels Jackson et Porter ont fait des mesures et ces auteurs trouvent bien dans ces cas un pK_T voisin du pK_F et très différent du pK_S .

La situation ne devrait pas être la même pour les α substituants donneurs et les hétéroatomes accepteur en β . Pour ces composés on devrait trouver un pK triplet beaucoup plus éloigné du pK fondamental. Nous n'avons malheureusement pas de résultats expérimentaux pour vérifier cette remarque; toutefois le fait que Jackson et Porter [10] n'ont pas réussi à effectuer des mesures pour l' α -naphtylamine et l' α -naphthol est peut être un argument allant dans ce sens.

Pour illustrer la différence entre pK_S et pK_T on peut considérer le "cycle de Förster" théorique de la Fig. 6.

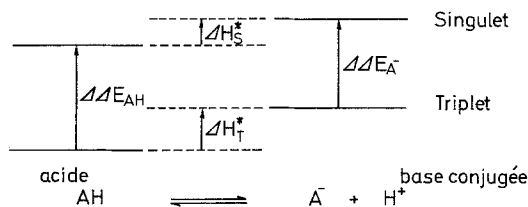


Fig. 6

Si l'on connaît $\Delta\Delta E_{AH}$ et $\Delta\Delta E_{A^-}$, énergies de transition singulet \rightarrow triplet pour l'acide et la base conjuguée respectivement, il est possible d'appliquer la même technique que celle utilisée par Förster pour la variation entre pK_S et pK_T . La mesure directe de ces quantités est impossible; par contre il est possible de la calculer aisément: en effet dans la méthode de Pariser Parr Pople sans interactions de configuration, ces quantités sont tout simplement égales à deux fois l'intégrale d'échange K_{ij} ou i et j sont les numéros des orbitales moléculaires entre lesquelles a lieu le saut d'électron au cours de l'excitation [36].

Les abaques 5, 6 et 7 nous donnent les variations de cette intégrale en fonction de W_{2p} . Il est facile de voir que:

- pour les substituants donneurs en β la différence pK_S , pK_T sera grande et petite pour les dérivés α (Fig. 7),
- pour les substituants accepteurs la différence sera grande aussi bien pour les dérivés α que β (Fig. 8),
- pour les hétéroatomes accepteurs en α la différence sera grande; elle sera petite pour les dérivés β (Fig. 9).

Ceci ne fait que confirmer d'une autre façon les résultats obtenus ci-avant.

A ce stade du travail il faut remarquer que notre modèle inspiré de la méthode de Pariser Parr Pople sans interaction de configuration introduit une différence entre les pK_S et pK_T à travers un processus énergétique alors que les charges tirées de ces mêmes calculs restent rigoureusement égales.

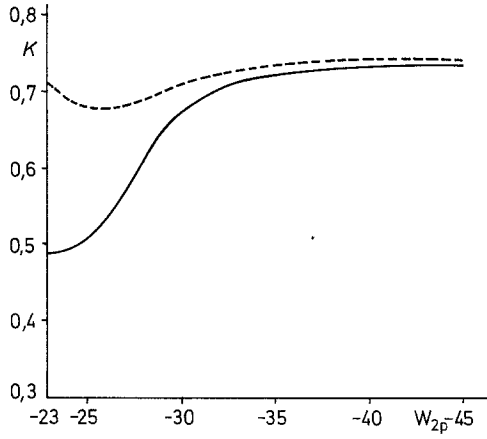


Fig. 7. Cas de substituants donneurs. K intégrale d'échange entre les couches ouvertes W_{2p} potentiel d'ionisation de l'hétéroatome

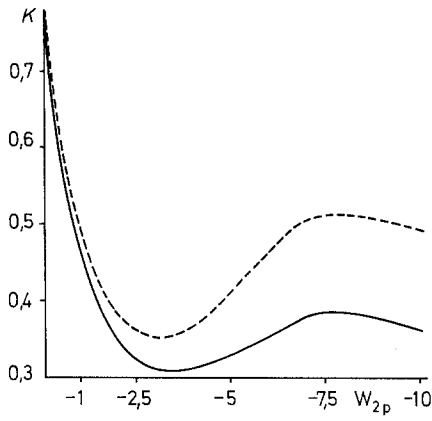


Fig. 8. Cas de substituants accepteurs

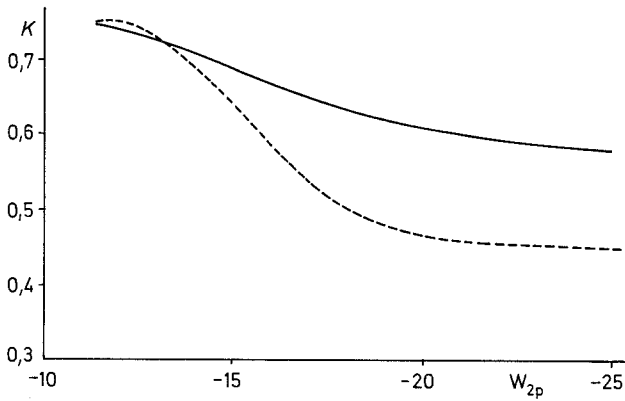


Fig. 9. Cas des hétéroatomes accepteurs

B. Par l'emploi des charges

La première tentative d'interprétation de la différence $pK_S - pK_T$ a été faite par Jackson et Porter [10]; cette interprétation qualitative dans le travail de ces auteurs a été faite à partir de la différence entre les charges du singulet et du triplet du groupe actif.

Quelques temps après des calculs effectifs ont été réalisés par divers auteurs en suivant deux techniques différentes.

Un premier groupe [26–27] utilise la méthode de Pariser Parr et Pople suivie d'une interaction de configuration.

Un deuxième groupe [37–38] fait appel à la technique des orbitales localisées de Murrell [32, 39–41].

a) Méthode de Pariser, Parr et Pople avec interaction de configuration

Dans le chapitre précédent nous avons vu que la méthode de Pariser, Parr et Pople sans interaction de configuration n'introduit pas de différence de charge entre singulet et triplet. Celle-ci ne peut apparaître qu'au cours d'une interaction de configuration par une différence de poids d'une même configuration traduisant un transfert de charge intervenant à la fois pour le singulet et le triplet.

Il semble évident que cette différence sera très sensible aux choix des configurations comme il a déjà été remarqué par Tyutytkov et Fratev [42] et qu'en toute rigueur on ne pourra apporter de crédit qu'aux résultats faisant intervenir le même choix de configuration pour le singulet et le triplet.

Plus explicitement nous [12] avons réalisé des calculs pour les cas de la β -naphtylamine et du β -naphtol en faisant appel à une large interaction de configuration sans obtenir de différence significative entre les charges des singulet et triplet.

b) Méthode des orbitales localisées

Murrell [37] interprète la différence de comportement acido-basique entre le singulet et le triplet en supposant que la configuration dite de transfert de charge a une énergie plus grande que l'énergie du fondamental; comme l'énergie du singulet est plus haute que l'énergie du triplet il en résulte une plus grande intervention de la configuration de transfert de charge dans le singulet que dans le triplet.

En suivant cette technique, Kimura et Tsubomura [38] obtiennent les résultats suivants pour les dérivés du benzène.

Tableau 2. Contribution (donnée en %) de la configuration de transfert de charge dans les premiers états excités singulet et triplet, et dans l'état fondamental

	Phénol	Anisol	Aniline	N, N-dimethylaniline
Singulet	7,7	9,4	22,5	31,8
Triplet	3,8	4,3	7,4	8,9
Fondamental	2,9	3,1	5,1	5,9

Si l'on croit ces résultats il semble que l'on doive s'attendre à une très grande différence de charge entre le singulet et le triplet et ceci en contradiction avec nos résultats.

Pour tenter de comprendre l'origine de ces divergences nous avons réalisé le calcul des charges des 3-hydroxy-butadiène, 4-hydroxy-butadiène, 3-amino-butadiène et 4-amino-butadiène dans le cadre de diverses approximations usuelles. Le choix de cette série de molécules étant guidée par le fait qu'il nous était possible, étant donné les moyens matériels de calcul numérique dont on dispose, d'obtenir les fonctions d'onde correspondant à une interaction de configuration complète. Cette dernière fonction, qui correspond dans le cadre de l'approximation π au meilleur calcul que l'on puisse réaliser, nous servira de référence pour les autres approximations.

Le Tableau 3 résume les résultats obtenus.

Tableau 3. Densité de charge π sur les substituants du trans-butadiène

		Interaction de configuration				Méthode
		a	b	c	d	de Murrell
4-OH	Fondamental	1,92040	1,92944	1,92712	1,92712	1,57 %
	Triplet	1,81955	1,82397	1,82109	1,82337	1,72 %
	Singulet	1,80638	1,82566	1,81934	1,82535	4,58 %
3-OH	Fondamental	1,92288	1,93366	1,92775	1,93090	1,12 %
	Triplet	1,81411	1,82011	1,82128	1,82585	1,31 %
	Singulet	1,79822	1,82660	1,81599	1,82432	3,99 %
4-NH	Fondamental	1,85275	1,86712	1,85715	1,86234	4,37 %
	Triplet	1,66437	1,67086	1,66283	1,66546	7,37 %
	Singulet	1,65488	1,67003	1,66023	1,66730	48,41 %
3-NH	Fondamental	1,85811	1,87526	1,86589	1,86829	3,38 %
	Triplet	1,62346	1,63156	1,62413	1,62798	6,84 %
	Singulet	1,60075	1,62496	1,61077	1,61749	78,93 %

^a Base complète.

^b Monoexcités par rapport à la configuration fondamentale.

^c Monoexcités par rapport à la première configuration excitée.

^d Quelques monoexcités et biexcités (voir Ref. [12]).

^e Méthode de Murrell avec utilisation des paramètres de Kimura et Tsubomura [38]. (Les nombres de cette colonne représentent les contributions de la configuration de transfert de charge.)

De l'examen de ce tableau on peut noter que les diverses techniques d'interactions de configuration conduisent à des conclusions similaires en ce qui concernent les grandes différences de charge entre état fondamental et états excités. Mais que si les différences de charge entre singulet et triplet restent petites, aussi bien dans la méthode générale que dans les diverses approximations, l'ordre relatif dépend du choix des configurations. Il semble donc très dangereux de vouloir donner une signification quelconque à ces différences, si l'on ne peut pas réaliser le calcul de la fonction d'onde dans une base complète de configurations.

Dans la cinquième colonne nous avons fait figurer les résultats que l'on pourrait tirer en suivant la technique de Murrell à l'aide des paramètres proposés par Kimura et Tsubomura [38]. On peut voir que, d'un point de vue quantitatif, il y a complet désaccord entre ces résultats et les précédents. Cette dernière

méthode exagère la différence de transfert de charge entre singulet et triplet, et semble mieux adaptée, comme le dit d'ailleurs Murrell [32], au cas des substituants fortement électronégatif. Ce cas, le plus favorable, dans le cadre de la méthode Pariser-Parr-Pople reviendrait à représenter la molécule étudiée par une suite d'orbitales moléculaires, dont la plus profonde occupée serait presque entièrement localisée sur le substituant, et les autres orbitales occupées seraient localisées sur l'hydrocarbure parent. Sur ce système on effectuerait l'interaction de configuration entre la configuration fondamentale et les configurations représentées par la promotion d'un électron de la plus basse orbitale occupée à la première orbitale virtuelle, et de la plus haute orbitale occupée à la première orbitale virtuelle; ce qui correspond à une base de configurations très tronquée.

On peut ajouter, que si la méthode de Murrell conduit à des transferts de charge qui semblent peu réalistes, les conclusions, du point de vue énergétique, sont tout à fait raisonnables. Ce fait n'a rien de surprenant, car dans une méthode d'approximation on peut obtenir une fonction d'onde qui permette de retrouver l'énergie avec une bonne précision, tout en restant insuffisante en ce qui concernent les grandeurs relatives à la matrice densité [13].

De ce qui précède il semble bien que la charge globale ne puisse permettre une interprétation valable de la différence de comportement entre singulet et triplet.

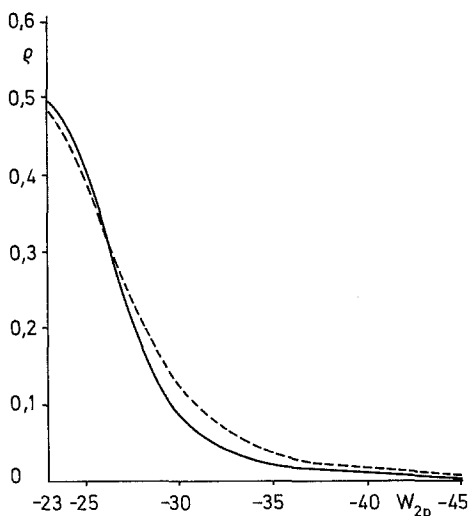


Fig. 10. Cas des substituants donneurs. ρ différence de charge des électrons de spin et de spin sur l'hétéroatome. W_{2p} potentiel d'ionisation de l'hétéroatome

Les Figs. 10, 11, et 12 montrent qu'il existe une relation entre le W_{2p} de l'hétéroatome et la différence ρ entre les charges des électrons de spin contraire sur ce même atome dans l'état triplet. Par comparaison avec les Figs. 7, 8 et 9 on peut conclure que ρ est lié à K_{ij} ; or le double de la valeur de cette intégrale moléculaire représente la différence d'énergie entre singulet et triplet dans la méthode d'approximation utilisée ici.

Il semble donc que l'origine de la différence de comportement acido-basique entre singulet et triplet doive être cherchée dans la différence entre les charges des électrons de spin contraire dans l'état triplet sur l'atome réactif.

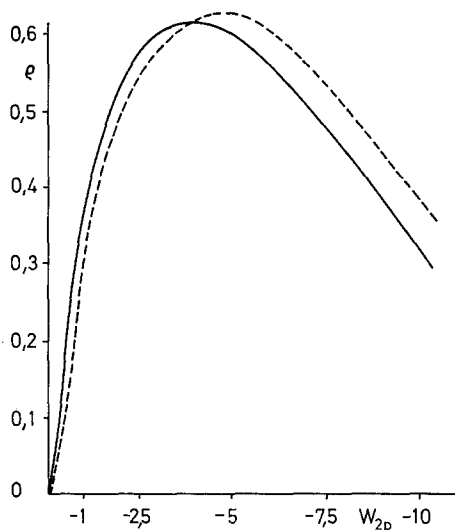


Fig. 11. Cas des substituants accepteurs

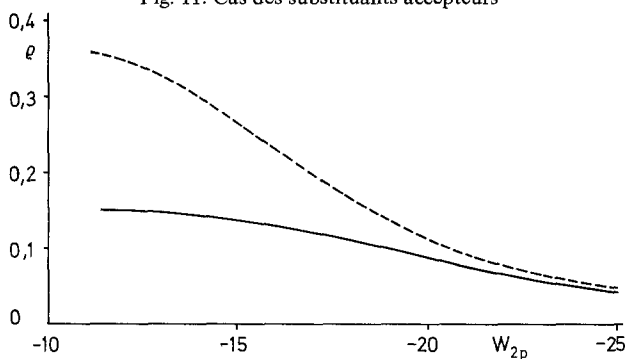


Fig. 12. Cas des hétéroatomes accepteurs

D'après Pople [43] la différence d'énergie entre singulet et triplet provient de la différence des fonctions de distribution de deux électrons considérés de même spin d'une part et de spin contraire d'autre part. Il semble évident que la grandeur q sur l'hétéroatome est liée à cette différence de distribution. On doit donc penser que le phénomène étudié ici a pour origine la différence de corrélation entre électrons de même spin et de spin contraire. Toutefois, d'autres calculs seront nécessaires pour confirmer ce point de vue.

Conclusion

De l'ensemble de ce travail il semble que les grandeurs énergétiques permettent l'interprétation qualitative de l'ensemble des phénomènes observés dans l'étude de l'équilibre acido-basique dans les états excités.

Au contraire si les charges interprètent correctement les différences entre pK_F et pK_S indépendamment de la méthode choisie pour calculer les charges, il n'en est plus de même pour expliquer la différence entre pK_S et pK_T dont l'interprétation dépend alors de la technique choisie.

Références

1. Förster, T.: *Naturwissenschaften* **36**, 186 (1949).
2. — *Z. Elektrochem.* **54**, 42 (1950).
3. — *Z. Elektrochem.* **54**, 531 (1950).
4. Weller, A.: *Z. Elektrochem.* **56**, 662 (1952).
5. — *Z. Elektrochem.* **61**, 956 (1957).
6. — *Z. physik. Chem.* **17**, 224 (1958).
7. — *Z. physik. Chem.* **18**, 163 (1958).
8. — *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 28 (1959).
9. — *Progress in reaction kinetics*. Vol. I. Pergamon Press 1961.
10. Jackson, G., and G. Porter: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **260**, 13 (1961).
11. Cetina, R., D. V. S. Jain, F. Paradejordi, O. Chalvet, et R. Daudel: *C. R. Acad. Sci., Paris*, **264 C**, 874 (1967).
12. Partie II en préparation.
13. Paradejordi, F.: *Cahiers de Physique* **17**, 393 (1963).
14. Clar, E.: *Aromatische Kohlenwasserstoffe*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952.
15. Dewar, M. J. S., and J. Gleicher: *J. chem. Physics* **44**, 759 (1966).
16. *Interatomic Distances*, Special Publication. London: The Chemical Society 1965.
17. Valeurs tirées de la Réf. [10].
18. Viallet, P.: Communication personnelle.
19. Coulson, C. A., and I. Jacobs: *J. chem. Soc. (London)* 1983 (1949).
20. Sandorfy, C.: *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 841 (1951).
21. — *Canad. J. Chem.* **31**, 439 (1953).
22. Itoh, R.: *J. Physic. Soc. Japan* **12**, 644 (1957).
23. — *J. Physic. Soc. Japan* **12**, 809 (1957).
24. — *J. Physic. Soc. Japan* **13**, 389 (1958).
25. — *J. Physic. Soc. Japan* **14**, 1224 (1959).
26. Imamura, A., M. Fujita, and C. Nagata: *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 21 (1967).
27. Tyutyulkov, N. F., F. Fratev, and D. Petkov: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 236 (1967).
28. Longuet-Higgins, H. C., C. W. Rector, and J. R. Platt: *J. chem. Physics* **18**, 1174 (1950).
29. Platt, J. R.: *J. chem. Physics* **19**, 101 (1951).
30. Mason, S. F.: *J. chem. Soc. (London)* 1281 (1959).
31. — *J. chem. Soc. (London)* 219 (1960).
32. Murrell, J. N.: *The theory of the electronic Spectra of organic molecules*, London: Methuen 1963.
33. Haylock, J. C., S. F. Mason, and B. E. Smith: *J. chem. Soc. (London)* 4897 (1963).
34. Longuet-Higgins, H. C.: *Proc. chem. Soc. (London)* 157 (1957).
35. Godfrey, M., and J. N. Murrell: *Proc. Roy. Soc. (London)* **278 A**, 57 (1964).
36. Daudel, R., R. Lefèbvre, and C. Moser: *Quantum chemistry*, Interscience 1959.
37. Murrell, J. N.: *Tetrahedron* **19**, sup. 2, 277 (1963).
38. Kimura, K., and H. Tsubomura: *Molecular Physics* **11**, 349 (1966).
39. Longuet-Higgins, H. C., and J. N. Murrell: *Proc. Physic. Soc.* **68 A**, 601 (1955).
40. Murrell, J. N.: *Proc. Physic. Soc.* **68 A**, 969 (1955).
41. — *Quart. Rev.* **15**, 191 (1961).
42. Tyutyulkov, N., and F. Fratev: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 376 (1966).
43. Pople, J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).

Professeur R. Daudel
5, avenue de l'Observatoire
Paris VI° — France