

Etude théorique de dérives substitués du benzène

IV. Les chlorobenzènes

ODILON CHALVET

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du C.N.R.S.
23, rue du Maroc – Paris (19^e), France

CLAUDE LEIBOVICI

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, C.R.P.-L.C.P.
Avenue du Président Angot (64), Pau, France

Reçu le 11 Février 1969

Theoretical Study of Substituted Benzenes

IV. The Chlorobenzenes

Pariser-Parr-Pople's method is applied for the electronic study of the twelve chlorobenzenes in previously discussed numerical conditions. The computed electronic spectra are in good agreement with experimental data and the substitution effects on the shifts of the two first excited singlets are discussed with regard to the corresponding electronic transfers. At last, the electronic densities computed for the self-consistent ground states allow the verification of the additivity rule.

La méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople est appliquée à étude électronique des douze chlorobenzènes dans des conditions de calcul précédemment discutées. Les spectres électroniques ainsi calculés sont en bon accord avec les données expérimentales et les effets de la substitution sur la position des deux premiers singulets excités sont analysés en fonction des transferts électroniques correspondants. Enfin, les densités électroniques calculées pour l'état fondamentale autocohérent permettent de vérifier la règle d'additivité.

Das Pariser-Parr-Pople-Verfahren wird auf zwölf Chlorbenzole analog zu früheren Rechnungen angewendet. Die dabei erzielte Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut. Die Substituenteneinflüsse auf die ersten beiden Singulettbanden werden diskutiert und schließlich die in diesem Zusammenhang geltende Additivitätsregel für Elektronendichten im Grundzustand verifiziert.

Dans le cadre de l'étude entreprise sur les dérivés polysubstitués du benzène [1, 2], la méthode semi-empirique de Pariser-Parr-Pople [3, 4] est appliquée en vue de l'analyse théorique des propriétés tant chimiques que physicochimiques des douze chlorobenzènes.

1. Conditions de calcul

L'essentiel des conditions dans lesquelles ont été effectués les divers calculs a déjà été donné de façon détaillée dans les articles antérieurs [1, 2] et nous ne donnerons ici que la valeur des éléments liés à la présence des atomes de chlore.

On a admis que la longueur de la liaison hétéroatomique demeurerait égale à 1,72 Å [5]; la constance de l'indice de liaison correspondant justifie cette hypothèse ($P_{\max} = 0,260$ pour le dérivé monosubstitué; $P_{\min} = 0,225$ pour la liaison C₂-Cl du 1-2-3-5 tetrachlorobenzène; en admettant pour les liaisons C-Cl une relation du type $\Delta d = -0,18 \Delta P$ [18], la variation totale de longueur resterait

inférieure à 0,006 Å). De la même manière, les diverses substitutions n'affectent que peu la longueur des liaisons carbonées ($P_{\min} = 0,622$ pour la liaison 1-2 du dérivé 1-2-4, $P_{\max} = 0,672$ pour la liaison 2-3 du composé 1-4 soit [18] donc des longueurs de liaison comprises entre 1,396 et 1,405 Å).

En l'absence de critère valable de comparaison des paramètres empiriques β_{C-F}^e et β_{C-Cl}^e (cf.: [6-10]), nous avons arbitrairement conservé à cette dernière quantité la valeur précédemment déterminée pour la liaison C-F (-2,31 eV) [2].

Le potentiel d'ionisation de l'hétéroatome a été, au signe près, pris égal à la somme du potentiel d'ionisation de l'hydracide correspondant (12,74 eV [12]) et de l'intégrale monocentrique (ClCl/ClCl) [11]. Cette dernière quantité a été déterminée par variation et fixée à 15,36 eV; cette valeur correspond, dans nos conditions de calcul, à une quasi-autocohérence du premier état singulet excité du monochlorobenzène. Nous avons vérifié, dans le cas du composé ortho-disubstitué, que la valeur adoptée pour ce paramètre n'affecte pratiquement pas les grandeurs calculées tant pour l'état fondamental que pour les états excités de la molécule.

2. Spectres électroniques

La détermination de l'intégrale monocentrique associée à l'halogène ayant été effectuée à partir des résultats théoriques obtenus pour le dérivé mono-substitué et l'analyse spectrale de ce seul composé ayant été réalisé jusqu'à 7,75 eV [9], il nous a paru intéressant de comparer à part, pour cette molécule, les résultats théoriques aux données expérimentales. Le Tableau 1 reproduit les résultats du calcul (énergie de transition, forces d'oscillateur correspondantes et charge portée par l'halogène) ainsi que les valeurs spectroscopiques données par Kimura et Nagakura [9].

Tableau 1. *Spectre électronique du chlorobenzène*

Theorie			Experience [9]	
ΔE (eV)	f (cgs)	P_{Cl}	ΔE (eV)	f (cgs)
0,000	Référence	1,933	0,00	Référence
4,779	0,016	1,859	4,71	0,005
5,960	0,120	1,852	5,95	0,195
6,830	1,207	1,904	6,72 ^a	0,471 ^a
6,867	1,065	1,896	6,88 ^a	0,732 ^a
8,250	0,004	1,774	—	—

^a Valeurs déterminées par résolution graphique du massif d'absorption.

Outre l'accord satisfaisant entre les données théoriques et expérimentales, on peut remarquer ici encore que le transfert électronique (de l'halogène vers le cycle) au cours des quatre premières excitations, bien que plus fort que dans le cas des fluorobenzènes, reste peu marqué. Le transfert ne devient important qu'à partir des états correspondants aux singulets E_{2g}^- du benzène.

Enfin, le Tableau 2 suivant reproduit les résultats de l'ensemble de nos calculs: énergie des transitions jusqu'à 8 eV (la suivante n'est donnée qu'à titre indicatif), force d'oscillateur correspondantes et somme des charges portées par les carbonés

Tableau 2. Spectre électronique des chlorobenzènes

Position des substituants	ΔE (eV)	f (cgs)	ΣP_C	Position des substituants	ΔE (eV)	f (cgs)	ΣP_C
—	0,000	Référence	6,000	1-3-5	0,000	Référence	6,196
	4,907	0	6,000		4,643	0	6,311
	6,207	0	6,000		5,775	0	6,307
	7,031 ^a	2,412	6,000		6,487 ^a	2,598	6,313
	8,516 ^a	0	6,000		7,686 ^a	0,024	6,597
1	0,000	Référence	6,066	1-2-3-4	0,000	Référence	6,232
	4,779	0,016	6,142		4,517	0,011	6,409
	5,960	0,120	6,148		5,534	0,025	6,401
	6,830	1,207	6,096		6,276	1,304	6,407
	6,867	1,065	6,104		6,337	1,133	6,401
	8,250	0,004	6,226		7,744	0,069	6,521
1-2	0,000	Référence	6,124	1-2-3-5	0,000	Référence	6,240
	4,675	0,023	6,252		4,524	0,019	6,401
	5,749	0,104	6,260		5,575	0,075	6,399
	6,604	1,283	6,217		6,382	1,203	6,380
	6,687	0,992	6,201		6,386	1,300	6,373
	8,089	0,017	6,312		7,561	0,005	6,632
1-3	0,000	Référence	6,132	1-2-4-5	0,000	Référence	6,235
	4,696	0,014	6,242		4,463	0,068	6,415
	5,844	0,058	6,235		5,529	0,175	6,404
	6,582	1,340	6,227		6,440	1,448	6,344
	6,682	1,029	6,226		6,531	0,936	6,347
	8,021	0,092	6,426		7,489	0	6,658
1-4	0,000	Référence	6,126	1-2-3-4-5	0,000	Référence	6,284
	4,623	0,051	6,257		4,445	0,017	6,467
	5,764	0,280	6,256		5,461	0,039	6,460
	6,770	1,177	6,153		6,243	1,374	6,453
	6,839	1,012	6,152		6,254	1,187	6,457
	7,876	0	6,510		7,417	0,042	6,672
	7,962	0	6,427		7,426	0,019	6,683
	8,113	0	6,377		7,887	0,000	6,504
1-2-3	0,000	Référence	6,184	1-2-3-4-5-6	0,000	Référence	6,328
	4,561	0,046	6,342		4,392	0	6,514
	5,647	0,168	6,333		5,385	0	6,511
	6,514	1,332	6,285		6,149 ^a	2,720	6,515
	6,619	0,964	6,279		7,198 ^a	0	6,761
	7,759	0,044	6,543		7,946 ^a	0	6,542
	7,828	0,018	6,498		9,790	0	6,638
	8,011	0,004	6,414				

^a Etat doublement dégénéré.

du cycle. Les angles de polarisation, identiques à ceux déjà donnés pour les fluorobenzènes [2], n'ont pas été reportés.

D'une façon générale, les spectres électroniques des chlorobenzènes restent très semblables à celui de la molécule non substituée et à ceux des fluorobenzènes correspondants [2] et comportent ainsi:

entre 4,4 et 4,8 eV une transition très peu intense ($f < 0,07$ cgs);

entre 5,4 et 6,0 eV une transition d'intensité moyenne ($f \leq 0,3$ cgs) polarisée perpendiculairement à la précédente;

entre 6,2 et 6,9 eV deux transitions, polarisées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre, très intenses ($f > 1,0$ cgs), non séparables ($\Delta E < 0,10$ eV); à partir de 7,2 eV, plusieurs transitions très peu intenses.

En fait, on devrait pratiquement ne pouvoir observer ($\Delta E_{\text{exp}} \leq 7,75$ eV) que les trois premiers systèmes de bandes, dont les origines ont été discutées dans un mémoire précédent [2].

S'il est indéniable que la position relative des substituants joue un rôle très net sur la position des diverses excitations on peut néanmoins remarquer d'une façon globale que:

lorsque le nombre n de substituants augmente, les diverses bandes d'absorption se déplacent vers le rouge;

les deux premières transitions évoluent de façon sensiblement parallèle.

Le rapport $\rho = \Delta E_2 / \Delta E_1$ ne reste très voisin de la valeur expérimentale $\rho_{\text{exp}} = 1,25$ [13] que dans le cas des composés non substitués sur deux carbones

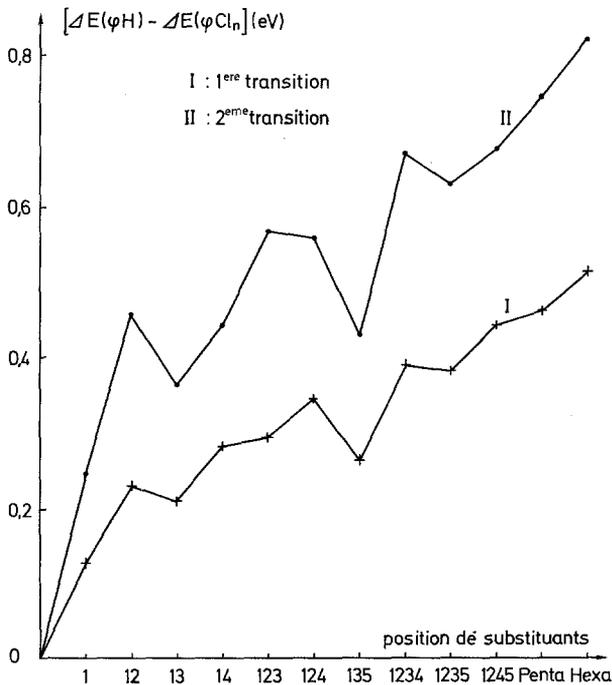


Fig. 1. Déplacement des bandes du benzène par substitution

adjacents; dans le cas des dérivés substitués en 1, 1-3, 1-4 et 1-3-5 on a en effet $\rho = (1,246 \pm 0,002)$. Dans tous les autres cas, on a $\rho = (1,230 \pm 0,008)$.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer au sujet du dérivé mono-substitué, l'excitation lumineuse ne s'accompagne que de faibles variations de la densité électronique sur les hétéroatomes; ce transfert, sensiblement identique pour les deux premières transitions, est encore moins marqué pour le couple intense suivant. Comme précédemment [1, 2] nous avons constaté l'existence de très nets parallélismes entre les déplacements des deux premiers maximum d'absorption du spectre électronique du benzène et les déplacements de charge π correspondants:

$$4,907 - \Delta E_1 = (2,25 \pm 0,52) \delta_1,$$

$$6,207 - \Delta E_2 = (3,75 \pm 0,75) \delta_2.$$

Comme pour les molécules étudiées précédemment [1, 2], le second état excité est nettement plus sensible au transfert que le premier singulet.

Sur la Fig. 1, nous avons fait figurer les déplacements des deux premiers maximum d'absorption du spectre électronique du benzène sous l'effet des substitutions possibles. Les graphiques ainsi obtenus possèdent la même allure générale que dans le cas des fluorobenzènes [2]. Il est intéressant de noter que pour la bande de plus grande longueur d'onde, on retrouve pratiquement la courbe donnée par Petruska [14] pour le déplacement de la transition 0-0; le seul écart réside dans le signe de la pente du segment joignant les points 1-2 et 1-3. L'étroit parallélisme existant entre la courbe (I) et celle de Petruska [14] semble finalement indiquer que, sous l'effet des chlores, la transition 0-0 et le maximum d'absorption évoluent de façon similaire.

3. Réactivité chimique

Nous avons achevé cette étude électronique des chlorobenzènes par l'analyse de la réactivité de ces molécules dans leur état fondamental. Le Tableau 3 résume les valeurs P_i calculées pour les densités électroniques sur les carbones substituables ainsi que celles que l'on peut évaluer par additivité (à partir des résultats obtenus pour le dérivé monosubstitué) selon:

$$P_i^* = 1 + 0,040 N_{ortho} - 0,003 N_{méta} + 0,022 N_{para}$$

les N désignant le nombre de substituants en ortho, méta et para de la position substituable i envisagée. On retrouve là le fait expérimental que les atomes de chlore chargent les positions ortho et para au détriment des positions méta (règles de Holleman).

L'accord excellent entre les P_C et les P_C^* ($\Delta P < 0,005$) permet de justifier par le calcul, la règle classique d'additivité des effets dus aux substituants.

Nous ne nous étendrons pas sur ces derniers résultats, les conclusions qu'ils permettent d'atteindre étant qualitativement identiques à celles précédemment dégagées par les fluorobenzènes correspondants. Ici encore, l'ensemble des résultats est en accord satisfaisant avec les données expérimentales disponibles [17].

Tableau 3. Densités électroniques sur les carbones substituables (état fondamental)

Position des substituants	Position substituable <i>i</i>	P_{C_i}	$P_{C_i}^*$
1	2,6	1,040	—
	3,5	0,997	—
	4	1,022	—
1-2	3,6	1,037	1,036
	4,5	1,018	1,019
1-3	2	1,079	1,079
	4,6	1,061	1,062
	5	0,994	0,994
1-4	2,3	1,036	1,036
	5,6		
1-2-3	4,6	1,056	1,058
	5	1,014	1,016
1-2-4	3	1,075	1,076
	5	1,056	1,058
	6	1,033	1,033
1-3-5	2, 4, 6	1,099	1,101
1-2-3-4	5,6	1,052	1,055
1-2-3-5	4,6	1,095	1,098
1-2-4-5	3,6	1,071	1,073
1-2-3-4-5	6	1,090	1,095

Bibliographie

1. Leibovici, C.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **12**, 34, 48 (1968).
2. —, et O. Chalvet: Theoret. chim. Acta (Berl.) **13**, 297 (1969).
3. Pariser, R., and R. G. Parr: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
4. Pople, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
5. Interatomic Distances – Supplément – Chemical Society Edts. (London) (1965).
6. Clark, D. T., and J. W. Emsley: Molecular Physics **12**, 365 (1967).
7. Simonetta, M., G. Favini, and S. Carra: Molecular Physics **1**, 181 (1958).
8. Ford, B.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **10**, 342 (1968).
9. Kimura, K., and S. Nagakura: Molecular Physics **9**, 117 (1965).
10. Knowlton, P., and W. R. Carper: Molecular Physics **11**, 213 (1966).
11. Kwiatkowski, S.: Acta physica polon. **29**, 477 (1966).
12. Watanabe, K.: J. chem. Physics **26**, 542 (1957).
13. Doub, L., and J. M. Vandebelt: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2714 (1947).
14. Petruska, J.: J. chem. Physics **34**, 1120 (1961).
15. Sklar, A. L.: Rev. mod. Physics **14**, 232 (1942).
16. Matsen, F. A.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 5243 (1950).
17. Grignard, V.: Traité de Chimie Organique. Tome IV. Paris: Masson 1936.
18. Nishimoto, K., and L. S. Forster: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 155 (1966).

Dr. O. Chalvet
C.M.O.A.
23, Rue du Maroc, F-75 Paris (19^e), France

Dr. C. Leibovici
S.N.P.A., C.R.P. – L.C.P.
Av. du Président Angot, F-64 Pau, France