

## SUMMARY

A continuous counter-current extraction apparatus with 25 stages has been constructed and tested with malonic, succinic, and glutaric acid, using *n*-butanol and water as solvents. Mathematical formulae to describe the conditions prevailing in the apparatus and the results to be expected are given.

Union Carbide European Research Associates s. a., Brussels,  
95, rue Gatti de Gamond

## 221. Application de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude des molécules paraffiniques. II. L'approximation «H»

par G. Klopman

(19 VI 63)

L'évaluation théorique des propriétés physico-chimiques des paraffines a reçu une attention grandissante ces dix dernières années<sup>1)</sup>.

Les différentes approximations, basées sur les méthodes de la mécanique quantique qui ont été préconisées, ont été revues et discutées récemment<sup>2)</sup>. Parmi elles, il convient de retenir la méthode proposée par SANDORFY<sup>3)</sup>, qui paraît particulièrement satisfaisante.

Cette méthode connue sous deux variantes, l'approximation «C» et l'approximation «H», consiste à minimiser l'énergie d'orbitales moléculaires formées par combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Les atomes d'hydrogène sont négligés dans l'approximation «C», où seules les orbitales tétraédriques hybrides  $sp^3$  du carbone sont prises en considération, alors qu'ils sont introduits au moyen de leur orbitale  $1s$  dans l'approximation «H».

Dans le premier article de cette série<sup>4)</sup>, nous nous sommes limités à l'examen de l'approximation «C». La méthode s'est montrée d'un usage facile et les résultats ont été particulièrement intéressants.

Il convient à présent de prendre en considération les atomes d'hydrogène et d'examiner les possibilités d'extension de la théorie. Dans ce cas, comme dans l'approximation «C», nous avons été guidés par le désir de trouver la meilleure corrélation entre les chaleurs de formation des différentes paraffines et les valeurs calculées pour les énergies électroniques.

**1. L'approximation «H».** – La méthode consiste à définir des orbitales moléculaires formées au moyen d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\psi_j = \sum_r c_{rj} \phi_r$$

où  $c_{rj}$  est le coefficient de la  $r$ -ième orbitale atomique  $\phi_r$  dans la  $j$ -ième orbitale

<sup>1)</sup> J. E. LENNARD JONES & G. G. HALL, Proc. Roy. Soc. *A* 198, 1, 14 (1949); *A* 202, 155, 166 (1950); *A* 205, 357 (1951); J. L. FRANKLIN, J. chem. Physics 22, 1304 (1954); R. D. BROWN, J. chem. Soc. 1953, 2615.

<sup>2)</sup> G. KLOPMAN, Tetrahedron, sous presse.

<sup>3)</sup> C. SANDORFY, Canad. J. Chemistry 33, 1337 (1955).

<sup>4)</sup> G. KLOPMAN, Helv. 45, 711 (1962).

moléculaire  $\psi_j$ , et  $\phi_r$  est soit une orbitale hybride  $sp^3$  de carbone, soit une orbitale  $1s$  d'hydrogène. La molécule de butane par exemple serait donc représentée de la façon suivante:

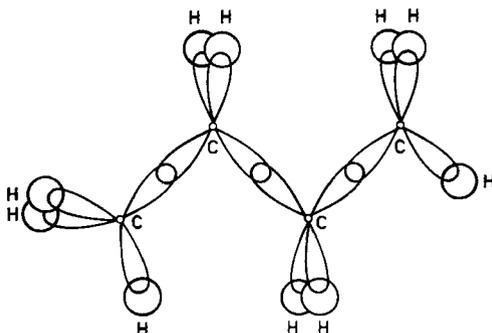


Fig. 1. Représentation de la molécule de butane selon l'approximation «H»

Le recouvrement étant négligé, les intégrales suivantes seront définies:

a) *Intégrales coulombiennes*

$$\int \phi_{C_r}^* H \phi_{C_r} d\tau = \alpha \quad \text{pour une orbitale } sp^3 \text{ de carbone}$$

$$\int \phi_{H_r}^* H \phi_{H_r} d\tau = \alpha + n \beta \quad \text{pour une orbitale } 1s \text{ d'hydrogène}$$

b) *Intégrales d'échange*

$$\int \phi_{C_r}^* H \phi_{C_r'} d\tau = \beta \quad \text{entre 2 orbitales } sp^3 \text{ de carbone liées}$$

$$\int \phi_{C_r}^* H \phi_{H_r'} d\tau = t \beta \quad \text{entre une orbitale } sp^3 \text{ de carbone et une orbitale } 1s \text{ d'hydrogène, liées}$$

$$\int \phi_{C_r}^* H \phi_{C_r''} d\tau = m \beta \quad \text{entre 2 orbitales } sp^3 \text{ d'un même atome de carbone.}$$

C'est dans l'introduction de cette dernière intégrale que réside l'originalité de la méthode proposée, qui tient compte ainsi d'une interaction éventuelle entre les différentes orbitales hybrides d'une même atome, postulant ainsi la non-orthogonalité de leurs fonctions d'ondes atomiques.

Les inconnues  $n$ ,  $t$  et  $m$  ont été traitées en paramètres variationnels, et le meilleur accord possible entre les énergies calculées et les chaleurs de formation expérimentales a été cherché.

Dans aucun des cas traités, nous n'avons trouvé un accord équivalent à celui qui avait été observé dans un traitement analogue pour l'approximation «C».

Dans un travail indépendant, FUKUI et coll.<sup>5)</sup> ont étudié la même approximation en attribuant certaines valeurs empiriques aux paramètres, soit

$$m = 0,34 \quad (\text{comme dans l'approximation «C»})$$

$$t = \frac{S_{C-H}}{S_{C-C}} = 1,1$$

$$m = -0,2 \quad (\text{dédié du moment de la liaison } C^{-\delta} H^{+\delta}).$$

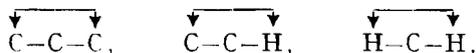
Bien que leurs résultats relatifs aux chaleurs de formation ne soient guère meilleurs que ceux que l'on peut obtenir par une règle d'additivité simple des énergies de

<sup>5)</sup> K. FUKUI, H. KATO & T. YONEZAWA, Bull. Soc. chim. Japan **34**, 442 (1961).

liaison, FUKUI et coll. les ont néanmoins appliqués à l'étude de la réactivité des composés saturés, en obtenant un accord qualitatif extrêmement intéressant<sup>6)</sup>. Cet accord n'est toutefois guère supérieur à celui obtenu par l'approximation «C» et ne semble pas justifier la plus grande complexité des approximations utilisées.

**2. Discussion.** – C'est par une étude plus approfondie de la signification attribuée au paramètre  $m$  qu'on pourrait trouver la solution du problème.

En effet, dans cette approximation,  $m\beta$  représente l'interaction interne entre deux orbitales  $sp^3$ , quel que soit l'environnement de ces orbitales; cette hypothèse revient en fait, à attribuer une énergie d'interaction identique aux différentes combinaisons



comme cela a été discuté dans un contexte plus général dans une revue récente de la question<sup>2)</sup>.

Il convient donc, à présent, de pallier l'insuffisance de cette méthode en attribuant des valeurs plus consistantes aux interactions non liantes entre les orbitales.

Dans ce but, définissons un terme tel que  $\int \phi_i^* \mathbf{H} \phi_j d\tau = \mu\beta$  comme étant l'interaction entre deux atomes non liés, séparés par un seul atome de carbone; par exemple:

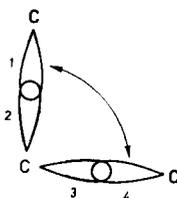


Fig. 2. Interaction entre orbitales non liées

Pour autant que toutes les intégrales coulombiennes  $\alpha$  soient égales, on peut démontrer aisément l'identité suivante:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \mu\beta & 0 \\ 0 & \mu\beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & \mu\beta \\ \beta & \alpha-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha-E & \beta \\ \mu\beta & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

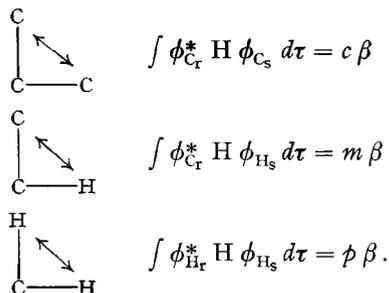
Ce qui revient à dire que, lorsque la condition citée plus haut est remplie, le traitement *mathématique* L.C.A.O. MO. d'une interaction entre deux orbitales d'un même atome (inter. 2-3; fig. 2) est strictement égal à celui d'une interaction entre deux orbitales d'atomes non voisins (inter. 1-4). Cela est précisément le cas dans l'approximation «C». On peut donc assimiler le terme  $m\beta$  utilisé précédemment au terme  $\mu\beta$  défini ici comme étant l'interaction entre atomes non voisins.

Avec cette nouvelle définition, tous les résultats acquis au moyen de l'approximation «C» restent valables, mais l'approximation «H» se présente maintenant sous un aspect entièrement nouveau.

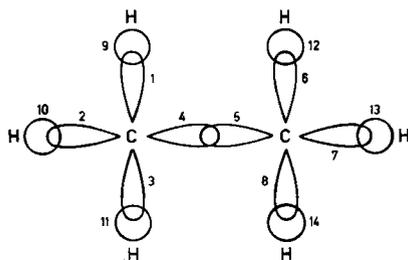
<sup>6)</sup> K. FUKUI, H. KATO & T. YONEZAWA, Bull. Soc. chim. Japan 34, 1192 (1961).

**3. Description de la méthode.** — La méthode consiste à minimiser l'énergie d'orbitales moléculaires par rapport aux coefficients des orbitales atomiques qui la composent. La différence essentielle qui caractérise l'approximation proposée réside dans l'introduction d'interactions entre atomes non liés au lieu d'interactions entre orbitales d'un même atome, ceci en accord avec les suggestions proposées par différents auteurs<sup>7)</sup>.

Dès lors, il est possible de définir plusieurs types d'interactions, selon la nature des atomes interagissants, soit :



A l'aide de ces données, il nous est loisible d'établir les équations séculaires pour les hydrocarbures paraffiniques. Posant  $(\alpha - E)/\beta = k$ , on pourra par exemple représenter l'éthane de la façon suivante (fig. 3) :



|    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    |     |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 1  | $k$ | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | $t$   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | = 0 |
| 2  | 0   | $k$ | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | $t$   | 0     | 0     | 0     | 0     |     |
| 3  | 0   | 0   | $k$ | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0     | $t$   | 0     | 0     | 0     |     |
| 4  | 0   | 0   | 0   | $k$ | 1   | 0   | 0   | 0   | 0     | 0     | 0     | $m$   | $m$   | $m$   |     |
| 5  | 0   | 0   | 0   | 1   | $k$ | 0   | 0   | 0   | $m$   | $m$   | $m$   | 0     | 0     | 0     |     |
| 6  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | $k$ | 0   | 0   | 0     | 0     | 0     | $t$   | 0     | 0     |     |
| 7  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | $k$ | 0   | 0     | 0     | 0     | 0     | $t$   | 0     |     |
| 8  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | $k$ | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | $t$   |     |
| 9  | $t$ | 0   | 0   | 0   | $m$ | 0   | 0   | 0   | $k+n$ | $p$   | $p$   | 0     | 0     | 0     |     |
| 10 | 0   | $t$ | 0   | 0   | $m$ | 0   | 0   | 0   | $p$   | $k+n$ | $p$   | 0     | 0     | 0     |     |
| 11 | 0   | 0   | $t$ | 0   | $m$ | 0   | 0   | 0   | $p$   | $p$   | $k+n$ | 0     | 0     | 0     |     |
| 12 | 0   | 0   | 0   | $m$ | 0   | $t$ | 0   | 0   | 0     | 0     | 0     | $k+n$ | $p$   | $p$   |     |
| 13 | 0   | 0   | 0   | $m$ | 0   | 0   | $t$ | 0   | 0     | 0     | 0     | $p$   | $k+n$ | $p$   |     |
| 14 | 0   | 0   | 0   | $m$ | 0   | 0   | 0   | $t$ | 0     | 0     | 0     | $p$   | $p$   | $k+n$ |     |

Fig. 3. Représentation schématique et matricielle de l'éthane, suivant l'approximation «H»

<sup>7)</sup> ITO, J. Amer. chem. Soc. 75, 2430 (1953); L. S. BARTELL, J. chem. Physics 32, 827 (1960); PEDLEY, Trans. Farad. Soc. 57, 1492 (1961).



**4. Resultats.** – Les équations séculaires contiennent des paramètres dont il convient de fixer la valeur. Dans ce but, on a cherché le meilleur accord entre les chaleurs de formation mesurées et les énergies calculées, pour une série de composés. Cette opération consistait à résoudre les équations séculaires en fonction des paramètres et, par approximations successives, à déterminer leur valeur optimum. Ces valeurs ont été déterminées au moyen d'une ordimatrice BURROUGHS 204.

Un excellent accord a été obtenu pour les valeurs suivantes:  $c = -0,3305$ ;  $m = -0,1101$ ;  $p = -0,0806$ ;  $t = 1,2375$ ;  $n = 0,4049$ .

On constate que les valeurs de  $c$ ,  $m$  et  $p$  représentant respectivement les interactions C–C–C, C–C–H et H–C–H, sont différentes. Ce résultat corrobore l'hypothèse énoncée plus haut, suivant laquelle le mauvais accord observé entre les chaleurs de formation mesurées et calculées par l'approximation «H» (dans sa forme initiale) était dû à l'omission de ces différences. De plus, on remarquera que  $m$  et  $p$  sont petits, comparés à  $c$ , ce qui justifie pleinement l'approximation «C» où les interactions avec les atomes d'hydrogène étaient négligées.

A partir de ces données, il est aisé maintenant de déterminer les valeurs des énergies des orbitales et de calculer la structure électronique des paraffines. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I, où les valeurs de  $-k$  pour  $E = \alpha - k\beta$  sont données pour chaque structure.

a) *Les chaleurs de formation.* Le traitement que nous avons appliqué aux hydrocarbures paraffiniques a fourni dans chaque cas un certain nombre d'orbitales moléculaires d'énergie définie; dès lors, il suffit de remplir les orbitales les plus stables par les paires d'électrons  $\sigma$  disponibles pour obtenir les énergies de formation.

L'énergie totale des molécules, égale à la somme des énergies des orbitales remplies, figure dans la deuxième colonne du tableau II. En déduisant de cette énergie celle du nombre correspondant d'atomes de carbone ( $4\alpha$ ) et d'hydrogène ( $\alpha + n\beta$ ) isolés, on trouve les chaleurs de formation de ces différentes paraffines; elles figurent dans la troisième colonne du tableau II en unités  $\beta$  et dans la quatrième en Kcal/Mole, la valeur de  $\beta$  en Kcal/Mole étant déterminée par extrapolation graphique.

Tableau II

*Chaleurs de formation des paraffines à partir d'hydrogène et de carbone atomiques gazeux à 0° K*

| Hydrocarbure | Energies de formation à partir des ions | Chaleurs de formation |   |                                     |
|--------------|---|-----------------------|---|-------------------------------------|
|              |   | en unités $\beta$     | en Kcal/Mole<br>$\beta = 39,036$<br>Kcal/Mole | Chaleurs de formation expérimentale |
| Méthane      | $8\alpha + 11,6667\beta$                | 10,0471               | 392,20  | 392,86                              |
| Ethane       | $14\alpha + 19,5246\beta$               | 17,0952               | 667,34  | 667,02                              |
| Propane      | $20\alpha + 27,4290\beta$               | 24,1898               | 944,28  | 943,61                              |
| Butane       | $26\alpha + 35,3337\beta$               | 31,2847               | 1221,24                                       | 1221,43                             |
| Isobutane    | $26\alpha + 35,3774\beta$               | 31,3284               | 1222,94                                       | 1223,06                             |
| Pentane      | $32\alpha + 43,2394\beta$               | 38,3806               | 1498,22                                       | 1498,62                             |
| Isopentane   | $32\alpha + 43,2828\beta$               | 38,4240               | 1499,92                                       | 1500,20                             |
| Néopentane   | $32\alpha + 43,3653\beta$               | 38,5065               | 1503,14                                       | 1502,69                             |
| Cyclohexane  | $36\alpha + 47,4286\beta$               | 42,5698               | 1661,76                                       | 1661,79                             |

b) *Les potentiels d'ionisation.* Le potentiel d'ionisation est une mesure de l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'une molécule. Cet électron proviendra nécessairement de l'orbitale la moins stable, dont l'énergie, changée de signe, sera une mesure du potentiel d'ionisation. Les résultats déduits de l'approximation proposée figurent dans le tableau III, et les valeurs des énergies calculées ont été portées dans la fig. 4 en fonction des potentiels d'ionisation observés.

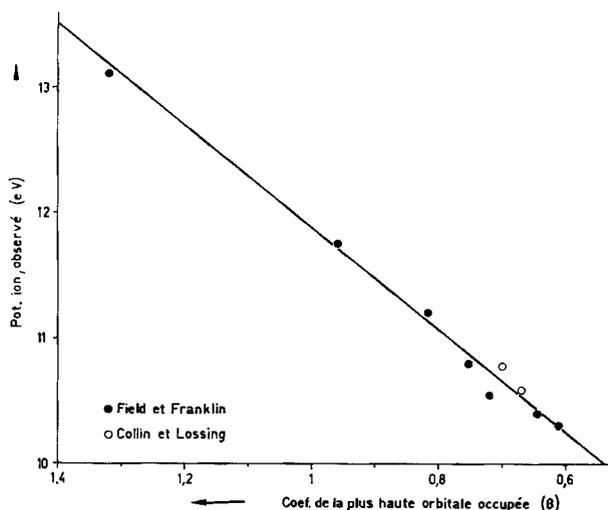


Fig. 4

*Relation entre les potentiels d'ionisation des paraffines et l'énergie de leur plus haute orbitale liante*

Tableau III. *Potentiels d'ionisation des paraffines*

| Composé     | Energies calculées des plus hautes orbitales liantes |  | Potentiels d'ionisation observés <sup>8)</sup> |
|-------------|--|--|--|
|             | en unités $\alpha$ et $\beta$                        | en eV<br>$\alpha = 7,745$ eV<br>$\beta = 4,125$ eV |  |
| Méthane     | $\alpha + 1,3217 \beta$                              | 13,20  | 13,12  |
| Ethane      | $\alpha + 0,9588 \beta$                              | 11,70  | 11,65  |
| Propane     | $\alpha + 0,8174 \beta$                              | 11,12  | 11,21  |
| Butane      | $\alpha + 0,7538 \beta$                              | 10,85  | 10,80  |
| Isobutane   | $\alpha + 0,7022 \beta$                              | 10,64  | (10,79) <sup>9)</sup>                          |
| Pentane     | $\alpha + 0,7199 \beta$                              | 10,71  | 10,55  |
| Isopentane  | $\alpha + 0,6704 \beta$                              | 10,51  | (10,60) <sup>9)</sup>                          |
| Néopentane  | $\alpha + 0,6082 \beta$                              | 10,25  | 10,29  |
| Cyclohexane | $\alpha + 0,6458 \beta$                              | 10,41  | 10,40  |

<sup>8)</sup> F. H. FIELD & J. L. FRANKLIN, *Electron impact phenomena*, Acad. Press, N. Y. 1957.

<sup>9)</sup> J. COLLIN & F. P. LOSSING, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2064 (1959).

A partir de la relation linéaire obtenue, il est possible d'attribuer des valeurs numériques aux intégrales  $\alpha$  et  $\beta$

$$\alpha = 7,745 \text{ eV}$$

$$\beta = 4,125 \text{ eV.}$$

A l'aide de ces valeurs, on peut recalculer les potentiels d'ionisation des paraffines, qui figurent dans le tableau III et pour lesquels un accord excellent est obtenu.

Enfin, l'électron ionisé provient bien des liaisons C—C, comme l'avaient suggéré FROST & MACDOWELL<sup>10)</sup> et HONIG<sup>11)</sup>. Cette conclusion est déduite très aisément de l'examen de la répartition des charges, à l'intérieur de l'orbitale intéressée dans le processus d'ionisation<sup>12)</sup>.

#### Conclusion

La méthode semi-empirique d'étude des molécules saturées proposée ici est analogue à la méthode L.C.A.O. MO. utilisée pour les hydrocarbures aromatiques et devrait se prêter aux mêmes types d'application. Elle se présente en effet d'une façon suffisamment générale pour permettre d'étudier différentes propriétés, comme nous avons pu le montrer pour les chaleurs de formation et les potentiels d'ionisation et comme nous avons l'intention de la faire pour la réactivité chimique.

Il est aisé, à présent, de définir des paramètres pour représenter les interactions avec d'autres atomes, tels que halogènes, oxygène ou azote, en utilisant comme nous l'avons fait, le critère des chaleurs de formation. De cette façon, les possibilités d'application de la méthode pourraient être étendues à une grande variété de composés.

Il convient toutefois de remarquer que le nombre croissant de paramètres invoqués rend la méthode de plus en plus malaisée et que les accords obtenus par la simple approximation «C» (réf.<sup>12)</sup>) sont, dans la plupart des cas, déjà satisfaisants.

L'approximation «H» reste toutefois d'une utilité incontestable dans une évaluation plus quantitative des propriétés moléculaires, dans la différenciation entre les isomères, et évidemment dans tous les problèmes où interviennent directement les atomes d'hydrogène.

Nous tenons à remercier ici M. J. E. LEHNSSEN de l'AMERICAN CYANAMID COMPANY, qui a bien voulu se charger de la résolution des équations séculaires, et le Dr R. F. HUDSON, des nombreuses discussions constructives que nous avons eues avec lui.

#### SUMMARY

The «H» approximation method described by SANDORFY for the treatment of saturated hydrocarbons is shown to be less successful than the simpler «C» approximation.

A method is developed which takes into account the non-bonded interactions, and is applied to some saturated hydrocarbons. Quantitative agreement is found between the calculated and experimental values of the heats of formation and ionisation potentials.

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE  
Cologny, Genève

<sup>10)</sup> D. C. FROST & C. A. MACDOWELL, *Proc. Roy. Soc. A 241*, 194 (1949).

<sup>11)</sup> R. E. HONIG, *J. chem. Physics* *16*, 105 (1948).

<sup>12)</sup> Ces résultats ne figurent pas dans cet article, étant donné le volume énorme des données numériques qu'ils comprennent.