

## ETUDE DES DISTANCES DE LIAISON CARBONE-CARBONE

J. P. GASTMANS et D. F. GASTMANS

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara, Departamento de Química,  
Araraquara, Estado de São Paulo, Brésil

(Received in France 7 January 1970; Received in the UK for publication 11 March 1970)

**Résumé**—Présentation d'une nouvelle méthode LCAO SCF destinée à prévoir les distances de liaisons des hydrocarbures aromatiques et polyéniques. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, principalement en ce qui concerne les distances de liaison courtes et longues. Les hydrocarbures étudiés furent les suivants: butadiène, naphthalène, biphenylène, anthracène, pyrène, chrysène, triphenylène, périlène, coronène; soit un total de 49 liaisons.

**Abstract**—Presentation of a new LCAO SCF method elaborated for the prediction of bond lengths in aromatic and polyenic hydrocarbons. The results are good, principally for the short and long bond lengths. The hydrocarbons studied were: butadiene, naphthalene, biphenylene, anthracene, pyrene, chrysene, triphenylene, perylene, coronene, in a total of 49 bonds.

MALGRÉ l'introduction de l'autocoherence dans la théorie LCAO, le problème de la prévision des distances carbone-carbone des hydrocarbures est encore loin d'avoir reçu une solution satisfaisante.

Actuellement, on peut considérer que la méthode introduite par Boyd et Singer<sup>1</sup> est celle qui fournit les meilleurs résultats. Cependant, les modifications introduites par ces auteurs ont le grand défaut d'être, en majeure partie, empiriques.

$$\beta_{rs} = \beta_0 \exp(0.55p_{rs} - 0.3666) \quad \text{éq. 1}$$

$$R_{rs} = 1.524 - 0.194p_{rs} \quad \text{éq. 2}$$

où

$$p_{rs} = 2 \sum_j c_{jr} c_{js}$$

Ainsi, la relation entre  $\beta_{rs}$  et  $\beta_0$  (éq. 1), à la rigueur acceptable, présuppose l'existence de l'équation liant la distance ( $R_{rs}$ ) à l'ordre de liaison ( $p_{rs}$ ) (éq. 2); celle-ci est entièrement empirique.

De telle sorte que, des deux équations nécessaires à l'élaboration de l'autocoherence, l'une est entièrement empirique et l'autre dépend directement de la première.

Le présent travail vise l'élaboration d'une relation théorique entre la distance et l'ordre d'une liaison, qui, couplée avec l'équation de Longuet-Higgins et Salem,<sup>2</sup> puisse reproduire les distances expérimentales avec une précision voisine de celle obtenue par Boyd et Singer.

Etablissement de la relation  $R_{rs} = f(p_{rs})$ . Dans l'équation de Coulson<sup>3</sup> (éq. 3), le

facteur "K", vaut théoriquement le rapport entre la constante de la force de rappel d'une liaison simple et d'une liaison double.

$$R_{rs} = s - \frac{(s-d)}{1 + K \left( \frac{1-p_{rs}}{p_{rs}} \right)} \quad \text{éq. 3}$$

"s" et "d" sont les distances de liaison simple et double entre deux carbones  $sp^2$ ; respectivement 1.515 Å et 1.335 Å  $K = k_1/k_2$

Ce rapport vaut 0.45. Cependant, une valeur aussi basse conduit à des résultats tout-à-fait aberrants; si bien qu'il devint nécessaire d'attribuer une valeur empirique pour "K", qui fut choisie égal à 1.05.

Toutefois, si nous considérons la liaison "r-s" comme composée de la superposition d'une fraction de liaison double et d'une fraction de liaison simple,  $k_1$  et  $k_2$  représenteront respectivement les constantes des forces de rappel de ces fractions de liaison.

En considérant le problème sous cet aspect, sa résolution est facilitée; de fait, nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} F_1 &= k_1(x_1 - x) \\ F_2 &= k_2(x_2 - x) \\ \frac{dE_2}{dx} &= F_1 \quad \text{et} \quad \frac{dE_1}{dx} = F_2 \end{aligned}$$

(les indices se réfèrent à la fraction de liaison simple et double respectivement)

en admettant que  $(x_1 - x) \simeq (x_2 - x)$ , nous avons:

$$\frac{dE_2}{dE_1} = K$$

La variation de l'énergie occasionnée par une variation de l'intégrale  $\beta_{rs}$  peut être évaluée par un développement en série tel que:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}} d\beta_{rs} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{rs}^2} d\beta_{rs}^2 \quad \text{éq. 4}$$

où

$$\beta_{rs} = \int \phi_r \hat{H} \phi_s d\tau$$

A partir de:

$$E = \sum_r q_r \alpha_r + 2 \sum_{r < s} p_{rs} \beta_{rs}$$

où

$$\begin{aligned} \alpha_r &= \int \phi_r \hat{H} \phi_r d\tau \\ q_r &= \sum_j c_{jr}^2 \end{aligned}$$

on obtient rapidement la valeur de la première dérivée partielle de l'équation 4 :

$$\frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}} = 2p_{rs}$$

La seconde dérivée a été calculée par Coulson,<sup>4</sup> comme étant égale à :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{rs}^2} = 2 \frac{\partial p_{rs}}{\partial \beta_{rs}} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{k=n/2}^n \frac{(c_{jr}c_{ks} - c_{js}c_{kr})^2}{E_j - E_k} = \pi_{rs,rs}$$

$\pi_{rs,rs}$  étant appelée l'autopolarisabilité de la liaison "r-s".

Le facteur "K" devient ainsi une caractéristique de chaque liaison telle que :

$$K_{rs} = \frac{2p_{rs}d\beta_{rs}^{(2)} + \pi_{rs,rs}d\beta_{rs}^{(2)2}}{2p_{rs}d\beta_{rs}^{(1)} + \pi_{rs,rs}d\beta_{rs}^{(1)2}} \quad \text{éq. 5}$$

où  $d\beta_{rs}^{(2)}$  et  $d\beta_{rs}^{(1)}$  représentent la variation de  $\beta_{rs}$  lorsque la liaison "r-s" devient double et simple respectivement.

Substituant les termes "d $\beta$ " par l'équation de Longuet-Higgins et Salem et introduisant le facteur "K<sub>rs</sub>" dans l'équation de Coulson (éq. 3), on obtient une relation  $R_{rs} = f(p_{rs}, \pi_{rs,rs})$  qui contient deux inconnues : "s" et "d".

En résolvant cette équation pour deux molécules autocohérentes par symétrie (benzène et éthylène), on obtient :

$$s = 1.335 \text{ \AA}$$

$$d = 1.574 \text{ \AA}$$

L'équation prend la forme finale suivante :

$$R_{rs} = 1.574 - \frac{0.239}{1 + \frac{0.444p_{rs} + 0.0488\pi_{rs,rs}}{0.632p_{rs} + 0.0999\pi_{rs,rs}} \left( \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}} \right)} \quad \text{éq. 6}$$

Relation  $\beta_{rs} = f(R_{rs})$ . L'établissement d'un système autocohérent nécessite une seconde équation reliant l'intégrale d'échange à la distance de liaison.

Nous avons choisi l'équation de Longuet-Higgins et Salem (éq. 7) qui est largement employée chaque fois qu'une relation de ce type se révèle nécessaire.

$$\beta_{rs} = \beta_0 \exp(-(R_{rs} - 1.397)/0.3106) \quad \text{éq. 7}$$

Variation de  $K_{rs}$  en fonction de  $p_{rs}$  et  $\pi_{rs,rs}$ . Dans l'équation 6, le facteur  $K_{rs}$  n'est pas considéré constant, mais fonction de l'ordre et de la polarisabilité de la liaison étudiée.

La variation que nous introduisons n'est nullement négligeable comme la montre le tableau 1.

Vu que :

$$\pi_{rs,rs} \div \frac{1}{p_{rs}}$$

TABLEAU I. VARIATION DE  $K_{rs}$  EN FONCTION DE  $p_{rs}$  ET  $\pi_{rs,rs}$ 

$\pi_{rs,rs}$	0-00	0-05	0-10	0-15	0-20	0-25	0-30	0-35
$p_{rs}$								
0-1	0-702	0-687	0-674	0-663	0-653	0-644	0-636	0-629
0-2	0-702	0-694	0-687	0-681	0-674	0-668	0-663	0-658
0-3	0-702	0-697	0-692	0-687	0-683	0-678	0-674	0-670
0-4	0-702	0-698	0-695	0-691	0-687	0-684	0-681	0-677
0-5	0-702	0-699	0-696	0-693	0-690	0-687	0-684	0-682
0-6	0-702	0-700	0-697	0-695	0-692	0-690	0-687	0-685
0-7	0-702	0-700	0-698	0-696	0-693	0-691	0-689	0-687
0-8	0-702	0-700	0-698	0-696	0-695	0-693	0-691	0-689
0-9	0-702	0-701	0-699	0-697	0-695	0-694	0-692	0-690

la variation de  $K_{rs}$  est assez importante; elle est comprise entre 0-702 (pour  $p = 0-9$  et  $\pi = 0$ ) et 0-629 (pour  $p = 0-1$  et  $\pi = 0-35$ ). Cette variation est particulièrement marquée pour les liaisons longues, tandis que la valeur de  $K_{rs}$  est plus ou moins constante pour les liaisons courtes.

La modification introduite, intéressera donc plus particulièrement les liaisons longues; si elle est correcte, nous devons donc observer une amélioration sensible dans la prévision des distances de liaisons élevées, les distances courtes et intermédiaires ne devant pas être très sensibles à notre méthode.

*Prévision des distances de liaisons.* Pour permettre la comparaison entre les valeurs obtenues en faisant  $K_{rs}$  constant et  $K_{rs}$  variable, nous avons calculé, outre les distances

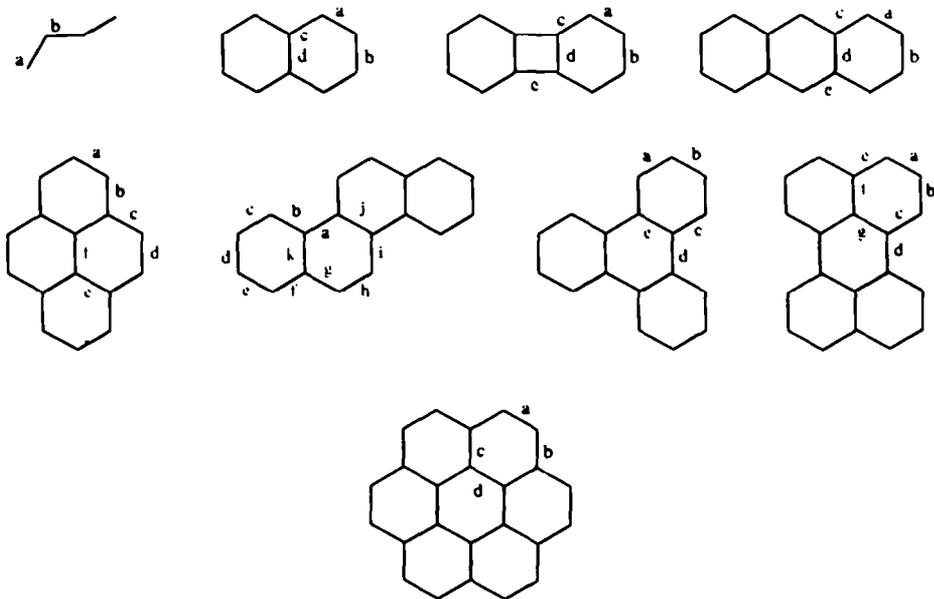


FIG. 1.

TABLEAU 2. PRÉVISION DES DISTANCES DE LIAISON

Composé	Liaison	SCF1	$\delta$	SCF2	$\delta$	Exp.
Butadiène <sup>5</sup>	a	1.343	6	1.345	8	1.337
	b	1.477	2	1.457	22	1.479
Naphthalène <sup>6, 7</sup>	a	1.376	9	1.380	13	1.367
	b	1.420	7	1.416	3	1.413
	c	1.426	5	1.421	0	1.421
	d	1.417	2	1.417	2	1.419
Biphénylène <sup>8</sup>	a	1.407	16	1.407	16	1.423
	b	1.387	2	1.389	4	1.385
	c	1.387	15	1.389	17	1.372
	d	1.414	12	1.414	12	1.426
	e	1.510	4	1.478	36	1.514
Anthracène <sup>6</sup>	a	1.370	2	1.374	6	1.368
	b	1.431	12	1.423	4	1.419
	c	1.437	1	1.429	7	1.436
	d	1.430	2	1.427	1	1.428
Pyrène <sup>9</sup>	e	1.404	5	1.404	5	1.399
	a	1.395	15	1.396	16	1.380
	b	1.406	14	1.406	14	1.420
	c	1.448	6	1.436	6	1.442
	d	1.363	43	1.368	48	1.320
	e	1.420	3	1.419	2	1.417
Chrysène <sup>10</sup>	f	1.433	16	1.425	8	1.417
	a	1.443	25	1.434	34	1.468
	b	1.418	9	1.415	6	1.409
	c	1.318	0	1.384	3	1.381
	d	1.414	20	1.411	17	1.394
	e	1.381	18	1.384	21	1.363
	f	1.419	9	1.416	12	1.428
	g	1.438	17	1.430	9	1.421
	h	1.369	0	1.373	4	1.369
	i	1.435	7	1.427	1	1.428
	j	1.402	1	1.405	4	1.401
Triphénylène <sup>11</sup>	k	1.414	5	1.414	5	1.409
	a	1.388	8	1.390	10	1.380
	b	1.405	7	1.405	7	1.398
	c	1.408	1	1.408	1	1.409
	d	1.463	22	1.447	6	1.441
Péridène <sup>12</sup>	e	1.409	2	1.410	1	1.411
	a	1.380	10	1.384	14	1.370
	b	1.413	5	1.410	8	1.418
	c	1.389	8	1.393	4	1.397
	d	1.470	1	1.452	19	1.471
	e	1.425	14	1.420	9	1.411
	f	1.418	6	1.417	7	1.424
Coronène <sup>13</sup>	g	1.428	3	1.423	2	1.425
	a	1.373	0	1.377	4	1.373
	b	1.430	1	1.424	5	1.429
	c	1.413	7	1.414	8	1.406
	d	1.431	3	1.426	8	1.434

*Observation:* Nous avons choisi comme données expérimentales du coronène et du naphthalène, les valeurs moyennes entre les résultats de RX et de diffraction électronique.

théoriques obtenues par l'emploi des équations 6 et 7, celles découlant de l'application de l'équation 7 et de l'équation de Coulson (éq. 8).

$$R_{rs} = 1.515 - \frac{0.18}{1 + 1.05 \left( \frac{1 - p_{rs}}{p_{rs}} \right)} \quad \text{éq. 8}$$

Dans le tableau II, se trouvent les résultats obtenus par les deux méthodes. Les sigles SCF1 et SCF2 représentent respectivement les systèmes autocohérents obtenus par les équations 6 et 7 et par les équations 7 et 8.

L'indication des différentes liaisons se trouve à la Fig 1.

TABLEAU 3. COMPARAISON ENTRE LES DIFFÉRENTES VALEURS DE DÉVIATION

Type de déviation	éq. 6 et 7	éq. 7 et 8	Boyd
$\delta$ moyen <sup>a</sup>	8.32	9.77	9.03
$\delta$ moyen sans la liaison "d" du pyrène	7.60	8.98	8.32
$\sigma^b$	11.57	13.60	11.77
$\sigma$ sans la liaison "d" du pyrène	9.91	11.86	10.66
$\sigma_{\text{minimum}}^c$	8.43	10.46	8.30
$\sigma_{\text{minimum}}$ sans la liaison "d" du pyrène	6.49	8.56	7.13

<sup>a</sup> les valeurs de  $\delta$  moyen sont calculées par l'équation :

$$\delta \text{ moyen} = \frac{\sum \delta}{N}$$

$N$  étant le nombre de liaisons. Nous avons inclu ces valeurs car Boyd et Singer<sup>1</sup> prétendaient que  $\delta$  moyen était plus significatif que  $\sigma$ , cette dernière donnant trop d'importance aux grandes erreurs.

<sup>b</sup>  $\sigma$  représente la déviation statistique.

<sup>c</sup> les données expérimentales sont entachées d'une certaine erreur (généralement aux environs de  $5 \cdot 10^{-3}$  Å). La déviation minimum calculée par l'équation :

$$\sigma_{\text{minimum}} = \left[ \frac{\sum (|\delta| - 5)^2}{N} \right]^{1/2}$$

représenterait la déviation, non plus par rapport aux données expérimentales, mais bien par rapport à la limite la plus favorable de la zone d'erreur.

La méthode de Boyd et Singer était considérée jusqu'à présent, comme la meilleure.

Les tableaux 2 et 3 montrent que celle que nous avons développée ne lui cède en rien. Les valeurs de  $\sigma$  et  $\delta$  obtenues ne prouvent pas que notre méthode est supérieure car le nombre de liaisons étudiées (49 par nous et 29 par Boyd et Singer) est beaucoup trop petit pour pouvoir tirer des conclusions valables. Le grand avantage de notre méthode consiste en une base théorique plus solide que celle des auteurs cités.

Les liaisons longues sont en général bien reproduites, même la liaison "e" du biphénylène (1.510 Å contre 1.514 Å expérimental). La prévision des distances de liaison du butadiène constitue un autre succès marquant. A notre connaissance, c'est la première fois que ces valeurs expérimentales sont reproduites aussi fidèlement par la théorie. De même, la prévision de la liaison péri du périlène est excellente. La liaison

" $a$ " du chrysène est également mieux reproduite que par les autres méthodes, exception faite du résultat obtenu par Gleicher,<sup>14</sup> introduisant un terme de répulsion entre les atomes d'hydrogène en "friction". Parmi les liaisons longues, la seule où la théorie est en désaccord complet avec l'expérience, est la liaison " $d$ " du triphénylène. La valeur théorique est beaucoup trop grande. Ce fait est assez curieux, car il contredit les observations de Clar<sup>15</sup> qui considérait ces molécules comme composés de trois anneaux benzéniques liés entre eux par des liaisons pratiquement simples, résultat identique au nôtre mais infirmé par les données expérimentales de RX.

La prévision des liaisons courtes est également améliorée, exception faite de la liaison " $d$ " du pyrène. Cette dernière constitue un cas qu'aucune théorie n'a encore réussi à expliquer.

Quant aux liaisons de longueur intermédiaire, les résultats obtenus en se servant des équations 7 et 8 sont meilleures que les nôtres comme le montre le tableau suivant (tableau 4).

TABLEAU 4

Type de liaison	$\sigma$ Obtenu par les éq. 6 et 7	$\sigma$ Obetnu par les éq. 7 et 8	Nombre de liaisons
Courte	10.33	11.46	15
Intermédiaire	8.98	7.32	24
Longue	12.13	20.86	8

*Observation:* Pour que les déviations calculées aient un certain sens, nous n'avons considéré que trois types de liaisons: courtes (inférieures à 1.40 Å), intermédiaires (1.401 à 1.43 Å), longues (supérieures à 1.43 Å). Nous n'avons pas considéré la liaison " $d$ " du pyrène.

Le tableau précédent montre une certaine homogénéisation des valeurs de  $\sigma$ , ce qui semble indiquer que l'introduction d'un facteur  $K_{rs}$  variable est valable et élimine un certain vice de forme qui paraît être inclu dans l'équation de Coulson.

Les distances intermédiaires, outre qu'elles ne sont pas si bien reproduites, sont systématiquement surévaluées. Ainsi, les liaisons comprises entre 1.40 Å et 1.43 Å sont prédites en général entre 1.41 et 1.44 Å.

Nous avons également comparé nos résultats avec ceux obtenus par différentes autres théories; à savoir: méthode de Skancke,<sup>16-18</sup> ASMO,<sup>19-22</sup> SPO,<sup>19</sup> méthode de Gleicher;<sup>15</sup> chaque fois la comparaison nous a été favorable.

*Remerciement*—Le travail mathématique a été effectué sur IBM 1130 du "Centro de Processamento de Dados da Escola de Engenharia de São Carlos".

Les auteurs expriment leurs plus vifs remerciements aux responsables de ce Centre pour les facilités dispensées.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. V. Boyd and N. Singer, *Tetrahedron* **22**, 3388 (1965)
- 2 H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.* **A251**, 172 (1959)
- 3 C. A. Coulson, *Ibid.* **A169**, 413 (1939)
- 4 C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, *Ibid.* **A191**, 39 (1947)
- 5 A. Almenningen, O. Bastiansen and M. Traetteberg, *Act. Chem. Scand.* **12**, 1221 (1958)
- 6 J. Trotter, *Crystal Structure Studies of Aromatic Hydrocarbons*, Lecture Series No. 2. Royal Institute of Chemistry (1964)

- <sup>7</sup> O. Bastiansen, A. Almenningen and P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1215 (1958)
- <sup>8</sup> A. Fawcett and J. Trotter, *Acta Cryst.* **20**, 87 (1966)
- <sup>9</sup> A. Camerman and J. Trotter, *Ibid.* **18**, 636 (1965)
- <sup>10</sup> D. M. Burns and J. Iball, *Proc. Roy. Soc.* **A257**, 491 (1960)
- <sup>11</sup> F. R. Ahmed and J. Trotter, *Acta Cryst.* **16**, 503 (1963)
- <sup>12</sup> A. Camerman and J. Trotter, *Proc. Roy. Soc.* **A279**, 129 (1964)
- <sup>13</sup> A. Almenningen, O. Bastiansen and F. Dyvik, *Acta Cryst.* **14**, 1056 (1961)
- <sup>14</sup> G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.* **33**, 3964 (1968)
- <sup>15</sup> E. Clar, *Tetrahedron* **5**, 98 (1959); **6**, 355 (1959)
- <sup>16</sup> B. Roos and P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **21**, 233 (1967)
- <sup>17</sup> P. N. Skancke, *Ibid.* **20**, 344 (1966)
- <sup>18</sup> P. N. Skancke, *Ibid.* **19**, 401 (1965)
- <sup>19</sup> M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 685, 692 (1965)
- <sup>20</sup> N. Mataga, K. Nishimoto and S. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 395 (1959)
- <sup>21</sup> G. Leroy and S. Jaspers, *J. Chim. Phys.* **64**, 462 (1967)
- <sup>22</sup> O. W. Adams and R. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 405 (1966)