

## Spectres et étude conformationnelle des dérivés méthyles de l'acide benzoïque

Yves G. Smeyers et Carlos Sieiro

Laboratorio de Química Cuántica. Instituto de Química Física «Rocasolano»,  
et Departamento de Química, Nueva Universidad Autónoma de Madrid

Reçu le 16 février 1972

### *Spectra and Conformational Analysis of Methyl Derivatives of Benzoic Acids*

Using the well known Pariser-Parr-Pople procedure, with Configuration Interaction, the absorption maxima, oscillator strengths, and effective torsion angles of the methyl benzoic acids are determined. The results agree sufficiently well with the experimental data.

A l'aide de la méthode bien connue de Pariser-Parr et Pople, avec Interaction de Configurations, on détermine les maxima d'absorption, forces de l'oscillateur, et angles effectifs de torsion des dérivés méthylés de l'acide benzoïque. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

Mit Hilfe der Pariser-Parr-Pople-Methode mit Konfigurationswechselwirkung werden die Absorptionsmaxima, die Oszillatorenstärken und die effektiven Torsionswinkel der Methylderivate der Benzoesäure bestimmt. Die Resultate stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen überein.

### Introduction

Il y a quelques années déjà que Wepster [1] et Ossorio [2] étudièrent expérimentalement les spectres Ultraviolets, en solution, des dérivés méthylés du nitrobenzène et de l'acide benzoïque respectivement. Ces deux auteurs ont observé les caractéristiques suivantes:

1) Les dérivés méthylés en position ortho présentaient toujours une franche diminution de l'intensité de la Bande Principale,  $B_{1u}$ , par rapport à l'intensité de la même bande du dérivé non-méthylé correspondant.

2) Les dérivés méthylés deux fois en position ortho présentaient une diminution beaucoup plus marquée.

3) Les dérivés méthylés en position para présentaient par contre un accroissement de cette intensité.

4) Tandis que les dérivés en position méta ne présentaient pas de variation importante.

Wepster et Ossorio attribuèrent cette diminution d'intensité, chez les dérivés ortho, à une diminution de la conjugaison entre les électrons pi de l'anneau benzénique et du substituant X, due à une torsion de la liaison C–X. La torsion serait provoquée par la présence d'un ou deux groupes méthyles en position ortho, pour des raisons stériques. Ces auteurs ont même essayé de

déterminer cet angle de torsion, en utilisant une relation linéaire entre la force de l'oscillateur et le carré du cosinus de l'angle:

$$f = k \cos^2 \varphi \quad (1)$$

qui avait été antérieurement établie empiriquement par le propre Wepster [1, 3], ainsi que d'autres chercheurs [4].

L'existence d'une torsion, chez les dérivés ortho, fut confirmée plus tard. Certaines valeurs de l'angle de torsion, calculées par Ossorio [2], furent même retrouvées approximativement par diffraction de Rayons X, à l'état cristallin [5, 6 et 7]. Il n'y a pas de raison pour que cette torsion ne se maintienne pas en solution.

Dans ce travail, nous allons déterminer théoriquement les énergies de transition, les forces de l'oscillateur des dérivés méthylés de l'acide benzoïque, ainsi que l'angle de torsion effectif, défini par l'expression (1). D'un autre côté, nous allons essayer d'évaluer directement la valeur de l'angle de torsion, en sélectionnant la configuration angulaire qui reproduit le mieux les spectres, c'est à dire, la situation et l'intensité des bandes.

### La méthode de calcul

Pour déterminer les spectres électroniques, on a utilisé la méthode bien connue de Pariser-Parr et Pople [8], avec Interaction de Configurations sur toutes les mono-excitations.

On pourrait croire qu'un procédé qui tiendrait compte de tous les électrons de valence serait plus indiqué pour l'étude de molécules non-planes. Toutefois nous avons vérifié que les méthodes accessibles habituelles, comme le CNDO et l'INDO, ne conduisent pas à des résultats raisonnables pour les barrières de rotation. Concrètement, nous avons trouvé, dans le cas de l'acide benzoïque, comme configuration angulaire la plus basse, une structure non-plane, où le groupe carboxyle serait tordu à 90°. Des résultats négatifs analogues ont été aussi signalés ailleurs [9]. Par contre, il existe dans la littérature scientifique, de nombreux exemples de calculs conformationnels satisfaisants de molécules non-planes, réalisés dans le cadre de l'approximation électronique pi, [10, 11 et 12]. Finalement, certains auteurs affirment même que la séparation sigma-pi est sauvegardée dans les molécules non-planes à condition de paramétriser convenablement les intégrales [13].

Pour tenir compte du défaut de coplanarité des dérivés méthylés en position ortho, on a multiplié l'intégrale d'échange, bêta, correspondante à la liaison affectée, par le cosinus de l'angle de torsion:

$$\beta_{pq}^{\theta} = \cos \theta \beta_{pq}.$$

Quant aux intégrales de répulsion bicentriques  $\langle pp|qq \rangle$ , on a préféré ne pas les affecter directement par l'angle de torsion, vu qu'il agissait d'intégrales de Coulomb, qui allaient d'ailleurs être évaluées par une approximations de charges sphériques. En fait, la torsion affecte généralement ces intégrales

indirectement aux travers des distances interatomiques qui changent avec l'angle de torsion. Il semble d'ailleurs que l'inclusion de termes, qui tiendraient compte explicitement de l'angle, n'apporterait pas d'améliorations importantes [11].

Pour calculer l'angle de torsion effectif, on a employé l'expression (1), en posant  $k = f_0$ , où  $f_0$  est la force de l'oscillateur de l'acide benzoïque supposé plan. Pour calculer les forces de l'oscillateur on a eu recours à la méthode habituelle [14].

Pour introduire les groupements méthyles dans le formalisme pi, on a adopté le modèle hyperconjugatif, qui centre un pseudo-atome sur le prolongement de la liaison C-CH<sub>3</sub>. Simultanément, on a introduit un effet inductif sur l'atome de carbone substitué. Les avantages de ce modèle mixte ont été discutés dans un travail antérieur [15].

### La paramétrisation

Pour estimer les intégrales monocentriques, on a utilisé les approximations habituelles suivantes:

$$\alpha_p = W_p - (N_p - 1) \langle pp|pp \rangle$$

$$\langle pp|pp \rangle = -W_p + I_p.$$

Les valeurs du potentiel d'ionisation,  $W_p$ , et de l'électroaffinité,  $I_p$ , correspondantes au groupement méthyle et à l'atome de carbone substitué, ont été empruntées au travail cité ci-dessus [15]. Dans les autres cas, elles ont été tirées des tables de Hinze et Jaffé [16].

Les intégrales de répulsion bicentriques ont été évaluées, dans tous les cas, au moyen de l'approximation de Mataga [17]:

$$\langle pp|qq \rangle = e^2 \left[ R_{pq} + \frac{2e^2}{\langle pp|pp \rangle + \langle qq|qq \rangle} \right]^{-1}.$$

Quant aux intégrales d'échange, béta, elles ont été estimées de la façon suivante:

1) Les intégrales correspondantes à l'anneau ont été paramétrisées à nouveau de façon à reproduire la première transition du benzène, dans les conditions actuelles du calcul, c'est à dire, en employant les intégrales de Mataga avec  $R_{pq} = 1,39 \text{ \AA}$ , etc. ...

2) Les intégrales correspondantes aux liaisons C=O et C-OH ont été paramétrisées de façon à reproduire les deux premières bandes de l'acide benzoïque,  $B_{2u}$  et  $B_{1u}$ .

3) Les intégrales correspondantes aux liaisons C-CH<sub>3</sub> et C≡H<sub>3</sub> ont été empruntées au travail cité ci-dessus [15].

Dans le calcul des intégrales de répulsion, on a employé les valeurs de  $R_{pq}$  déduites à partir des distances standard de liaison, signalées dans le Tableau 1, en considérant des angles de valence de 120°. Dans ce même tableau, on a résumé les paramètres employés dans ce travail.

Tableau 1. Valeurs des potentiels d'ionisation, intégrales de répulsion et d'échange, en eV, ainsi que longueurs de liaison, en Å, employées dans ce travail

Centre	$W_p$	$\langle pp pp\rangle$	Liaison	$R_{pq}$	$\beta_{pq}$
-CH-	-11,16	11,13	CH-CH	1,39	-2,386
-C(CH <sub>3</sub> )-	-10,66	11,13	—	—	—
-C(OOH)	-11,16	11,13	C-COOH	1,48	-1,70
=O	-17,70	15,30	C=O	1,23	-2,70
-OH	-30,46	15,30	C-OH	1,30	-1,80
-C(H <sub>3</sub> )	-11,16	11,13	C-CH <sub>3</sub>	1,52	-1,22
≡H <sub>3</sub>	- 8,5	8,5	C≡H <sub>3</sub>	0,45	-3,00

## Réalisation des calculs et résultats

### A. Les spectres électroniques

Avec ces paramètres, on a étudié la série entière des dérivés méthylés de l'acide benzoïque. Notamment, on a calculé les énergies de transition correspondantes aux bandes benzenoïdes  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$ , mesurées par Ossorio [2], et  $E_{1u}$ .

Quand la molécule ne possédait aucun groupement méthyle en position ortho, on l'a considérée comme étant plane.

Quand la molécule ne possédait qu'un groupe méthyle en position ortho, on a introduit dans les calculs une torsion de la liaison C-COOH, comme on l'a décrit ci-dessus, en envisageant des torsions de 30°, 35°, 40° et 45°. On s'est limité à ces valeurs, étant donné qu'Ossorio avait trouvé des chiffres de cet ordre de grandeur (36°) pour l'angle de torsion effectif.

Finalement, quand il existait deux groupements méthyles en position ortho, on a réalisé les calculs à un angle de torsion de 60°. On s'est limité à cette valeur, vu qu'elle était en assez bon accord avec les données expérimentales connues alors, par diffraction de Rayons X, [5] et [6], ainsi qu'avec l'angle de torsion effectif calculé par Ossorio. Les spectres des dérivés di-méthylés en ortho ne présentaient pas d'ailleurs non plus de bande  $B_{1u}$  bien définie qui permettrait établir approximativement l'angle de torsion, comme dans le cas des dérivés mono-méthylés.

Comme on pouvait s'y attendre, on a vérifié alors que la torsion exerce un effet hypsochrome sur les transitions électroniques. Si l'angle de torsion est le même pour tous les dérivés mono-méthylés en ortho, on a trouvé que l'angle qui permet le mieux de reproduire la situation des bandes ( $B_{1u}$ ), vaut approximativement 40°. L'effet de la torsion est toutefois relativement faible.

De même, on a trouvé que la torsion provoque une diminution de l'intensité. Dans le cas des dérivés monométhylés en ortho, l'angle qui permet le mieux de reproduire les intensités (c'est à dire l'angle de torsion effectif) vaut approximativement 35°.

Dans le Tableau 2, on donne les énergies de transition et forces de l'oscillateur de la série entière des dérivés méthylés de l'acide benzoïque, obtenues dans ces conditions. Dans le cas des dérivés mono-méthylés en ortho, ce sont les résultats calculés à 35°, que l'on a préféré donner, vu que les

Tableau 2. Energies de transition en  $m\mu$ , forces de l'oscillateur, intensités, angles de torsion effectifs obtenus, dans ce travail (a) et par Ossorio (b), des différents dérivés méthylés de l'acide benzoïque. Les valeurs entre parenthèses sont des inflexions

Acide	Transition $B_{2u}$				Transition $B_{1u}$					$E_{1u}$		
	calc. <sup>a</sup>		exp. <sup>b</sup>		calc. <sup>a</sup>			exp. <sup>b</sup>		calc. <sup>a</sup>		
	$m\mu$	$f$	$m\mu$	$\log E$	$m\mu$	$f$	$\varphi$	$m\mu$	$\log E$	$\varphi$	$m\mu$	$f$
Benzoïque	265	0,011	279	2,84	230	0,353		226	3,99		197	0,280
ortho-m-	266	0,028	278	3,07	233	0,221	37°	228	3,81	36°	206	0,403
méta-m-	270	0,032	279	3,07	232	0,289		230	3,95		204	0,645
para-m-	266	0,004	(280)	2,72	240	0,442		234	4,14		188	0,501
2-3-m-	271	0,037	281	3,04	232	0,198	42°	(229)	3,73	42°	204	0,504
2-4-m-	266	0,015	278	3,04	238	0,305	21°	236	3,98	9°	207	0,377
2-5-m-	271	0,056	286	3,18	232	0,181	44°	(230)	3,80	37°	210	0,470
2-6-m-	263	0,021	273	2,72	232	0,091	60°	(229)	3,33	62°	206	0,218
3-4-m-	270	0,029	(284)	2,96	240	0,349		236	4,10		205	0,485
3-5-m	274	0,034	285	3,13	233	0,285		234	3,92		202	0,604
2-3-4-m-	270	0,017	282	2,98	241	0,278	28°	237	3,82	35°	205	0,362
2-3-5-m-	275	0,061	288	3,13	234	0,171	46°	(234)	3,68	46°	208	0,482
2-3-6-m-	268	0,045	276	2,88	235	0,059	66°			(67°)	211	0,314
2-4-6-m-	263	0,007	272	2,63	240	0,130	53°			(58°)	216	0,106
3-4-5-m-	273	0,015	281	3,07	243	0,362		240	4,01		203	0,461
2-4-5-m-	271	0,053	285	3,17	240	0,241	34°	239	3,95	18°	212	0,453
2-3-4-5-m-	273	0,035	288	3,07	243	0,252	33°	241	3,81	36°	208	0,352
2-3-4-6-m-	267	0,030	276	2,70	243	0,051	68°			(67°)	212	0,179
2-3-5-6-m-	271	0,062	278	2,96	236	0,064	65°			(70°)	214	0,305
2-3-4-5-6-m-	270	0,027	277	2,68	229	0,030	73°			(69°)	216	0,171

intensités sont beaucoup plus sensibles que les énergies à un changement de conformation angulaire.

Dans même tableau, on donne aussi les angles de torsion effectifs théoriques. De même, on y a inclus les résultats expérimentaux mesurés par Ossorio [2].

### B. Les stabilités relatives

Comme on sait, l'énergie électronique pi (à l'intérieure d'un même groupe d'isomères) est une mesure de l'énergie de résonance, c'est à dire, de la stabilité relative de ces isomères. C'est la raison pour laquelle, on donne, en Tableau 3, les différences d'énergies électroniques pi, en kcal/mol, pour un même groupes d'isomères dans leur état fondamental. Les énergies correspondantes aux dérivés méthylés une fois et deux fois en position ortho ont été déduites à un angle de torsion de 35° et 60° respectivement.

Dans même tableau, on donne aussi les différences correspondantes des enthalpies de formation, à l'état gazeux et à 25°C, mesurées expérimentalement [18]. On constate alors qu'il existe une corrélation évidente entre les résultats théoriques et expérimentaux. L'accord est respectivement très satisfaisant, bon et moins bon, dans le cas des dérivés mono-, di- et tri-méthylés. Dans le cas des dérivés tetra-méthylés, on n'observe aucune corrélation. C'est pourquoi,

Tableau 3. Différences d'énergies électroniques  $\pi$  théoriques, et d'enthalpies de formation expérimentales (gaz et à 25° C), en kcal/mol, à l'intérieur d'un même groupe d'isomères correspondants aux dérivés méthylés de l'acide benzoïque

Dérivés	$-\Delta E$ calc.	$-\Delta H$ exp.
Ortho-m-	0	0
Méta-m-	3,8	2,6
Para-m-	4,1	3,3
2-6-m-	0	0
2-3-m-	2,7	2,0
2-5-m-	2,9	3,1
2-4-m-	3,3	4,3
3-4-m-	6,8	5,0
3-5-m-	6,9	5,4
2-3-6-m-	0	0
2-4-6-m-	0,7	0,1
2-3-4-m-	3,1	0,6
2-3-5-m-	3,1	1,9
2-4-5-m-	3,3	2,6
3-4-5-m-	7,1	5,4

on a omis les différences correspondantes dans le Tableau 3. Il faut signaler, toutefois, que les données expérimentales offrent moins de garanties à mesure qu'augmente le degré de méthylation, étant donné que les mesures de l'énergie de sublimation se réalisent dans des conditions de plus en plus difficiles.

Dans un travail antérieur [19], on a réalisé une étude analogue, dans le formalisme de la méthode de Hückel avec technique oméga et autoconsistance sur les intégrales d'échange. Dans ce travail, on est arrivé à la même conclusion.

### Discussion

Dans ce travail (Tableau 2), on a trouvé effectivement que les dérivés en position para présentent un accroissement de la force de l'oscillateur par rapport aux dérivés correspondants non-méthylés en cette position. Les dérivés en position méta par contre présentent une certaine diminution. Ces résultats sont en parfait accord avec l'expérience.

Quant aux dérivés en position ortho, on constate qu'il est absolument nécessaire de considérer, dans les calculs, une torsion de la liaison C-COOH pour pouvoir reproduire aussi bien la situation des bandes que les intensités; ce qui d'ailleurs avait été prévu par les expérimentateurs. Il en est de même pour reproduire l'ordre des stabilités relatives des différents isomères.

Actuellement, il est évidemment hors de doute que les ortho-méthyle-dérivés de l'acide benzoïque présentent une structure non-plane, due à une torsion de la liaison C-COOH, [5, 6 et 7]. Ce qui semble moins évident, c'est qu'on puisse affirmer que l'angle moyen de torsion réel vaille approximativement 35°, dans le cas des dérivés mono-méthylés en ortho, bien qu'on ait trouvé approximativement les mêmes valeurs pour l'angle de torsion et l'angle de torsion effectif.

Si l'on compare ce résultat à l'unique donnée expérimentale connue jusqu'ici: 10°, obtenue par diffraction de Rayons X pour l'acide 2-3-m-benzoïque, [7], on constate qu'il est trop élevé. Ce résultat est dû, sans aucun doute, au fait que la molécule souffre d'autres déformations qu'une torsion, comme, par exemple, une élongation de la liaison affectée, qui n'ont pas été considérées ni dans ce travail, ni dans le calcul empirique d'Ossorio, (voir aussi [20]).

### Bibliographie

1. Wepster, B. M.: Recueil Trav. chim. **76**, 335 (1957).
2. Perez-Ossorio, R.: An. Real Soc. españ. Física y Quím. **56 B**, 379 (1960).
3. Wepster, B. M.: Recueil Trav. chim. **72**, 661 (1953).
4. Klevens, H. B., Platt, J.: J. Amer. chem. Soc. **71**, 7114 (1949).
5. Anca, R., Martinez-Carrera, S., Garcia-Blanco, S.: Acta crystallogr. **23**, 1010 (1967).
6. Florencio, F., Smith, P.: Acta crystallogr. B **26**, 659 (1970).
7. Smith, P., Florencio, F., Garcia-Blanco, S.: Acta crystallogr. B **27**, 2255 (1971).
8. Pariser, R., Parr, R.: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).  
Pople, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
9. Gropen, O., Seip, H. M.: Chem. Physics Letters **11**, 445 (1971).
10. Golebiewski, A., Parczewski, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 171 (1967).
11. Clementi, M., Paoloni, P.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 383 (1967).
12. Tinland, B.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 385 (1968).
13. Wratten, R. J., Ali, M. A.: Molecular Physics **13**, 233 (1967).
14. Daudel, R., Lefebvre, R., Moser, C.: Quantum chemistry. New York-London: Interscience P. 1959.
15. Smeyers, Y. G., Sieiro, C.: Afinidad **28**, 1138 (1971).
16. Hinze, J., Jaffé, H. H.: J. Amer. chem. Soc. **84**, 1138 (1971).
17. Mataga, N., Nishimoto, K.: Z. physik. Chem. (Frankfurt) **13**, 140 (1957).
18. Jimenez-Sierra, M. P.: Thèse Doctorale, Université de Madrid (1969).
19. Smeyers, Y. G., Sieiro, C.: An. Quim. (Madrid) **67**, 353 (1971).
20. Murrell, J. N.: The theory of the electronic spectra of the organic molecules. London: Chapman and Hall 1963.

Dr. Y. G. Smeyers  
Laboratorio de Química Cuántica  
Instituto de Química Física  
«Rocasolano»  
Serrano 119, Madrid-6, Espagne