

## DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE DE CONJUGAISON DES ACIDES NAPHTHOÏQUES

RAPHAËL SABBAAH\* ET MARCEL GILBERT

*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C.N.R.S.,  
26, rue du 141ème R.I.A., 13003 Marseille (France)*

ANDRÉ JULG

*Université de Provence, Laboratoire de Chimie Théorique, Place Victor Hugo,  
13331 Marseille Cédex 3 (France)*

(Reçu le 29 juillet 1974)

### ABSTRACT

The present paper deals with the experimental and theoretical determination of energies of conjugation of organic molecules.

A computation process has been applied, first to simple molecules comprising an *hydrocarbon* (styrene), an *oxygen function* (benzaldehyde) and a *nitrogen function* (aniline). The results are compared with those obtained from the literature.

The application of this computation process to naphthoic acids permits the determination of energies of conjugation and isomerization of these molecules.

### RÉSUMÉ

Dans ce mémoire, il est question de déterminer l'énergie de conjugaison de molécules organiques par voie expérimentale et théorique.

Le procédé de calcul que nous avons utilisé a été tout d'abord appliqué à des molécules simples parmi lesquelles figurent un *hydrocarbure*, le styrène, une *fonction oxygénée*, le benzaldéhyde et une *fonction azoïée*, l'aniline. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la littérature.

L'application du procédé de calcul aux acides naphthoïques a permis de déterminer l'énergie de conjugaison et d'isomérisation de ces molécules.

### INTRODUCTION

Au moment où nous élaborions au laboratoire un programme permettant de déterminer, entre autres, les grandeurs énergétiques (énergie de conjugaison, d'isomérisation, ...) par voie théorique des alcoyl naphthalènes, a paru l'article de Colomina et al.<sup>1</sup> traitant des enthalpies de combustion et de formation des acides naphthoïques-1 et -2.

---

\*Les demandes de tirés à part seront adressées à Raphaël Sabbah.

Comme le programme en question avait donné de bons résultats pour plusieurs molécules simples parmi lesquelles figurent le styrène, le benzaldéhyde et l'aniline, nous l'avons utilisé pour calculer l'énergie de conjugaison des acides naphthoïques.

#### PRINCIPE DU CALCUL

##### *Détermination expérimentale de l'énergie de conjugaison*

Par définition, l'énergie de conjugaison est la différence entre l'énergie qu'aurait la molécule si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépendants et l'énergie de la molécule dans son état réel.

Une première difficulté réside dans l'évaluation de l'énergie de la molécule fictive non conjuguée. Pour l'obtenir, on passe par l'intermédiaire de systématiques capables, à quelques pour cent, de prévoir l'enthalpie de combustion des molécules non conjuguées à l'état gazeux. Dans nos calculs, nous utilisons les systématiques de Klages et de Franklin<sup>2</sup>.

Mais indépendamment des insuffisances de telles systématiques, se pose le choix de la forme de référence. Pour certaines molécules et, tout particulièrement, pour celles, aromatiques, qui renferment plusieurs noyaux benzéniques, on peut avoir plusieurs formes fictives n'ayant pas toutes la même énergie. Dans certains cas, la différence d'énergie est faible mais dans d'autres, elle peut atteindre quelques  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Aussi, a-t-on convenu de prendre, pour énergie de la molécule non conjuguée, la *moyenne* des énergies des diverses formes.

Pour calculer l'énergie réelle de la molécule, on passe par l'intermédiaire des valeurs expérimentales des enthalpies de combustion et de changement d'état (sublimation ou vaporisation).

De façon générale, l'enthalpie de combustion de la molécule, prise à l'état gazeux, est plus faible, en valeur absolue, que la valeur calculée, ce qui montre que la molécule réelle est plus stable que la molécule fictive non conjuguée. Précisons encore que de deux molécules, la plus stable est celle qui possède l'énergie de conjugaison la plus élevée.

##### *Détermination théorique de l'énergie de conjugaison*

Du point de vue théorique, la difficulté du choix de la forme de référence est la même. On conviendra de prendre, ici aussi, la *moyenne* des résultats obtenus pour chacune des formes de référence afin d'avoir des valeurs comparables à celles que donne l'expérience. Mais, indépendamment de cette question, le calcul doit tenir compte de la modification de géométrie de la molécule quand on passe de la forme de référence à la forme réelle. Mulliken et Parr<sup>3</sup> ont résolu explicitement le problème pour le benzène distinguant l'énergie de conjugaison *verticale*, c'est-à-dire sans changement de géométrie et l'énergie de *compression* qui correspond à la modification des distances interatomiques.

*Énergie de conjugaison verticale.* Elle est numériquement égale à la différence entre l'énergie électronique du système  $\pi$  de la molécule fictive (c'est-à-dire non conjuguée) et celle du système  $\pi$  de la molécule réelle (c'est-à-dire conjuguée).

Pour calculer l'énergie électronique du système  $\pi$  de la molécule réelle, nous avons utilisé la méthode L.C.A.O. classique<sup>4</sup> qui est basée sur la méthode de Hückel. Dans cette méthode, l'énergie électronique du système  $\pi$  s'écrit :

$$E = \sum_i n_i e_i$$

$n_i$  désignant le nombre d'électrons décrits par la fonction d'onde moléculaire  $\varphi_i$  ou encore le nombre d'électrons placés sur le niveau  $i$  d'énergie  $e_i$ . Dans l'état fondamental, la répartition des électrons se fait conformément au principe de Pauli.

Les différentes valeurs de  $e_i$  sont obtenues en résolvant le système d'équations  $\sum_r c_{ir} (h_{rs} - e_i S_{rs}) = 0$  dans laquelle  $c_{ir}$  sont des coefficients réels,  $h_{rs} = \int \chi_r(\mu) h(\mu) \chi_s(\mu) d v_\mu$ ,  $S_{rs} = \int \chi_r(\mu) \chi_s(\mu) d v_\mu$  [ $\chi(\mu)$  représente la fonction orbitale atomique décrivant l'électron  $\mu$  et  $h(\mu)$  l'hamiltonien relatif à cet électron].

Le calcul des  $h_{rs}$  et des  $S_{rs}$  se fait à partir d'orbitales atomiques orthogonalisées. De ce fait, les intégrales  $S_{rs}$  sont égales à 0 si  $r \neq s$  et à 1 si  $r = s$ . Dans la pratique, on a l'habitude de noter  $h_{rr} = \alpha_r$  (terme coulombien) et  $h_{rs} = \beta_{rs}$  (terme de liaison).

Pour que le système d'équations précédent admette des solutions autres que  $c_{ir} = 0$ , il faut que le déterminant  $|h_{rs} - e_i S_{rs}| = 0$ . Sa résolution fournit  $N$  racines  $e$  réelles.

L'énergie électronique du système  $\pi$  de la molécule fictive s'obtient en calculant les diverses fonctions moléculaires décrivant les systèmes  $\pi$  isolés et en les orthogonalisant entre elles. Ces fonctions sont obtenues en appliquant à chacun des systèmes indépendants la méthode L.C.A.O. classique.

*Énergie de compression.* C'est l'énergie qui est nécessaire pour faire passer la molécule de la géométrie de la forme de référence choisie à doubles et simples liaisons indépendantes, à la géométrie de la forme réelle. Par exemple, l'énergie d'une double liaison de la forme de référence s'écrit :  $E = E(\pi) + E_0(\sigma)$ , alors que celle de la même liaison dans la forme réelle est égale à  $E = E(\pi) + E_0(\sigma) + \frac{1}{2}k(d_{rs} - d_0)^2$ . L'énergie de compression est alors égale à  $\frac{1}{2}k(d_{rs} - d_0)^2$ .

Chaque liaison, quelle soit simple ou double, est caractérisée d'une part, par une longueur  $d_{rs}$  ( $d_0$  représentant la valeur de cette longueur sans contrainte) et, d'autre part, par une constante de force  $k$ .

Les longueurs  $d_{rs}$  des différentes liaisons sont calculées à partir de relations établies par Julg et Julg<sup>5</sup>. On trouvera dans réfs. 5 et 6 les valeurs de  $d_0$  et de  $k$  pour ces liaisons.

L'énergie de compression de la molécule est la somme des énergies de compression de toutes les liaisons qui assurent l'édifice moléculaire.

*Énergie de conjugaison complète.* Elle s'obtient en retranchant de l'énergie de conjugaison verticale, celle qui est relative à la compression. S'il y a plusieurs formes de référence, on prendra pour énergie de conjugaison complète la moyenne des valeurs trouvées.

### Détermination de l'énergie d'isomérisation

C'est la différence entre l'énergie de conjugaison complète d'un dérivé et celle d'un autre dérivé, pris comme référence, d'une famille d'isomères.

### RÉSULTATS

Dans un premier temps, nous avons étudié diverses molécules simples parmi lesquelles figurent : un *hydrocarbure*, le styrène, une *fonction oxygénée*, le benzaldéhyde et une *fonction azotée*, l'aniline, et avons comparé nos résultats à ceux qui avaient été obtenus par Bénard et Julg<sup>6</sup> en utilisant une méthode de calcul de l'énergie électronique plus élaborée (cf. Tableau 3).

Pour calculer l'enthalpie de combustion, à l'état gazeux, de chacune de ces trois molécules à 298,15 K,  $\Delta H_c^\circ (g)$ , nous avons utilisé les valeurs à 298,15 K des enthalpies de combustion à l'état condensé  $\Delta H_c^\circ (c)$  et celles des enthalpies de changement d'état  $\Delta H_{\text{sub ou vap}}^\circ$ , indiquées par Cox et Pilcher<sup>7</sup>. L'ensemble de ces grandeurs énergétiques est consigné dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

#### GRANDEURS ÉNERGÉTIQUES DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Molécule	$-\Delta H_c^\circ (c)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{sub ou vap}}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_c^\circ (g)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Styrène	4394,9 ± 0,8	43,9 ± 0,4	4438,8 ± 1,3
Benzaldéhyde	3525,9 ± 7,1	49,4 ± 4,2	3575,2 ± 11,3
Aniline	3393,01 ± 1,00	55,77 ± 0,04	3448,79 ± 1,05

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les valeurs des différents paramètres qui nous ont permis de calculer théoriquement l'énergie de conjugaison des molécules étudiées.

Tous les calculs ont été programmés en Fortran IV et effectués sur ordinateur 10070 de la C.I.I. au Centre de Calcul numérique de l'Université de Provence à Marseille.

Signalons enfin que :

(1) les  $\beta_0$  figurant dans le Tableau 2 sont ceux du benzène; en conséquence  $|\beta_0| = 131,68$  kJ;

(2) dans notre programme de calcul est prévu un lissage pour les valeurs de  $\beta_{rs}$  relatifs aux atomes de carbone de la molécule. On procède par itération. Partant de  $\beta_{rs}$  indiqués au Tableau 2, on calcule les diverses distances  $d_{rs}$  (en Å), d'où l'on tire de nouveaux  $\beta_{rs}$  à partir de la relation :

$$\beta_{rs} = \beta_0 e^{-5,075(d_{rs} - 1,396)}$$

qui serviront à un nouveau calcul et ainsi de suite jusqu'à ce que  $(d_{rs})_n - (d_{rs})_{n-1} \leq 10^{-3}$  Å.

TABLEAU 2  
GRANDEURS ET PARAMÈTRES NÉCESSAIRES AU CALCUL DE L'ÉNERGIE DE  
CONJUGAISON DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Molécule	$\alpha_r$	$\beta_m$
Styrène	$\alpha_C = \alpha$ $\alpha_C = \alpha + 0,250 \beta_0$	$\beta_{C-C} = \beta_0$ $\beta_{C-C(O)} = 0,625 \beta_0$
Benzaldéhyde	$\alpha_O = \alpha + 0,875 \beta_0$ $\alpha_C = \alpha$	$\beta_{C-O} = 1,375 \beta_0$ $\beta_{C-N} = 0,750 \beta_0$
Aniline	$\alpha_N = \alpha + 2,250 \beta_0$	
Acides naphthoïques	$\alpha_C = \alpha + 0,250 \beta_0$ $\alpha_{O-(H)} = \alpha + 2,500 \beta_0$ $\alpha_O = \alpha + 0,875 \beta_0$	$\beta_{C-O-(H)} = 0,750 \beta_0$ $\beta_{C-O} = 1,375 \beta_0$ $\beta_{C-C(O)} = 0,625 \beta_0$
Liaison	$d_0$ (Å)	$k$ (N m <sup>-1</sup> )
C-C	1,523	$5,3 \times 10^2$
C=C	1,333	$9,9 \times 10^2$
C-O	1,427	$8,9 \times 10^2$
C=O	1,210	$1,25 \times 10^3$
C-N	1,475	$7,3 \times 10^2$

TABLEAU 3  
ÉNERGIE DE CONJUGAISON EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DES  
MOLÉCULES ÉTUDIÉES

Molécule	Nombre de formes de référence	Energie de conjugaison expérimentale (kJ mol <sup>-1</sup> )		Energie de conjugaison théorique (kJ mol <sup>-1</sup> )	
		Klages	Franklin	Nos résultats	Réf. 6
Styrène	2	155,6	156,1	166,7	171,5
Benzaldéhyde	2	151,9	153,6	169,4	171,5
Aniline	1	156,5	164,9	164,4	205,0

Les résultats du Tableau 3 montrent un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'énergie de conjugaison. Malgré son caractère simpliste, la méthode L.C.A.O. classique donne des résultats significatifs si on les compare à ceux qui sont obtenus par des méthodes plus élaborées<sup>6</sup>. Notons au passage que la valeur de l'énergie de conjugaison qu'elle donne pour l'aniline (que nous avons considérée comme une molécule plane) est nettement plus proche de l'expérience que celle qui est obtenue par ces méthodes élaborées. Nous ne nous attarderons pas sur la raison des différences observées entre valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie de conjugaison du styrène et du benzaldéhyde, renvoyant le lecteur intéressé à la réf. 6. Toutefois, signalons que le benzaldéhyde s'oxyde facilement en donnant de l'acide benzoïque et que, par conséquent, la détermination de l'enthalpie de combustion dans l'oxygène est une opération délicate sujette à des erreurs.

Devant ces résultats encourageants et comme l'on étudiait au laboratoire les dérivés méthylés du naphthalène<sup>8</sup>, nous avons utilisé notre programme de calcul pour déterminer l'énergie de conjugaison des acides naphthoïques-1 et -2.

Du point de vue expérimental, nous possédions les valeurs des enthalpies de combustion à l'état condensé de ces molécules à 298,15 K,  $\Delta H_c^\circ (c)$ , ainsi que les enthalpies de sublimation  $\Delta H_{sub}^\circ$  de l'acide naphthoïque-1 à 350,5 K et de l'acide naphthoïque-2 à 355,6 K. Ces valeurs sont celles de Colomina et al.<sup>1</sup>.

Il nous fallait, tout d'abord, déterminer l'enthalpie de combustion à l'état gazeux de ces molécules à 298,15 K,  $\Delta H_c^\circ (g)$ . Nous l'avons fait en calculant l'enthalpie de sublimation de chacun des deux acides à 298,15 K,  $\Delta H_{sub}^\circ$ , en utilisant la variation d'enthalpie de sublimation avec la température de composés tels que les acides aminobenzoïques<sup>9</sup> ayant des enthalpies de sublimation du même ordre de grandeur que les acides naphthoïques<sup>1</sup>. Celle-ci est de l'ordre de  $0,065 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Le Tableau 4 rassemble les grandeurs énergétiques des deux acides.

TABLEAU 4  
GRANDEURS ÉNERGÉTIQUES DES ACIDES NAPHTHOÏQUES

Molécule	$-\Delta H_c^\circ (c)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{sub}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_c^\circ (g)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Acide naphthoïque-1	5138,43 ± 0,87	113,64	5252,05
Acide naphthoïque-2	5125,85 ± 1,38	117,19	5243,35

En ce qui concerne les différents paramètres qui nous ont permis de calculer théoriquement l'énergie de conjugaison de ces deux acides, ils sont consignés dans le Tableau 2.

Enfin, dans le Tableau 5 sont rassemblés les résultats concernant l'énergie de conjugaison de ces molécules.

TABLEAU 5  
ÉNERGIE DE CONJUGAISON EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUES DES ACIDES NAPHTHOÏQUES

Molécule	Nombre de formes de référence	Energie de conjugaison expérimentale (kJ mol <sup>-1</sup> )		Energie de conjugaison théorique (kJ mol <sup>-1</sup> )
		Klages	Franklin	
Acide naphthoïque-1	3	291,6	298,3	288,6
Acide naphthoïque-2	3	298,7	302,9	288,4

Nous remarquons tout d'abord que l'accord est bon entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques. Toutefois, en ce qui concerne la stabilité des molécules, la

comparaison entre les valeurs expérimentales de l'énergie de conjugaison montre que l'acide naphthoïque-2 est plus stable que l'acide naphthoïque-1. Ce résultat est en accord avec celui de Colomina, et al.<sup>1</sup> et celui de Trotter<sup>10</sup> qui a indiqué que dans le cristal la molécule d'acide naphthoïque-1 n'est pas plane contrairement à la molécule d'acide naphthoïque-2. En admettant que ce défaut de planéité persiste dans la molécule à l'état gazeux, il se traduirait par un abaissement de l'énergie de conjugaison de l'acide naphthoïque-1.

Quant au calcul théorique, qui ne tient pas compte de ce défaut de planéité, il est normal qu'il ne soit pas en parfait accord avec l'expérience. Nous n'avons pas jugé utile de refaire les calculs en tenant compte de la torsion du groupement fonctionnel (ici -COOH) par rapport au bicyclic, signalée par Trotter et qui est de 11°, car la correction, qui aurait été apportée à la valeur de l'énergie de conjugaison, n'aurait pas été significative (compte tenu des calculs que nous avons effectués avec d'autres molécules).

Enfin, l'énergie d'isomérisation relative à ces deux acides est faible; elle serait de l'ordre de quelques dizaines de kJ mol<sup>-1</sup>.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Colomina, M. V. Roux et C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 149.
- 2 G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1955.
- 3 R. S. Mulliken et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1271, cité par M. Bénard et A. Julg, [réf. 6].
- 4 A. Julg et O. Julg, *Exercices de chimie quantique*, Dunod, Paris, 1967.
- 5 A. Julg et O. Julg, *Theoret. Chim. Acta*, 22 (1971) 353.
- 6 M. Bénard et A. Julg, *J. Chim. Phys.*, (1972) 337.
- 7 J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 8 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 10 (1974) 353.
- 9 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 10 J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 732 et 14 (1961) 101.