



**CBPF** - CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

---

---

## Notas de Física

*CBPF-NF-007/93*

*Sur une Definition OM de la  
Durete Moleculaire; Quelques  
Applications*

*par*

*Myriam Segre de Giambiagi et  
Mario Giambiagi*

*Rio de Janeiro  
1993*

**ABSTRACT**

The hypotheses involved in a MO definition of hardness/softness, previously introduced, are discussed. Hardness of the homologous series of alcohols, aldehydes and acid derivatives of saturated hydrocarbons is calculated; it decreases monotonically with the chain length. An analytical expression relating softness with the experimental molecular polarizability is found.

Key-words: Molecular hardness; Homologous series; Hardness and polarizability.

### RESUME

On discute les hypothèses impliquées dans une définition de dureté/mollesse introduite auparavant dans le cadre des orbitales moléculaires (OM). On calcule la dureté des séries homologues des alcools, aldéhydes et acides dérivés d'hydrocarbures saturés; la dureté décroît de façon monotone avec la taille de la molécule. On établit une expression analytique qui relie la mollesse à la polarisabilité moléculaire expérimentale.

## INTRODUCTION

La compréhension des concepts associés de dureté et mollesse a beaucoup progressé depuis les premiers travaux, plutôt spéculatifs [1-3], jusqu'à nos jours, où l'on a proposé différentes échelles quantitatives [4-9]. Les études ont été faites sous différents points de vue, considérant en particulier la théorie des orbitales moléculaires (OM) [10-13] et la théorie de la fonctionnelle densité, qui a ouvert une perspective nouvelle pour le problème [14]. N'oublions pas que le premier travail quantitatif est celui de Parr et Pearson [15] et que Pearson a essayé de lier les deux aspects [16]. Un autre point de vue aussi est celui qui propose une théorie semi-empirique de la fonctionnelle densité [17].

Pour essayer une autre échelle OM, nous avons introduit d'abord une mesure de la mollesse d'un atome dans une molécule provenant de la charge propre de l'atome [18]; notre définition n'a aucune relation avec l'approximation des différences finies [14, p.96]. Nous avons étendu la définition aux groupements fonctionnels [18]. Dans un autre article, nous avons défini théoriquement la dureté moléculaire, à partir de la dépendance de l'énergie électronique des nombres d'occupation des OM. La dureté est donnée par l'interaction des électrons dans les orbitales de frontière pour  $N$  (nombre d'électrons du système) pair et se réduit à la formule usuelle  $(I - A)/2$  ( $I$ , énergie d'ionisation;  $A$ , affinité électronique) pour  $N$  impair [19]. Les applications de la définition à des séries distinctes de molécules ont été encourageantes.

Nous examinons ici quelques traits de notre formule. Nous l'appliquons à certaines séries homologues, en obtenant un rapport entre la dureté et leur acidité ou basicité. Nous trouvons une expression analytique pour la polarisabilité moléculaire expérimentale en fonction de la dureté.

#### LA DURETE DANS LE CADRE DE LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES

Dans un travail de 1977 [20], nous avons imaginé de trancher les électrons en morceaux pour traiter en suite les fragments d'une façon similaire à celle de la "méthode du demi-électron" [21]. Même si à cette époque il y avait objection à considérer le nombre d'électrons comme une variable continue, cette façon de procéder est maintenant acceptée, grâce surtout au grand progrès de la théorie de la fonctionnelle densité [14].

L'approximation de Hartree-Fock (HF) a été formulée pour des nombres d'occupation  $n_i$  des  $i$ -èmes orbitales moléculaires à des valeurs entières. Pour un système à couches complètes, la méthode "hyper-HF" (HHF) [22] revient à permettre que les  $n_i$  soient traités comme des variables continues. Même si la méthode HHF se réduit à celle HF pour un problème à couches complètes, les deux diffèrent dans le cas des couches incomplètes [4]. Nous nous bornerons aux couches complètes, c'est-à-dire que nous pouvons écrire les équations de Roothaan pour l'énergie  $E$  d'un système à  $N$  électrons [23] mettant en évidence les  $n_i$ , en les considérant des variables conti-

nues [20]:

$$E = \sum_i n_i H_{ii} + (1/4) \sum_{i,j} n_i n_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \left( \sum_i n_i = N \right) \quad (1)$$

$H_{ii}$  est l'énergie du coeur pour un électron occupant l' $i$ -ème OM;  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement l'interaction coulombienne et celle d'échange des électrons dans les OM  $i$  et  $j$ .

L'identité entre la première dérivée de  $E(N)$ , c'est-à-dire le potentiel chimique  $\mu$  et l'opposé de l'électronégativité de Mulliken  $\chi$ , est à présent bien établie [14, chap.5]. On définit ainsi un lien entre la théorie de la fonctionnelle densité et la théorie courante de l'électronégativité [24,25].

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s} = -\chi \quad (2)$$

$N_s$  étant le potentiel nucléaire externe.

De même, la seconde dérivée est associée à la dureté  $\eta$  du système [14, chap.5]

$$\eta = 1/2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{N_s} = 1/2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)'_{N_s} \quad (3)$$

Le facteur (1/2) dans la formule (3) apparaît désormais dans la plupart des publications. Quoique dans nos travaux antérieurs nous ne l'avions pas introduit, nous le faisons ici pour que nos valeurs soient conformes à l'usage courant.

La variation de  $N$  dans l'équation (3) est usuellement celle du processus  $S^+ \rightarrow S^0 \rightarrow S^-$  ou vice-versa. Comme notre système neutre  $S^0$  a  $N$  pair (couches complètes doublement occupées), les orbitales qui changent leur nombre d'occupation ne sont que le plus haut ni-

veau d'énergie occupé ("highest occupied molecular orbital", HOMO) et le plus bas libre ("lowest unoccupied molecular orbital", LUMO) dans la Figure 1a. Les équations (1) et (3) conduisent donc à [19, 20]

$$\eta = 1/2 (\partial^2 E / \partial n_i \partial n_j) = 1/4 (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4)$$

Dans le cas où  $N$  est impair (Fig.1b) le problème d'éviter de compter deux fois l'interaction entre les électrons ne se pose pas, car seul  $n_i$  varie. Si dans la formule (4) on fait  $i=j$  on aura donc

$$\eta = 1/2 (\partial^2 E / \partial n_i^2) = J_{ii}/2 \quad (5)$$

A la page 97 de la réf.[14] on lit: "Assume  $S^-$  is a closed-shell, even-number-of-electrons system,...". La dureté théorique au coeur congelé ("frozen core") serait alors obtenue par la formule (5). A son tour, l'expression semi-empirique pour  $J_{ii}$  conduit dans le cas de la Figure 1b, à

$$\eta = (I - A)/2 \quad (6)$$

Donc, l'approximation bien connue de Pariser pour l'intégrale coulombienne monocentrique [26,27] donne la dureté, nous insistons, pour le cas 1b.

La mollesse  $S$  est définie comme l'inverse de la dureté [14, chap. 5]

$$S = 1/\eta = \kappa \quad (7)$$

La mollesse avait été introduite par Huheey avec un autre nom, "capacité de charge"  $\kappa$ , c'est-à-dire la capacité d'un atome de recevoir ou donner de la charge électronique; l'idée présente aussi des

différentes nuances et enrichit la discussion [9,28-31].

Les dérivées de l'équation (1), telles que nous les avons effectuées pour arriver à la formule (4), impliquent quelques hypothèses. Par exemple, nous travaillons dans le cadre de l'approximation au coeur congelé. Nous avons vu dans la réf. 20 qu'elle est fiable pour les termes entraînant l'interaction électronique. En vérité, nous savons bien que le retrait d'un électron d'une OM perturbe nettement les orbitales restantes et que  $E$  dépend de tous les  $n_i$  d'une façon assez complexe. Dans la réf. 32 on voit que les effets de la relaxation sont très importants pour les orbitales internes et bien plus petits pour les orbitales de valence. La couche des orbitales externes est celle qui détermine la plupart des propriétés atomiques [33].

La formule (1) est équivalente à l'hypothèse d'une dépendance quadratique pour  $E(N)$ . Dans le cas de la théorie de la fonctionnelle densité on a déjà étudié des dérivées supérieures au deuxième ordre [34]. Les deuxièmes et troisièmes affinités électroniques des atomes ont aussi fait l'objet d'une étude [35] pour lequel, évidemment, l'équation quadratique ne suffit pas. Pearson a travaillé sur la variation de l'énergie cinétique lorsque les  $n_i$  varient [36].

Cependant, le succès de l'équation (6) laquelle, comme nous avons vu, est un cas particulier de notre formule (4), donne plus de poids à notre proposition. Rappelons aussi que dans la formulation originale de Parr et Pearson [15] où, pour la première fois, on donnait une échelle quantitative pour le concept de dureté, jusque là pure-

ment qualitatif, il y a une dissymétrie un peu troublante entre le traitement des bases et celui des acides. Pour les anions,  $(I-A)/2$  n'est plus une approximation utile à  $\eta$  [37]. Quoi qu'il en soit, dans les applications les plus employées [15,38] il est sous-entendu que les grandeurs empiriques  $I$  et  $A$  de quelque façon tiennent compte les effets négligés.

Très récemment, Julg [39] a introduit une nouvelle suggestive définition de la dureté chimique, tout en restant dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires. Il remarque justement que les arcs de la courbe  $E(N)$  diffèrent selon que le système perd ou gagne des électrons. Si  $a$  est le HOMO, pour la perte d'électrons le processus est  $a^2 \rightarrow a \rightarrow 0$ ; tandis que pour le gain d'électrons,  $b$  étant le LUMO, il serait  $a^2 \rightarrow a^2b \rightarrow b^2$ . A notre avis, la différence entre la définition de Julg et la nôtre provient du fait que le processus qui nous intéresse (Fig. 1a) est  $a \rightarrow a^2 \rightarrow a^2b$ .

Etant donné les nombreuses méthodes connues pour calculer la dureté/mollesse dans le cadre des OM, quelle serait la plus appropriée? Une méthode *ab initio* ne semble pas la plus indiquée, sa nature ne s'accordant pas avec celle pour laquelle l'équation (6) a été formulée. Revenons à la page 97 de la réf. 14: "...there result the semiempirical theories that have been useful from 1953 to the present day. In quantum chemistry, these are the theories of so-called PPP, CNDO, INDO, MINDO type...What do these theories do that the earlier semiempirical did not do? They not only get electronegativities of atoms right, which the Hückel theory does through its

choice of the so-called  $\alpha$  parameters, but they also get hardnesses of atoms right, which the Hückel theory sets equal to zero and the purely theoretical valence-only theories overestimate".

La méthode CNDO/2 est particulièrement appropriée à nos propos, comme nos résultats indiquent [19,40]. Il y a bien entendu une forte raison pour ce succès: la paramétrisation CNDO/2 utilise autant  $I$  que  $A$  [41]. Bien que certains des auteurs de la méthode se soient orientés vers les méthodes *ab initio* gaussiennes, la méthode CNDO/2 mérite encore quelque crédibilité.

La paramétrisation des méthodes d'OM semi-empiriques a fait l'objet d'un travail récent [42]. Il est intéressant de noter aussi le lien permettant obtenir les paramètres de la méthode IEH ("iterative extended Hückel") en partant de la théorie de la fonctionnelle densité [43].

#### DURETE DE QUELQUES SERIES HOMOLOGUES

Nous employons ici l'équation (4) pour différents exemples de dérivés d'hydrocarbures saturés. Les géométries employées sont "standard" [44] et les résultats, comme nous venons de dire, proviennent du programme CNDO/2 [41,45].

La Figure 2 montre l'allure de la dureté pour trois séries homologues: les alcools, aldéhydes et acides. La taille des chaînes arrivant à 10 carbones est suffisante pour tirer quelques conclusions et même extrapoler au delà de cette limite.

Dans une série, la dureté est autant plus petite que  $n$ , le nombre d'atomes de carbone, augmente. La méthode des moindres carrés nous conduit aux équations suivantes:

$$\eta(\text{alcools}) = -0,253 n + 5,06$$

$$\eta(\text{aldéhydes}) = -0,418 n + 7,34$$

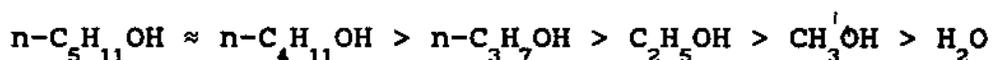
$$\eta(\text{acides}) = -0,463 n + 7,04$$

Une extrapolation un peu audacieuse donnerait  $\eta$  nulle pour  $n=20$  dans le cas des alcools,  $n=17$  pour les aldéhydes et  $n=15$  pour les acides. C'est-à-dire que parmi les acides gras les plus usuels, le palmitique ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) et le stéarique ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) (dont les glycérides forment la partie principale de plusieurs graisses et huiles), auraient une dureté nulle. Disons plutôt que ces acides sont très mous. De même, pour l'acide octanoïque, dont le beurre et la noix de coco contiennent des petites quantités [46], on a  $\eta = 3,30$ ; l'acide dodecanoïque (50% dans la noix de coco) a une dureté d'environ 1,5; etc. Julg [39] trouve une loi exponentielle décroissante en fonction de  $n$  pour les hydrocarbures linéaires.

Dans plusieurs travaux sur la dureté ou la capacité de charge, il faut rester prudent à l'égard des propriétés chimiques des substances étudiées: par exemple, les expressions "dure" ou "molle" devraient être distinctes de "forte" ou "faible" quand on parle des acides ou des bases [10,47]. Toutefois, l'acidité ou la basicité de quelques séries homologues s'expliquent souvent à l'aide de la dureté [9]. On sait que la force d'un acide, bien que reliée à la capacité de charge (mollesse), dépend étroitement aussi de la charge

ou du moment dipolaire de l'acide et de l'orbitale inoccupée acceptant les électrons [48].

Les effets de solvatation surpassent fréquemment les effets électroniques intrinsèques à la substance [47], la liaison hydrogène étant le facteur prédominant. L'ordre de l'acidité des alcools en solution est opposé à celui de la phase gazeuse; la basicité des méthylamines est aussi altérée en solution [49]. Les études théoriques se référant aux calculs des molécules isolées [50], seules les données expérimentales en phase gazeuse nous intéressent. Brauman et Blair [49,51] ont déterminé l'acidité relative pour une série d'alcools aliphatiques, par la spectroscopie ICR ("ion cyclotron resonance"). La séquence obtenue est la suivante:



L'eau ayant pour nous  $\eta = 8,73$  eV, on vérifie que l'acidité expérimentale est bien d'accord avec nos duretés, tout au moins jusqu'à  $n = 5$ . Autrement dit, la capacité de transfert d'un proton à l'intérieur d'une série homologue est une fonction décroissante de  $n$ ; une chaîne plus longue est plus polarisable, donc plus molle.

Un autre groupe a mesuré l'acidité intrinsèque de quelques acides en phase gazeuse [52]. L'acidité croît suivant l'ordre: acide acétique, propionique et butyrique; cet ordre est donc aussi en bon accord avec notre mollesse, sauf pour l'acide formique, lequel expérimentalement vient après l'acide butyrique [52].

Finalement, la basicité des méthylamines en phase gazeuse donne la séquence [50]



les duretés respectives sont

8,10; 6,18; 5,32; 4,60

aussi en accord avec l'expérience.

En résumant, la capacité de charge (mollesse,  $1/\eta$ ) des groupes alkyls, croissante avec leur taille, entraîne une amélioration de leur pouvoir accepteur d'électrons [9]; c'est le cas pour les alcools et les acides. De même, ils deviennent aussi de meilleurs donateurs d'électrons s'ils s'attachent à des groupes avides d'électrons, comme nous nous venons de voir pour les amines. C'est donc la capacité de charge, plus que l'électronégativité qui caractérise chaque groupe alkyl [30]. Pour les amines, on a aussi proposé d'utiliser les fonctions de Fukui [53].

Le cas des aldéhydes est différent, car ce sont des substances neutres, ni acides ni basiques. Lorsque les alcools et les acides s'ionisent, le nombre de leurs électrons reste constant, tandis que le nombre d'électrons dans les aldéhydes croît par suite de l'oxydation.

#### SYSTEMES A INTERET BIOLOGIQUE ET A LIAISONS HYDROGENE

La relation entre la dureté et les propriétés chimiques de systèmes à intérêt biologique semble avoir reçu, pour le moment, très peu d'attention. Nous avons calculé la dureté des amino-acides [40], en obtenant une valeur autour de 2 eV (corrigée du facteur  $1/2$

comme nous avons mentionné) pour la plupart. Le Tableau 1 montre les valeurs de  $\eta$  pour les bases qui contiennent les acides nucléiques; elles sont un peu plus molles que les bases (purine et pyrimidine) dont elles dérivent. Quoi qu'il en soit, nous pouvons dire que les bases des acides nucléiques sont à peu près deux fois plus dures que les amino-acides et deux fois plus molles que l'eau.

Nous avons travaillé sur la liaison hydrogène, du point de vue des indices de liaison [55-57] et parfois nous avons relié nos indices avec les énergies d'interaction expérimentales [58,59]. Voyons maintenant l'effet de la liaison H sur la dureté: premièrement en considérant une molécule isolée, puis un dimère qui comporte une liaison H et finalement un dimère cyclique comportant deux liaisons H "coopératives" [60] (voir Fig.3). Les géométries des dimères cycliques de la formamide, de l'acide formique et de l'acide orthoborique sont tirées de la réf. 61 et pour le pyrazole et la 2-pyridone on suppose les géométries "standard" de la réf. 44. L'acide orthoborique est le seul exemple inorganique du Tableau 2.

Le dimère cyclique est systématiquement plus mou que la molécule isolée,  $\eta$  du dimère variant de 50% jusqu'à 70% de la dureté du monomère. D'autre part, les deux premiers exemples du Tableau 2 suggèrent un effet "coopératif", la dureté pour le dimère à deux liaisons H étant plus du double de celle du dimère à une seule liaison H. Expérimentalement, il existe une évidence indiquant que les liaisons H "coopératives" sont généralement plus fortes que les liaisons H isolées; ceci, naturellement, si les atomes donneur et accepteur sont les mêmes [60].

## MOLLESSE ET POLARISABILITES

Depuis l'introduction des idées de dureté/mollesse, appliquées aux acides et aux bases [1,2,15] on a convenu que, suivant l'intuition chimique, un système mou (atome, molécule, etc.) est plus polarisable qu'un autre moins mou [30,31]. Dans un travail récent sur l'électronégativité [62], on s'étonne que la polarisabilité (plus précisément la polarisabilité dipolaire statique) soit une grandeur si peu appréciée et si peu utilisée par les chimistes; ceci, bien que l'on puisse la mesurer expérimentalement et la calculer théoriquement. Nagle relie donc l'électronégativité chimique à la polarisabilité expérimentale de l'atome en question; il se réfère à l'électronégativité de Pauling, laquelle tient compte des effets moyens de la dureté [62,63].

Supposons que la mollesse soit une fonction monotone de la polarisabilité; cherchons donc une expression reliant notre définition aux données expérimentales [64]. Pour un atome, dont la symétrie est sphérique, la polarisabilité est scalaire. Pour les molécules du Tableau 3, en général loin d'être sphériques, on prend la polarisabilité moyenne, c'est à dire un invariant issu du tenseur  $\alpha$ . Nous avons rassemblé dans le tableau les valeurs de nos duretés et celles de Pearson. Les Figures 4 et 5 montrent la corrélation entre  $\ln \eta$  et  $\ln \alpha$ . Tandis que notre coefficient de corrélation est -0.92, celui pour les données de Pearson n'est que -0,69. Nous sommes amenés à écrire l'équation suivante

$$\alpha^{0,303} = 67,56 (1/\eta) \quad (8)$$

Il est un peu bizarre que les unités de cette formule pour  $\alpha$  soient u.a. et pour  $\eta$  soient eV. Toutefois, les écrire en utilisant des unités plus cohérentes conduit à des valeurs bien plus fâcheuses pour les constantes 0,303 et 67,56. Nous avons donc choisi de les laisser telles quelles.

Quoique la littérature mentionne toujours comme une des caractéristiques principales d'un système mou le trait d'être polarisable, c'est peut-être la première fois qu'on propose une relation numérique entre la polarisabilité moyenne  $\alpha$  et la mollesse ( $1/\eta$ ) d'un ensemble de molécules. Cet échantillon étant assez varié, nous pourrions en déduire que l'équation (8) est valable tout au moins pour des molécules contenant des atomes de la première période. Il serait intéressant de vérifier si des molécules contenant d'autres atomes obéissent à la même équation ou à une semblable.

## CONCLUSIONS

Les duretés de séries homologues, alcools, aldéhydes et acides dérivés d'hydrocarbures saturés dont les chaînes comportent jusqu'à  $n = 10$  carbones sont d'autant plus petites que  $n$  croît.

Les acidités des alcools et acides ainsi que la basicité des méthylamines, en phase gazeuse, s'accordent bien avec les duretés respectives.

Les dimères cycliques, formés par les liaisons hydrogène entre

leurs monomères, sont systématiquement plus mous que les molécules simples.

On établit une expression analytique reliant les polarisabilités moléculaires expérimentales aux mollesses fournies par notre définition.

Les auteurs remercient vivement MM. José Maria Pires et Jorge Herrera Robert pour l'aide dans la réalisation des calculs.

## LEGENDES DES FIGURES

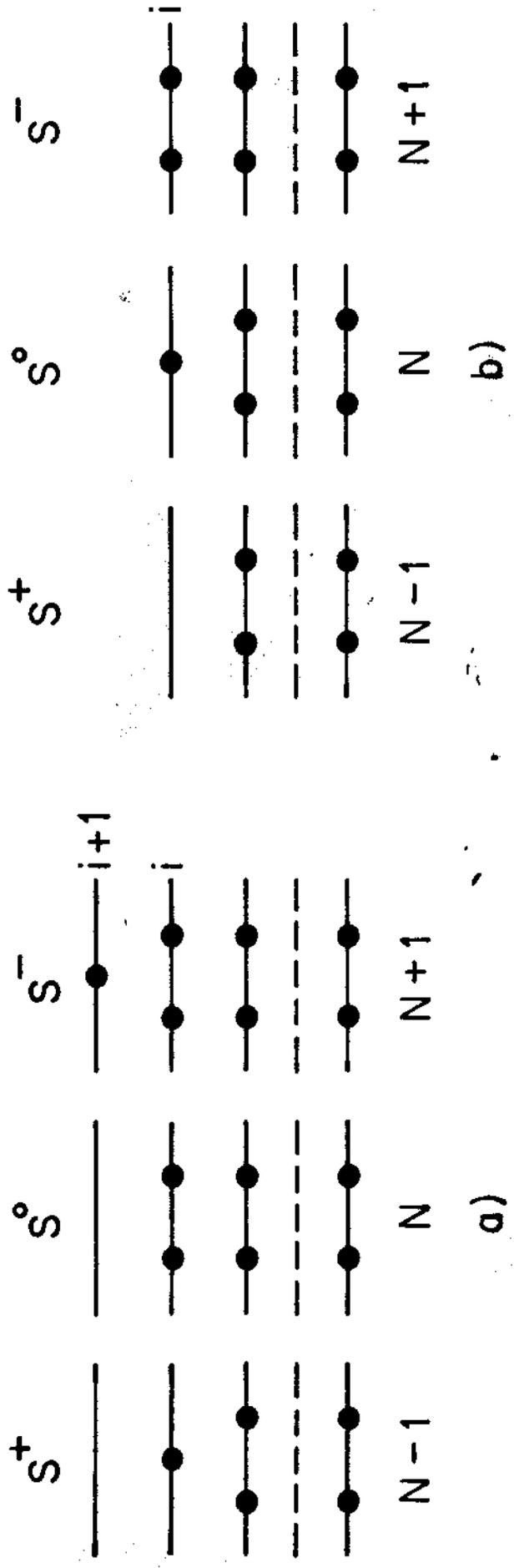
Fig. 1. Ionisation du système  $S^0$  à  $N$  électrons. (a)  $N$  paire,  $i = N/2$ ; (b)  $N$  impaire.

Fig. 2. Dureté  $\eta$  pour les séries homologues des alcools ( $\times$ ), aldéhydes ( $\square$ ) et acides ( $\bullet$ ) dérivés d'hydrocarbures saturés dont la chaîne comporte  $n$  carbones.

Fig. 3. Dimères à liaison hydrogène de quelques molécules: 1. acide formique: dimère à une liaison H; 2. acide formique: dimère cyclique; 3. formamide: dimère à une liaison H; 4. formamide: dimère cyclique; 5. dimère cyclique de la 2-pyridone; 6. dimère cyclique du pyrazole; 7. dimère cyclique de l'acide orthoborique.

Fig. 4. Dureté  $\eta$  en fonction de la polarisabilité  $\alpha$ , représentées par leurs logarithmes; voir nos résultats dans le tableau 3.

Fig. 5. Dureté  $\eta$  en fonction de la polarisabilité  $\alpha$ , représentées par leurs logarithmes, pour les données de la réf. 13 rapportées dans le tableau 3.



b)

FIG. 1

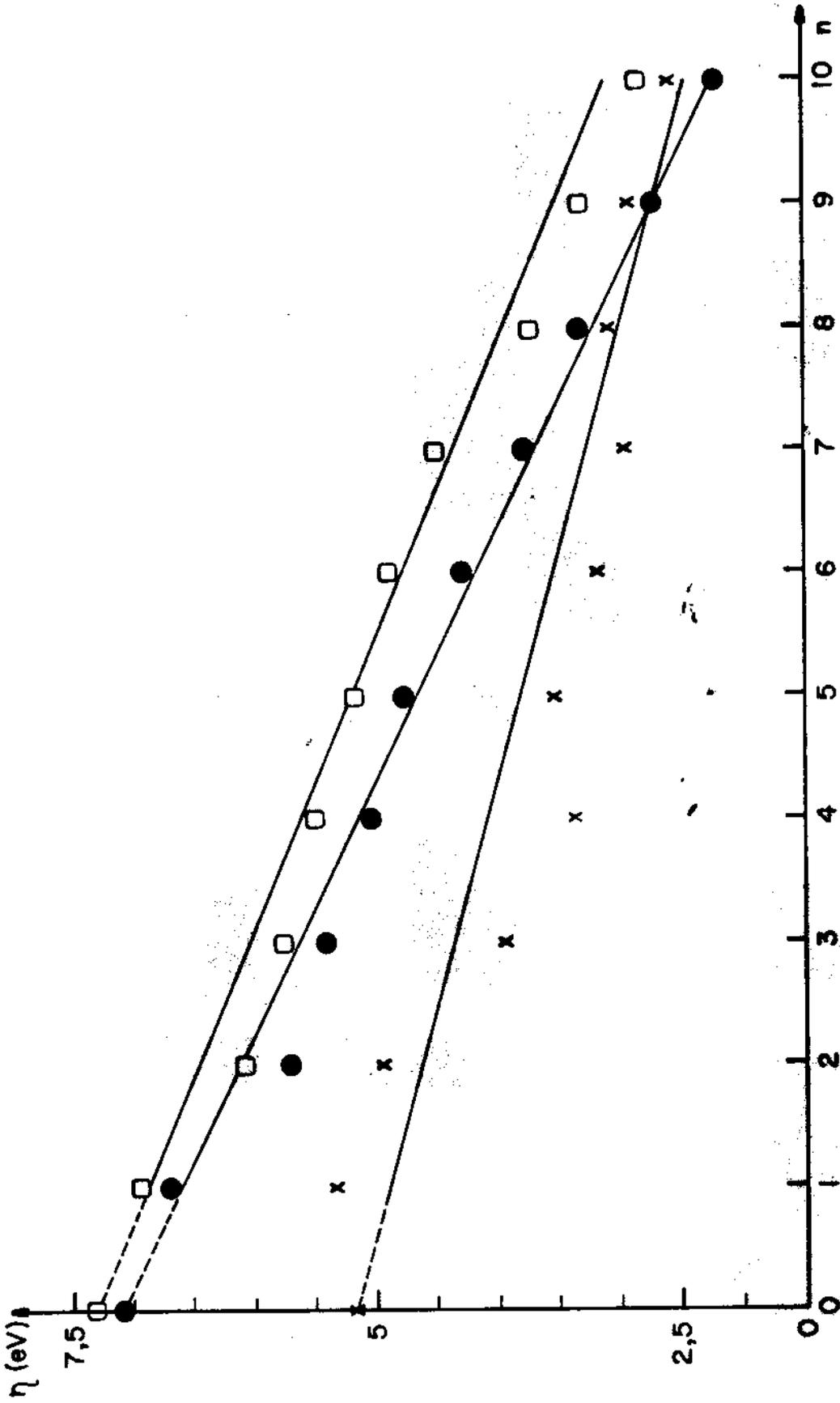


FIG. 2

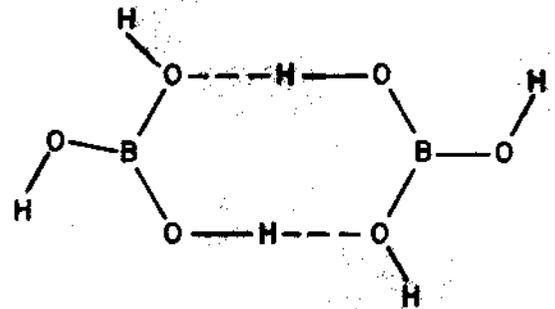
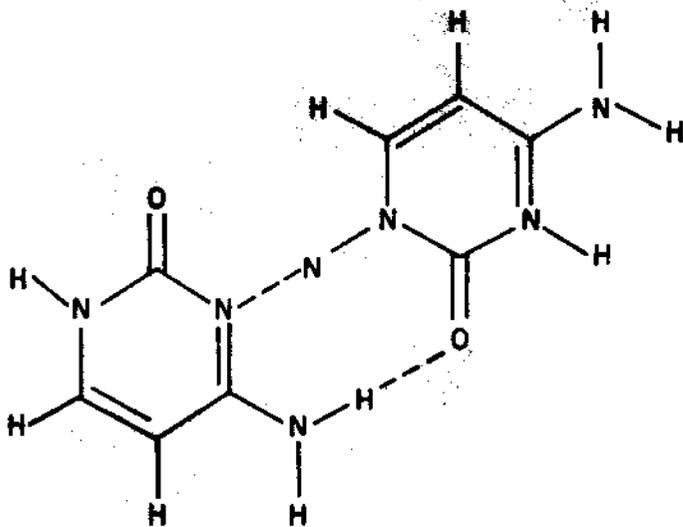
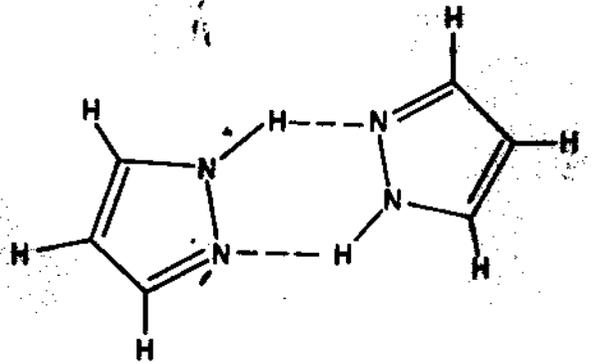
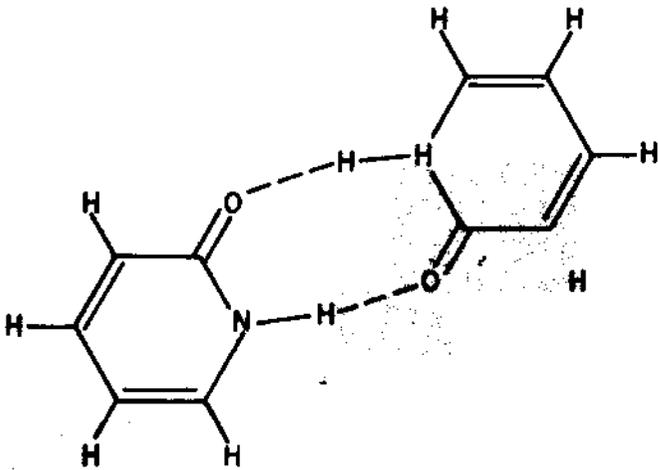
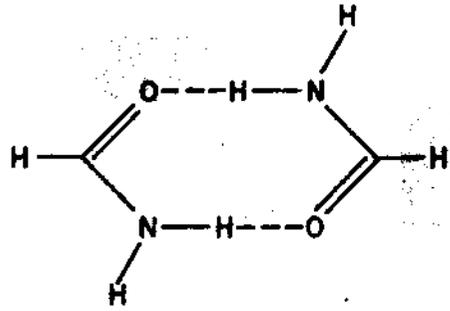
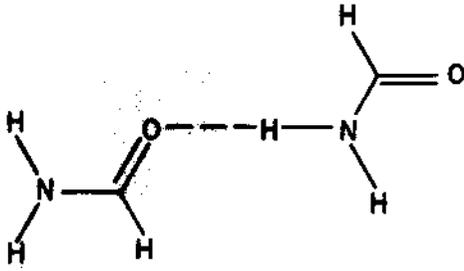
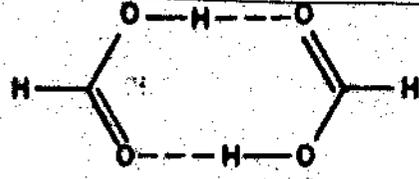
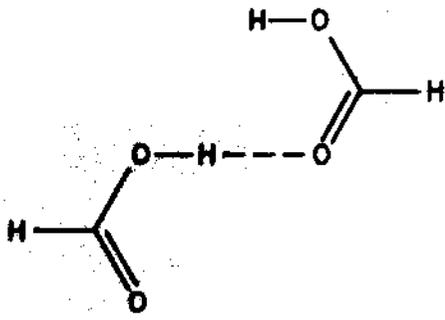


FIG. 3

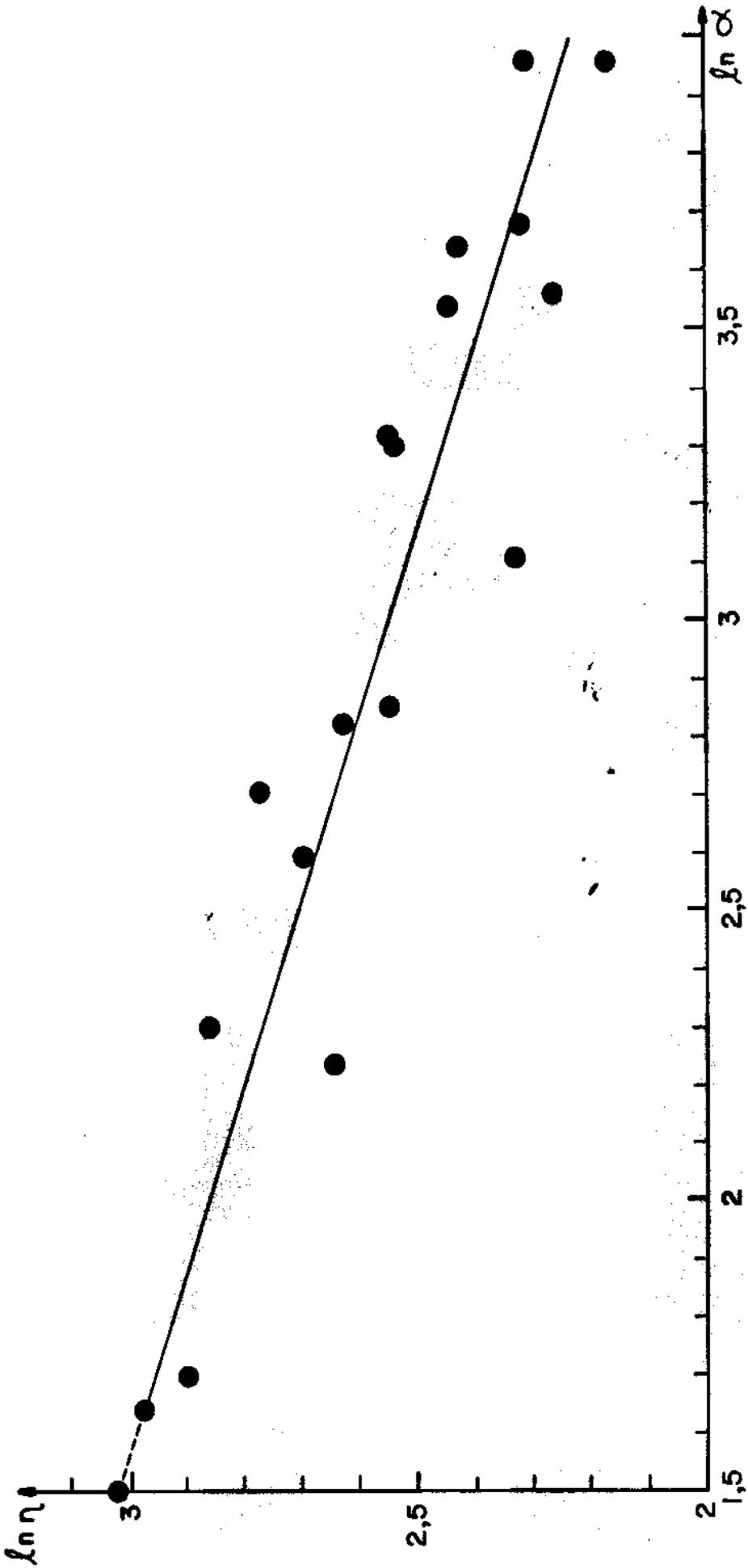


FIG. 4

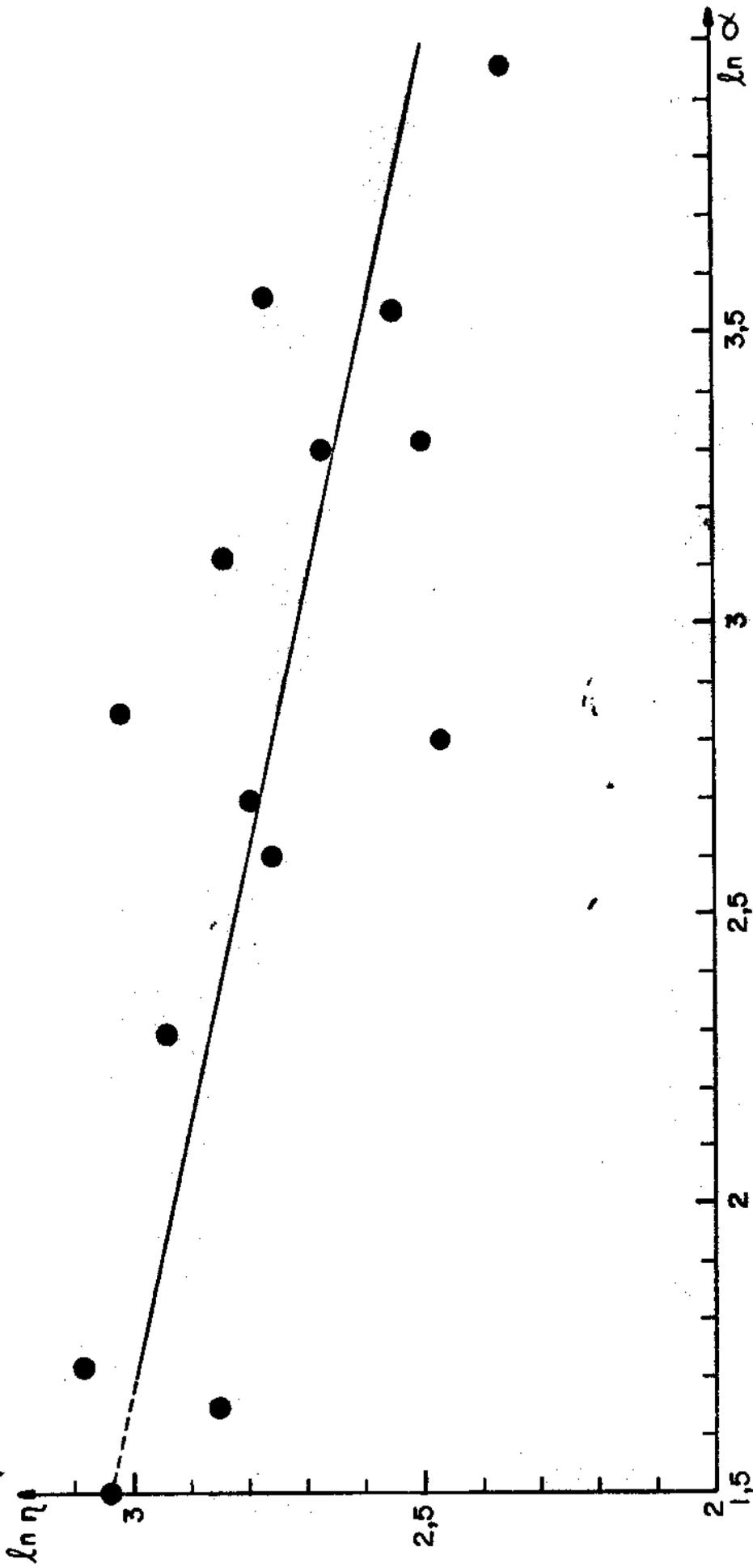


FIG. 5

TABLEAU 1

Dureté  $\eta$  (eV) des bases pyrimidiniques et puriques que l'on trouve dans les acides nucléiques (géométrie de la réf. 54)

Bases pyrimidiniques	$\eta$	Bases puriques	$\eta$
pyrimidine	4,57	purine	3,94
uracile	4,39	adénine	3,79
thymine	4,25	guanine	3,52
cytosine	3,62		

TABLEAU 2

Dureté  $\eta$  (eV) de quelques molécules isolées et de leurs dimères à une ou deux liaisons H; ces derniers ont les structures cycliques de la Figure 3

Molécule	$\eta$
Acide formique	6,69
Dimère à une liaison H	1,78
Dimère cyclique	3,95
Formamide	6,48
Dimère à une liaison H	1,60
Dimère cyclique	3,85
2-pyridone	3,97
Dimère cyclique	1,90
Pyrazole	5,42
Dimère cyclique	1,65
Cytosine	3,62
Dimère cyclique	2,61
Acide orthoborique	5,20
Dimère cyclique	2,70

TABLEAU 3

Polarisabilité  $\alpha$  (u.a.) [62] et dureté  $\eta$  en eV : a) obtenue par l'équation (4); b) de Pearson [13].

Molécule	$\alpha$	$\eta^{(a)}$	$\eta^{(b)}$
H <sub>2</sub>	5,179	9,86	8,7
CO	13,3	7,42	7,9
HF	5,57	9,32	11,0
H <sub>2</sub> O	9,93	8,73	9,5
CH <sub>4</sub>	17,28	6,39	10,3
NH <sub>3</sub>	14,82	8,10	8,15
H <sub>2</sub> CO	16,74	6,95	5,9
CH <sub>3</sub> OH	22,40	5,22	8,55
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	27,061	6,36	7,2
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	35,361	4,79	8,0
CH <sub>3</sub> COOH	34,416	5,82	6,4
formamide	27,53	6,46	6,1
acétamide	38,3	5,69	
N-méthylacétamide	52,8	4,38	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,448	7,08	
N-méthylformamide	39,9	5,18	
N,N-diméthylformamide	52,7	5,05	5,8

## REFERENCES

- 1 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533.
- 2 R.G. Pearson, Science, 151 (1966) 173.
- 3 R.G. Pearson et J. Songstad, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 1827.
- 4 J.L. Gázquez et E. Ortiz, J. Chem. Phys., 81 (1984) 2741.
- 5 J. Todd et M.A. Whitehead, J. Mol. Struct. (Theochem), 202 (1989) 99.
- 6 L. Komorowski et J. Lipinski, Chem. Phys., 157 (1991) 45 et les références mentionnées ici.
- 7 R.F. Nalewajski, Int. J. Quantum Chem., 42 (1992) 243 et les références mentionnées ici.
- 8 R.F. Nalewajski, Int. J. Quantum Chem., 44 (1992) 67.
- 9 P. Politzer, J.E. Huheey, J.S. Murray et M. Grodzicki, J. Mol. Struct. (Theochem), 259 (1992) 99.
- 10 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 6801.
- 11 R.G. Pearson, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 83 (1986) 8440.
- 12 R.G. Pearson, Inorg. Chem., 27 (1988) 734.
- 13 R.G. Pearson, J. Org. Chem., 54 (1989) 1423.
- 14 R.G. Parr et W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, N. York, 1989.
- 15 R.G. Parr et R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7512.
- 16 R.G. Pearson, J. Mol. Struct. (Theochem), 255 (1992) 261.
- 17 S.K. Ghosh et R.G. Parr, Theor. Chim. Acta, 72 (1987) 379.
- 18 M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi, J.M. Pires et P. Pitanga, J. Mol. Struct. (Theochem) 180 (1988) 223.

- 19 M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi et J.M. Pires, Chem. Phys. Lett. 152 (1988) 222.
- 20 M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi et R. Ferreira, Chem. Phys. Lett., 52 (1977) 80.
- 21 M.J.S. Dewar, J.A. Harshmall et C.G. Venier, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1953.
- 22 J.C. Slater, J.B. Mann, T.M. Wilson et J.H. Wood, Phys. Rev., 184 (1969) 672.
- 23 C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 68.
- 24 R.P. Iczkowski et J.L. Margrave, J. Am. Chem. Soc., 83(1961)3547.
- 25 M.A. Whitehead et H.H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 148.
- 26 R. Pariser, J. Chem. Phys., 21 (1953) 568.
- 27 R. Pariser et R.G. Parr, J. Chem. Phys., 21 (1953) 466, 767.
- 28 J.E. Huheey, J. Phys. Chem., 69 (1965) 3284.
- 29 J.E. Huheey et J.C. Watts, Inorg. Chem., 10 (1971) 1553.
- 30 J.E. Huheey, J. Org. Chem., 36 (1971) 204.
- 31 P. Politzer, J. Chem. Phys. 86 (1987) 1072.
- 32 J.C. Slater, "The Self-Consistent Field for Molecules and Solids" Vol.4, McGraw-Hill, N. York, 1974, sec. 2-4.
- 33 P. Politzer, J.S. Murray et M.E. Grice, dans K.D. Sen (Ed.), "Chemical Hardness", Springer-Verlag, sous presse.
- 34 P. Fuentealba et R.G. Parr, J. Chem. Phys., 94 (1991) 559.
- 35 R.G. Pearson, Inorg. Chem., 30 (1991) 2856.
- 36 R.G. Pearson, J. Mol. Struct. (Theochem), 255 (1992) 261.
- 37 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988)7684.

- 38 W. Yang, C. Lee et S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5412.
- 39 A. Julg, *J. Mol. Structure (Theochem)*, 280 (1993) 129.
- 40 J.M. Pires, M.S. de Giambiagi et M. Giambiagi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 228 (1991) 305.
- 41 J.A. Pople et D.L. Beveridge, "Approximate MO Theory", McGraw-Hill, N. York, 1970, pp.76-77.
- 42 K. Jug et M. Krack, *Int. J. Quantum Chem.*, 44 (1992) 517.
- 43 A. Vela et J.L. Gázquez, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5688.
- 44 J.A. Pople et M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4253.
- 45 K.C. Mundim et J.M. Pires, *QCPE Bull.*, 8 (1988) 121.
- 46 R. Morrison et R. Boyd, "Organic Chemistry", Allyn & Bacon, Boston, 1972, chap. 20.
- 47 J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 3ème éd., Harper International, N. York, 1983, chap. 7.
- 48 R.G. Pearson, *Chem. Br.*, 27 (1991), 444.
- 49 J.I. Brauman et L.K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 6561.
- 50 M.S.B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2333.
- 51 J.I. Brauman et L.K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5986.
- 52 R. Yamdagni et P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4050.
- 53 W. Yang et W.J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5708.
- 54 L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- 55 M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi et W.B. Filho, *Chem. Phys. Lett.*, 78 (1981) 541.

- 56 M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi et D.M.S. Esquivel, Z. Naturforsch., 38c (1983) 621.
- 57 M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi et C.A. Chamarelli, Nvo. Cim., 3D (1984) 522.
- 58 M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi et K.C. Mundim, Struct. Chem., 1 (1990) 423.
- 59 M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi et K.C. Mundim, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 2995.
- 60 S.N. Vinogradov et R.H. Linnell, "Hydrogen Bonding", Van Nostrand, N. York, 1971, p. 161.
- 61 S. Yamabe, K. Kitaura et K. Nishimoto, Theor. Chim. Acta, 47 (1978) 111.
- 62 J.K. Nagle, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 4741.
- 63 L. Komorowski, Chem. Phys. Lett., 134 (1987) 536.
- 64 C. Voisin, A. Cartier et J.-L. Rivail, J. Phys. Chem., 96 (1992) 7966.