

NOTAS DE FÍSICA

VOLUME X

Nº 15

UNE APPROXIMATION POUR DES PARAMÈTRES SEMI-EMPIRIQUES DANS LE
CALCUL LCAO DES MOLÉCULES ORGANIQUES CONJUGUÉES
(APPLICATION À LA PYRIDINE ET AU PYRIDINIUM)

par

Myriam Segre de Giambiagi, Mario Giambiagi et
Ricardo Ferreira

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Av. Wenceslau Braz, 71

RIO DE JANEIRO

1963

UNE APPROXIMATION POUR DES PARAMÈTRES SEMI-EMPIRIQUES DANS LE
CALCUL LCAO DES MOLÉCULES ORGANIQUES CONJUGUÉES *
(APPLICATION À LA PYRIDINE ET AU PYRIDINIUM)

Myriam Segre de Giambiagi*

Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes,
Université de Buenos Aires, Argentine

Mario Giambiagi

Départamento de Física, Facultad de Ingeniería, Paseo Colón 50,
Universidad de Buenos Aires, Argentina

Ricardo Ferreira

Université de Recife, Recife, Brésil

(Reçu le 27 mars, 1963)

SOMMAIRE. On propose une approximation pour les intégrales coulombiques α et d'échange β dans le calcul LCAO-MO des molécules hétérocycliques. On prend l'intégrale coulombique de l'atome r , α_r , comme l'addition du potentiel d'ionisation de r et la moyenne des affinités électroniques des atomes adjacents;

* Travail réalisé avec l'aide du "Conselho Nacional de Pesquisas" et de la "Campanha de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nivel Superior".

pour l'intégrale d'échange entre les atomes r et g on adopte l'addition de leurs affinités électroniques.

On emploie les charges nucléaires effectives de Kohlrausch, et on fait le calcul avec tous les recouvrements.

On modifie légèrement les paramètres de Gordy dans l'équation qui relie les ordres de liaison avec les distances interatomiques. Avec cette équation, et les résultats obtenus pour les ordres de liaison, on fait un calcul itératif jusqu'à atteindre la self-consistance des distances.

On calcule tous les ordres de liaison, même ceux entre les atomes non adjacents, en discutant cette extension.

La répartition des densités électroniques montre une augmentation monotone dans les atomes de carbone ($q_2 < q_3 < q_4$). Les valences libres sont en accord avec des résultats expérimentaux.

On estime le moment dipolaire en tenant compte de la polarisation du squelette σ par la distribution π , et on obtient un bon accord avec le moment gazeux expérimental.

Pour l'ion pyridinium on retrouve une répartition des charges en accord avec les positions de réactivité de la pyridine dans un milieu acide.

* * *

I. INTRODUCTION

Dans les traitements usuels des molécules hétérocycliques par la méthode LCAO-MO, les intégrales de Coulomb des hétéroatomes et les intégrales d'échange entre les atomes X et C sont généralement estimées par moyen d'expressions semi-empiriques du type:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (1)$$

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC} \quad (2)$$

où α_C et β_{CC} sont les intégrales correspondantes d'une molécule-type, en général du benzène. En commençant par la première étude des substances hétérocycliques par Wheland et Pauling¹, il existe dans la littérature beaucoup de traitements sur le sujet² qui donnent des critères différents pour l'élection des constantes h_X et k_{CX} .

Dans ce travail, nous proposons de définir dans une liaison $r-s$ les intégrales coulombiques $\alpha_r = (\varphi_r, H \varphi_r)$ et celles d'échange $\beta_{rs} = (\varphi_r, H \varphi_s)$ en fonction des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques des atomes liés; nous avons suivi le critère d'avoir le moins possible de paramètres à ajuster. L'approximation proposée peut être utilisée non seulement pour le traitement des molécules hétérocycliques mais aussi pour celui des molécules homocycliques. Dans cette première partie du travail nous en montrerons l'application à la molécule de pyridine et au cation pyridinium, en étudiant quelques-unes de leurs propriétés.

Pour préserver la cohérence avec la méthode suivie pour calculer le moment dipolaire σ des molécules, et pour étudier aussi les conséquences de leur usage, on a utilisé dans le calcul des recouvrements les charges nucléaires effectives de Kohlrausch.

II. PARAMÈTRES PROPOSÉS

a) Intégrales Coulombiques et D'Échange

Dans le système d'équations séculaires qui résultant de la méthode LCAO-MO:

$$\sum_{\underline{u}} (H_{\underline{ru}} - \epsilon S_{\underline{ru}}) = 0 \quad \underline{u} = 1, 2, \dots 6 \quad (3)$$

L'intégrale de Coulomb d'un électron i dans une orbitale atomique $\varphi_{\underline{r}}$, $\alpha_{\underline{r}} = (\varphi_{\underline{r}}, H\varphi_{\underline{r}})$ représente l'énergie totale de cet électron dans le champ de toute la molécule. Comme l'hamiltonien entraîne non seulement le champ de l'atome \underline{r} mais aussi celui des autres atomes, $\alpha_{\underline{r}}$ n'est pas identique à l'énergie d'ionisation de l'atome \underline{r} isolé. Ce fait a été signalé par divers auteurs³, quelques uns desquels ont proposé établir une relation entre les différences $\alpha_{\underline{r}} - \alpha_{\underline{u}}$ et les différences des potentiels d'ionisation ou électronegativités respectifs. Le travail de Pritchard et Summer est, sous cet aspect, particulièrement important; ces auteurs supposent que $\alpha_{\underline{r}} = \frac{1}{2} (I_{\underline{r}} + E_{\underline{r}})$, $I_{\underline{r}}$ et $E_{\underline{r}}$ étant respectivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome \underline{r} à l'état de valence convenable.

Nous proposons considérer dans une liaison $\underline{r} - \underline{a}$:

$$\alpha_{\underline{r}} = I_{\underline{r}} + E_{\underline{a}} \quad (4)$$

ou $I_{\underline{r}}$ est l'énergie d'ionisation à l'état de valence convenable et $E_{\underline{s}}$ est l'affinité électronique de l'atome \underline{s} , aussi à l'état de valence correct. $I_{\underline{r}}$ mesure la partie de l'hamiltonien moléculaire correspondante à l'atome \underline{r} et $E_{\underline{s}}$ mesure, en première approximation, la perturbation introduite dans l'hamiltonien par le reste de la molécule ⁴. De la même façon $\alpha_{\underline{s}} = I_{\underline{s}} + E_{\underline{r}}$.

Nous pouvons justifier cette approximation de la manière suivante:

Considérons deux atomes liés, \underline{r} et \underline{s} et soit i l'électron avec la fonction d'onde $\varphi_{\underline{r}}$ et j l'électron avec la fonction d'onde $\varphi_{\underline{s}}$ (Fig. 1).

L'hamiltonien correspondant à l'électron i et référé à la molécule totale sera:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + V_{i\underline{r}} + V_{i\underline{s}} + \langle V_{ij} \rangle \quad (5)$$

ou $-(\hbar^2/2m)\Delta_1 = K_1$ est l'énergie cinétique de l'électron i , $V_{i\underline{r}}$ est l'énergie potentielle de cet électron due au "cœur" de l'atome \underline{r} , $V_{i\underline{s}}$ est l'énergie potentielle de l'électron due au "cœur" de l'atome \underline{s} et $\langle V_{ij} \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie potentielle de i relative à l'électron j centré en \underline{s} . L'addition $(K_1 + V_{i\underline{r}})$ est égale à l'énergie d'ionisation de \underline{r} , $I_{\underline{r}}$. La somme $V_{i\underline{s}} + \langle V_{ij} \rangle$ est égale à une expression du type $Z^* e^2/l$, où $Z^* e$ est la charge nucléaire effective de l'atome \underline{s} et l est la distance interatomique $\underline{r}-\underline{s}$. Par définition,

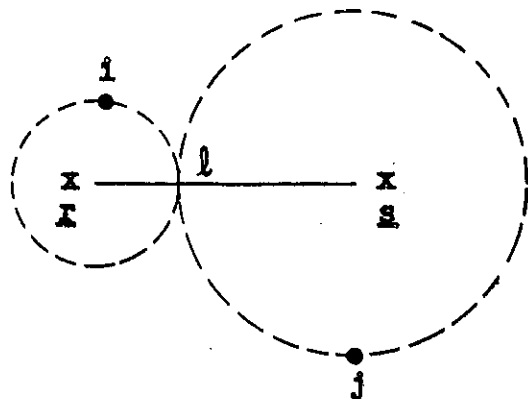


Fig. 1

$2E_s = Z^* e^2/d_s$ où d_s est le rayon atomique de s . Avec l'approximation $l = 2d_s$, nous aurons $V_{is} + \langle V_{ij} \rangle = E_s$. Nous arrivons ainsi à la conclusion que l'hamiltonien total est donné par $I_r + E_s$ et donc α_r est égal à l'énergie d'ionisation de r plus l'affinité électronique de s .

L'approximation que l'on fait de considérer $l = 2d_s$ est raisonnable. Évidemment elle n'est pas rigoureuse même pour une molécule s_2 , puisque les rayons atomiques définis précisément comme $\frac{1}{2} l_{s-s}$ sont des distances convenables mais pas exactement égales aux rayons des atome isolés. Néanmoins, pour des liaisons du type C-C, C-N, les erreurs introduites peuvent être négligées.

Pour les molécules polyatomiques la perturbation de l'hamiltonien doit entraîner non seulement le champ de l'atome voisin de l'atome r mesuré par E_s (dans le cas de deux voisins on aura $\frac{1}{2} (E_s + E_d)$), mais aussi des perturbations moins importantes des autres atomes non voisins, que nous négligerons dans cette étude.

À propos des intégrales d'échange, il est d'usage d'ajuster la constante k_{CN} de la formule (2) de façon à reproduire certaines propriétés mesurées expérimentalement, par exemple le moment dipolaire de la pyridine. Quelques auteurs adoptent la formule très connue de Lennard-Jones⁶ qui déduit, en négligeant les recouvrements: $\beta = \frac{1}{2} (\epsilon_s - \epsilon_d)$ (ϵ_s , énergie de la liaison simple; ϵ_d , énergie de la liaison double). Mais l'accord entre les différentes détermination de ϵ_s et de ϵ_d n'est pas toujours satisfaisant.

β_{rs} représente l'interaction d'un électron avec les deux

atomes \underline{r} et \underline{s} ; nous croyons donc que cette intégrale a une certaine relation avec les termes de perturbation, représentés dans nos α par $E_{\underline{r}}$ et $E_{\underline{s}}$. Nous proposons alors

$$\beta_{\underline{rs}} = m(E_{\underline{r}} + E_{\underline{s}}) \quad (6)$$

où m est une constante de proportionnalité.

Cette approximation peut être plus ou moins arbitraire; mais notre intention a été de travailler avec des grandeurs physiques qui dépendent seulement des atomes liés, et d'introduire le moins possible de paramètres à ajuster. C'est avec ce dernier critère que nous avons posé $m=1$. (Nous avons fait un calcul comparatif avec $m = \frac{1}{2}$, montré dans le tableau 6).

On sait que $\beta_{\underline{rs}}$ n'est pas sensible aux atomes voisins de l'union $\underline{r}-\underline{s}$; que $\beta_{\underline{CN}}$ doit être plus grand que $\beta_{\underline{CC}}$ (3a), et que $\beta_{\underline{rs}}$ doit satisfaire la relation de Mulliken $\beta_{\underline{rs}} = \frac{1}{2} (\beta_{\underline{rr}} + \beta_{\underline{ss}})$. Notre définition de $\beta_{\underline{rs}}$ est en accord avec ces considérations.

Pour les liaisons C-C et C-N nous avons pris les distances basiques 1.39Å (distance C-C dans le benzène) et 1.37Å (distance C-N dans la pyridine). Pour une autre distance quelconque, nous avons supposé $\beta_{\underline{ru}} \propto S_{\underline{ru}}$ pour chaque paire d'atomes \underline{r} et \underline{u} ⁸.

L'élection des paramètres E et I dans les états d'hybridation convenables des atomes dans les molécules à étudier présente quelques difficultés. Pritchard et Skinner ^{3c} ont publié des valeurs pour les énergies d'ionisation et affinités électroniques référées à un électron de l'atome de carbone à l'état (sp^3, V_4) et de l'atome d'azote à l'état (sp^4, V_3). Les valeurs de Pritchard et

Skinner sont très citées dans la littérature et utilisées ici, mais on doit noter que leurs valeurs pour E peuvent avoir une erreur de ± 1 eV. Ces valeurs sont:

$$I_C = 11.42 \text{ eV}; \quad E_C = 0.58 \text{ eV}; \quad I_N = 14.49 \text{ eV}; \quad E_N = 1.58 \text{ eV} \quad (7)$$

Nous les utiliserons dans ce travail, quoique leur emploi implique une approximation: par exemple, l'énergie d'ionisation du carbone, 11.42 eV, correspond à la transition $C(sp^3, V_4) \rightarrow C^+(sp^2, V_3)$. D'autre part, l'énergie d'ionisation d'un électron p d'un atome de carbone à l'état d'hybridisation du benzène correspond à la transition $C(sp^2, p, V_4) \rightarrow C^+(sp^2, V_3)$. Nous négligerons cette différence, comme du reste le font la plupart des auteurs.

b) Charges Nucléaires Effectives

Dans le traitement de la molécule de pyridine et du cation pyridinium, nous considérons, avec la méthode LCAO-MO, tous les recouvrements. Ces intégrales ont été calculées par les formules de Roothaan⁹. Mais les valeurs que nous avons employées pour les charges nucléaires effectives sont celles du "système naturel" de Kohlrausch¹⁰, et pas celles de Slater¹¹. Les raisons qui nous ont conduit à cette élection sont expliquées par la suite.

Les moments dipolaires sont calculés, comme toujours, par addition vectorielle du moment σ et du moment des électrons π . Le moment des liaisons σ est calculé par la méthode d'égalisation des électronégativités¹², et l'un de nous a montré que l'usage des

constantes d'écran de Kohlrausch conduit à des résultats bien meilleurs que celui des constantes de Slater. En outre, le système naturel de charges effectives et constantes d'écran de Kohlrausch reproduit très bien les fréquences des spectres atomiques, la susceptibilité diamagnétique des atomes et des ions, les constantes de van der Waals des gaz rares, etc. Theimer¹³ a donné une interprétation quantique au système empirique de Kohlrausch, et a montré la consistance d'utiliser des orbitales atomiques du type Slater avec les charges de Kohlrausch. Bien que le système de Kohlrausch ne considère pas les interactions électroniques dans la même mesure que celui de Slater, son application dans les calculs du type LCAO-MO, est également valable.

Les valeurs numériques des charges nucléaires effectives du carbone et de l'azote sont, respectivement, 2,03 et 2,28, bien plus petites que celles du système de Slater (3.25 pour le carbone, 3.90 pour l'azote). Ces valeurs correspondent à des fonctions d'onde plus diffuses, et conduisent à des intégrales de recouvrement plus grandes que celles calculées avec les charges de Slater. Le tableau 1 compare quelques valeurs de S_{CC} , S_{CN} et S_{NN} pour les deux systèmes.

On voit que les recouvrements pour atomes adjacents ont une valeur de l'ordre de 0.5 au lieu de 0.25 donnée par les charges de Slater. Les intégrales pour des atomes non voisins sont encore significatives pour les charges de Kohlrausch. C'est précisément pour cela que nous avons traité les molécules hétérocycliques en considérant tous les recouvrements, et pas seulement les adjacents.

III. PYRIDINE

a) Charges et Ordres de Liaison

Selon les considérations qui précèdent, on adopte les valeurs suivantes pour les paramètres basiques de la pyridine (suivant la numérotation de la Fig. 2)

$$\alpha_1 = \alpha_{\text{CNC}} = I_{\text{N}} + E_{\text{C}} = - 15.07 \text{ eV}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{\text{NCC}} = I_{\text{C}} + \frac{1}{2} (E_{\text{N}} + E_{\text{C}}) = - 12.50 \text{ eV}$$

$$\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_{\text{CCC}} = I_{\text{C}} + E_{\text{C}} = - 12.00 \text{ eV} \quad (\circ)$$

$$\beta_{12} = \beta_{\text{CN}} = E_{\text{N}} + E_{\text{C}} = - 2.16 \text{ eV}$$

$$\beta_{23} = \beta_{\text{CC}} = 2E_{\text{C}} = - 1.16 \text{ eV}$$

et les β entre des atomes non adjacents proportionnels à β_{CN} ou β_{CC} . On part des distances suivantes, obtenues par diffraction électronique ¹⁴: C-N = $1.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$, C-C = $1.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$, et tous les angles de 120° . Les charges q_{r} et les ordres de liaison p_{ru} sont calculés selon les formules de Chirgwin et Coulson ¹⁵. Avec ces ordres de liaisons on fait un calcul itératif jusqu'à obtenir une self-consistance dans les distances. Pour relier ces grandeurs on utilise la formule de Gordy ¹⁶

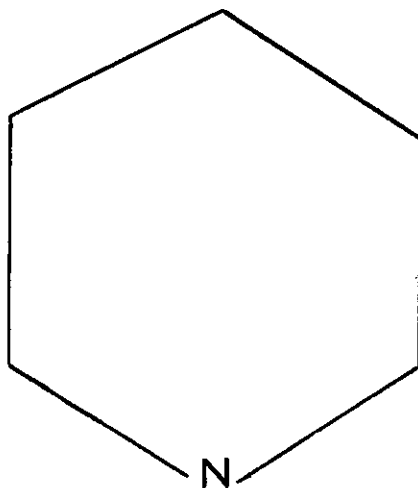


Fig. 2

$$p = (a/l^2) + b \quad (9)$$

où a et b sont des constantes caractéristiques d'une paire atomique, et l est la distance. Pour ajuster les ordres de liaison aux distances 1-2 et 2-3 (que l'on adopte comme basiques), on a modifié légèrement les valeurs de b , en conservant les valeurs de a données par Gordy (Tableau 2).

On arrive à une distance 3-4 de 1.40Å, et aux intégrales de recouvrement et d'échange données par le tableau 3.

Les niveaux occupés sont $\epsilon_1 = -1.875290$, $\epsilon_2 = -1.035403$, $\epsilon_3 = -0.979708$ et le premier excité $\epsilon_4 = -0.425356$ unités atomiques.

Les fonctions d'onde moléculaires correspondantes aux niveaux occupés sont:

$$\psi_1 = -0.8429 \varphi_1 + 0.8605(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.9487(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.9493 \varphi_4$$

$$\psi_2 = -0.8170 (\varphi_2 - \varphi_6) + 0.7864(\varphi_3 - \varphi_5)$$

$$\psi_3 = -0.9505 \varphi_1 + 0.4321(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.4137(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.8739 \varphi_4$$

Les charges, ordres de liaison et valances libres sont donnés dans le tableau 4.

La distribution de charge LCAO-MO avec tous le recouvrements présente une augmentation monotone ($q_2 < q_3 < q_4$) dans les atomes de carbone. Cette répartition est différente de celle que l'on obtient généralement ($q_3 > q_4 > q_2$) et qu'il est d'usage de rapporter aux réactivités électrophilique et nucléophilique. Mais, d'une part, on doit examiner les conditions dans lesquelles on compare avec l'expérience (voir discussion du pyridinium); et d'au

tre part nos résultats pour: moment dipolaire, ordres de liaison, valences libres et pyridinium sont raisonnables. Donc, nous croyons que cette contradiction apparente n'a pas trop d'importance.

À ce propos, on doit rappeler que quelques auteurs obtiennent d'autres distributions. Par exemple Brown et Heffernan ¹⁷, qui font un calcul en considérant l'interaction des configurations, retrouvent $q_2 = 1.013$; $q_3 = 0.987$; $q_4 = 0.973$. Pritchard et Summer ^{3d}, qui travaillent aussi avec tous les S_{ru} , ont $q_2 = 1.015$; $q_3 = 0.967$; $q_4 = 1.014$.

Odiot et Roux ¹⁸, qui considèrent aussi les S_{ru} non adjacents, obtiennent la distribution usuelle; mais ces derniers auteurs modifient les intégrales coulombiques, selon que l'on tient compte ou non des recouvrements, de façon à retrouver le moment dipolaire expérimental.

Les ordres de liaison entre des atomes voisins sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés dans la littérature. A partir d'eux, on prévoit une distance plus grande entre les carbones 3 et 4 qu'entre les carbones 2 et 3, dû à la présence de la structure γ -ionique, en accord avec l'argument invoqué par Bak et collaborateurs ¹⁹.

Il n'est pas coutume de calculer les ordres de liaison pour des atomes non adjacents. Nous avons trouvé intéressant de les inclure dans le tableau 4. D'ailleurs, ils nous sont nécessaires pour arriver à des valeurs plausibles des valences libres en utilisant pour la valence libre maximum la valeur $\sqrt{2}$. En fait, la

valence libre pour le benzène, de 0.414, n'est obtenue que si l'on tient compte de tous les ordres de liaison ($p_{12} = 2/3$; $p_{13} = 0$; $p_{14} = -1/3$) déduits du calcul de Coulson²⁰. La valeur qu'on voit généralement, 0.398, correspond à soustraire $\sqrt{3} - 2 \times 2/3$.

Il est important de noter que la somme de ces ordres de liaison autour d'un atome de benzène est exactement 1. Coulson et Daudel²¹ ont comparé les ordres de liaison obtenus suivant la méthode mésomérique (I) et la méthode des orbitales moléculaires (II) et ont signalé comme inconvénient du système II en face du système I, l'impossibilité de retrouver la constante 1. On voit qu'il suffit de tenir compte des ordres de liaison non adjacents, c'est à dire les "unions formelles"²² (même dans les traitements qui négligent les interactions lointaines) pour rétablir, au moins sous cet aspect, l'équivalence des deux méthodes.

Les indices de valence libre sont en bon accord avec les valeurs de Hey et Williams²³ pour les vitesses de réaction partielles de la pyridine avec des radicaux. En fait, ces auteurs obtiennent 1.91, 0.86, 1.01 pour les positions 2, 3 et 4, en prenant 1 pour le benzène.

b) Moments Dipolaires

i) Généralités et première approximation

Une propriété des molécules que l'on compare directement avec l'expérience est le moment électrique μ . Nous signalerons maintenant quelques observations qu'on peut faire à cette comparaison.

Une première précaution est que l'on doit comparer le moment théorique avec le moment dipolaire gazeux. Comme les déterminations de μ_{gaz} ne sont pas nombreuses, on a comparé souvent avec le moment dipolaire en solution dans quelque solvant non polaire (benzène, dioxane, etc.). On prend, par exemple, comme résultat expérimental de μ pour la pyridine la valeur 2.21D (ou 2.26D) qui est en réalité le moment dipolaire dans une solution benzénique.

En réalité, quand on ne connaît pas μ_{gaz} , il vaut mieux le calculer en portant du moment en solution, par moyen de formules empiriques. En utilisant, par exemple, celle de Buckingham et Le Fèvre ²⁴, on obtient $\mu_{\text{gaz}} = 2.37 \text{ D}$ (2.42 D). Il existe une détermination du moment gazeux de la pyridine due à Buckingham, Le Fèvre et col. ²⁵ qui donne:

$$\mu_{\text{gaz}} = 2.23 \pm 0.02 \text{ D} \quad \text{ou} \quad 2.26 \pm 0.06 \text{ D}$$

selon que l'on prend SO_2 ou benzène comme des vapeurs de référence. Ils obtiennent pour la relation $\mu_{\text{sol}}/\mu_{\text{gaz}}$ des discordances qui vont de 6% jusqu'à 14% avec la formule de correction, tandis que pour la quinoline et l'isoquinoline ils obtiennent un bon accord pour cette relation. Après discussion de ces discordances, ils optent par la valeur 2.23 D; nous l'adopterons, bien qu'il y ait des raisons pour croire qu'il ne soit pas définitif.

Un autre obstacle entraîné par la comparaison entre le moment théorique et le moment expérimental est la difficulté dans le calcul théorique.

En première approximation, le moment dipolaire d'une molécule comme la pyridine doit résulter de l'addition vectorielle du moment des liaisons σ et de celui des électrons délocalisés π . Le moment des liaisons σ est donné, à son tour, par la contribution des moments primaire, atomique et homopolaire. Nous calculons le moment primaire des liaisons CH et CN par la méthode d'égalisation des électronégativités ⁴, selon les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CN}} &= q_{\text{CN}} d_{\text{CN}}; & \mu_{\text{CH}} &= q_{\text{CH}} d_{\text{CH}} \\ q_{\text{CN}} &= \frac{X_{\text{N}}^{\circ} - X_{\text{C}}^{\circ}}{\Delta X_{\text{C}}^{+} + \Delta X_{1\text{N}}^{-} + \Delta X_{2\text{N}}^{-}} & (10) \\ q_{\text{CH}} &= \frac{X_{\text{C}}^{\circ} - X_{\text{H}}^{\circ}}{\Delta X_{\text{C}}^{-} + \Delta X_{\text{H}}^{+}} \end{aligned}$$

où q sont les transférences de charge, d les distances interatomiques, X° les électronégativités des atomes neutres et ΔX les changements d'électronégativité dus à l'addition ou l'arrachement d'un électron dans l'atome correspondant.

Avec la distance d_{CN} donnée, $d_{\text{CH}} = 1.08 \text{ \AA}$ et les électronégativités du H, C (sp^2) et N (sp^2) de Pritchard et Skinner ^{3c} on obtient

$$\mu(\text{C}^{-} - \text{H}^{+}) = 0.61 \text{ D}; \quad \mu(\text{C}^{+} - \text{N}^{-}) = 0.72 \text{ D} \quad (11)$$

donc $\mu_{\text{primaire}} = 1.33 \text{ D}$ dans cette première approximation.

Les moments atomiques (ou d'hybridisation) des carbones trigonaux donnent évidemment une résultante nulle. Le moment homopo

laire C-N peut être négligé en tenant compte de ce que ces atomes ont à peu près le même volume et sont dans le même état d'hybridation.

Le moment atomique de la paire électronique du N, néanmoins, n'est pas compensée complètement, et il reste le moment atomique dû à un électron du N(sp²), dans le même sens que celui du moment primaire. De la même façon on devrait considérer le moment homopolaire de la liaison C-H du carbone 4, qui a un sens opposé à celui du moment atomique de l'azote. Il y a une grande incertitude de quant au calcul de ces deux moments, et l'on rencontre dans la littérature des valeurs qui diffèrent appréciablement entre elles ²⁶. Il semble raisonnable de supposer que leur résultante est proche de zéro dans une molécule comme la pyridine, et nous adopterons cette supposition.

Avec la répartition des charges du tableau 4, on calcule un moment dû aux électrons π de 1.20 D, ce qui donnerait un moment total de 2.53 D.

11) Polarisation du squelette σ par la distribution π

Le moment total est un peu haut comparé au moment gazeux de 2.23 D. Mais prendre les distributions σ et π comme indépendantes constitue une approximation qui élève le moment total ²⁷. On a tenté de tenir compte de la polarisation du squelette σ par la distribution π , en considérant l'influence de cette distribution sur l'électronégativité X des atomes ⁴:

$$\begin{aligned} X_C &= X_C^0 + q_C \Delta X_C^+ \\ X_N &= X_N^0 + q_N \Delta X_N^- \end{aligned} \quad (12)$$

où q_C et q_N sont $(1 - q_r)$ (q_r du tableau 4) et X sont les électro-négativités des atomes dans la molécule. Avec cette modification, les électro-négativités des carbones sont différentes entre elles, et cela cause une transférence de charge entre les carbones; pour la même raison, les moments C-H des carbones 2 et 3 ne se composent plus. On obtient finalement une distribution σ qui donne un moment de $1D$, plus bas que celui calculé dans le paragraphe précédent de $0.33D$ (c'est à dire 25%). Avec ce calcul (sans doute simplifié) on retrouve une diminution appréciable du moment total, comme c'était à espérer, en considérant la polarisation du squelette σ due aux charges formelles π .

Nous prenons alors comme moment de la pyridine celui qui résulte de l'addition vectorielle du moment σ corrigé et du moment π de la distribution correspondante; on a ainsi

$$\mu_{\text{total}} = 2.20 D$$

en accord satisfaisant avec le moment gazeux $2.23 D$.

c) Sur le Commutateur [H, S].

Avec nos paramètres, nous avons calculé la pyridine aussi par l'approximation d'Huckel, avec laquelle on obtient une distribution de charge très différente de celle qui résulte du calcul LCAO complet: $q_1 = 1.423$; $q_2 = 0.933$; $q_3 = 0.906$; $q_4 = 0.894$.

Il est démontré¹⁵ que quand les matrices H et S commutent (elles ont les mêmes directions principales), la méthode d'Huckel donne les mêmes charges et ordres de liaison que le calcul complet. Quand $[H, S]$ est proche de zéro, les développements avec et sans

recouvrements conduisent à des résultats très semblables. Par exemple Davies²⁸ qui a calculé les azines en comparant l'approximation de Pauling et Wheland avec celle d'Huckel, obtient des charges qui diffèrent seulement dans le troisième décimal.

Nous avons calculé $[H, S]$ avec l'approximation de Davies et la nôtre. Pour comparer les deux commutateurs nous les avons diagonalisés; les autovaleurs sont:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = 0; \quad \lambda_5, \lambda_6 = \pm 0.017i \quad (\text{pour Davies})$$

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 0; \quad \lambda_3, \lambda_4 = \pm 0.05i; \quad \lambda_5, \lambda_6 = \pm 0.12i \quad (\text{pour nous})$$

C'est à dire, les matrices H et S de Davies ont quatre directions principales communes, les nôtres deux. Aussi, nos autovaleurs sont, respectivement, trois et sept fois plus grands que celui de Davies.

On peut expliquer ces différences de la façon suivante: Davies prend tous les β et les S égaux, et pour S la valeur de 0,25, plus petite que celle de nos S pour les atomes adjacents. Ses α sont aussi plus proches entre eux ($\alpha_2 - \alpha_1 = 0.048$ u. a.; $\alpha_3 - \alpha_2 = 0.0064$ u. a.) que les nôtres. En plus, dans notre cas, en prenant $k = \beta_{CC}/S_{CC}$ et $k' = \beta_{CN}/S_{CN}$, on retrouve que k' est presque $2k$.

On peut donc dire que, pour Davies, H et S presque commutent. Quant à notre cas, H et S sont plus loin de commuter, et ce fait se traduit par différences qualitatives (et non seulement quantitatives) entre le calcul LCAO complet et celui d'Huckel. En conclusion, nous ne pouvons pas nous limiter à utiliser cette ap-

proximation.

d) Deux Autres Calculs Comparatifs

1) On a calculé aussi la pyridine avec la géométrie donnée par Bak et collaborateurs ²⁹, qui a été déterminée par la technique de microondes:

distances	angles
$d_{12} = 1.3402\overset{\circ}{\text{Å}}$	
$d_{23} = 1.3945\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\hat{1} = 116^{\circ} 58'$
$d_{34} = 1.3944\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\hat{2} = 123^{\circ} 53'$
$d_{2H} = 1.0843\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\hat{3} = 118^{\circ} 32'$
$d_{3H} = 1.0805\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\hat{4} = 118^{\circ} 20'$
$d_{4H} = 1.0773\overset{\circ}{\text{Å}}$	

Ces distances ont été déterminées avec grande précision (± 0.0001); mais les géométries obtenus par des méthodes expérimentales différentes ne sont pas comparables entre elles, comme il l'a été signalé par Herschbach et Laurie ³⁰. Pour cette raison, on ne peut pas considérer ces distances plus valables que celles obtenues par diffraction électronique.

Les niveaux occupés sont: $\epsilon_1 = -1.906160$, $\epsilon_2 = -1.043740$, $\epsilon_3 = -0.996462$ et le premier niveau excité $\epsilon_4 = -0.420467$ u.a.

Ces résultats, et ceux du tableau 5, sont très semblables à ceux du paragraphe a); les ordres de liaison prévoient, encore une fois, une distance 3-4 plus grande que celle 2-3, bien que ces données expérimentales les montrent égales.

Le moment électrique total est de 2.16 D; 1.33 D correspond à la contribution π et 0.83 D provient du squelette σ , en tenant compte de la polarisation due aux électrons π . On voit que les moments σ et π séparément sont sensibles au changement de la géométrie moléculaire; néanmoins on peut observer que ces variations se compensent, puisque la différence entre les deux valeurs de μ_{total} n'atteint pas 2%.

ii) On fait un calcul avec $m = \frac{1}{2}$ dans la formule (6), pour voir l'effet d'une modification de cette constante.

Le tableau 6 donne les résultats obtenus avec les distances self-consistantes:

$$d_{12} = 1.37 \text{ \AA}; \quad d_{23} = 1.39 \text{ \AA}; \quad d_{34} = 1.394 \text{ \AA}$$

les énergies des niveaux occupés étant $\epsilon_1 = -2.077287$, $\epsilon_2 = -1.098544$, $\epsilon_3 = -1.071853$ et celle du premier niveau excité $\epsilon_4 = -0.410906$ u.a.

Le moment dipolaire π est de 1.12 D, le moment σ (considérant la polarisation due à la distribution π) de 1.05 D; leur addition donne 2.17 D.

On voit que le facteur $\frac{1}{2}$ affecte peu les résultats obtenus en supposant $m=1$; la distribution des charges devient légèrement plus uniforme, mais le moment dipolaire est pratiquement le même.

De i) et ii) on peut conclure qu'il semble vraiment y avoir une marge appréciable pour la variation de quelques paramètres qui entrent dans le calcul, sans que les résultats soient affectés fondamentalement.

IV. PYRIDINIUM

Les substitutions électrophiliques de la pyridine se réalisent en milieu acide, et dans ces conditions ce qui réagit est l'ion pyridinium. Nous verrons la répartition électronique qui résulte de l'application de notre approximation à cet ion.

Pour calculer dans ce cas les intégrales nécessaires, on a modifié le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'azote de deux façons: a) en supposant que la protonation de la molécule est équivalente à arracher un électron entier de l'azote; b) pour atténuer la grossiereté du calcul a), on suppose qu'il y a une transférence de charge de l'azote au proton, qui conduit à une union covalente ³¹.

a) La charge effective de l'azote s'accroit de la constante d'écran correspondante:

$$Z_{N^+} = Z_N + 0.75$$

Avec cette charge, en supposant que le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique y sont proportionnels, on calcule I_{N^+} et E_{N^+} ; et avec ceux-ci α_{N^+} et α_{CCN^+} . On obtient

$$I_{N^+} = 19.25 \text{ eV}; \quad E_{N^+} = 2,10 \text{ eV}$$

$$\alpha_1 = - 19.83 \text{ eV}; \quad \alpha_2 = - 12.76 \text{ eV} \quad \beta_{12} = - 2.68 \text{ eV}$$

b) La charge négative que l'azote transfère, calculée selon le principe d'égalisation des électronégativités, fait augmenter sa charge effective de 0.54. Comme auparavant, on calcule les nouveaux α . On a:

$$I'_N = 17.89 \text{ eV}; \quad E'_N = 1.95 \text{ eV}$$

$$\alpha_1 = -18.47 \text{ eV}; \quad \alpha_2 = -12.68 \text{ eV}; \quad \beta_{12} = -2.53 \text{ eV}$$

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont montrés dans le tableau 7; les niveaux occupés et le premier excité sont respectivement $\epsilon_1 = -1.668465$, $\epsilon_2 = -1.063905$, $\epsilon_3 = -0.926425$, $\epsilon_4 = -0.491301$ u.a. pour l'approximation a) et $\epsilon_1 = -1.706823$, $\epsilon_2 = -1.063907$, $\epsilon_3 = -0.930920$, $\epsilon_4 = -0.475399$ u.a. pour la b).

Le pyridinium, dans les deux calculs, montre une distribution de charge qui explique qualitativement les positions de réactivité électrophilique ($q_3 > q_4 > q_2$). La distribution est bien plus différenciée que celle de la pyridine, en accord avec les calculs de Daudel et col.³² et les charges déduites des expériences de Schneider, citées par les mêmes auteurs: $q_2 = 0.85$, $q_3 = 0.091$, $q_4 = 0.86$. Les valeurs des ordres de liaison indiquent une déformation plus grande de la molécule de pyridinium comparé avec la pyridine. On retrouve aussi, comme on s'y attendait, que le pyridinium est moins réactif que la pyridine. En effet, la somme des valences libres des carbones dans la pyridine est 1.9965 et pour le pyridinium 1.9112 et 1.9339, qui correspondent respectivement aux approximations a) et b).

En conclusion:

L'approximation adoptée pour α et β conduit à des résultats raisonnables comparés aux données expérimentales.

En utilisant les charges nucléaires effectives de Kohleusch dans le calcul LCAO-MO des systèmes hétérocycliques avec notre ap-

proximation, on doit introduire tous les recouvrements, et non seulement les adjacents. Les résultats obtenus ainsi sont bien différents de ceux donnés par l'approximation d'Hückel, puisque le commutateur $[H, S]$ n'est pas proche de zéro.

On étend le calcul des ordres de liaison aux atomes non adjacents (ce qui d'ailleurs paraît naturel quand on prend tous les recouvrements). Avec cette extension la somme des ordres de liaison autour d'un atome de benzène est égale à 1; c'est à dire la même valeur que l'on obtient avec la méthode mésomérique.

Le choix de quelques paramètres peut être fait avec une certaine liberté, sans modifier appréciablement les résultats.

Pour l'ion pyridinium on retrouve une répartition des charges en accord avec les positions de réactivité de la pyridine dans un milieu acide.

Tous les calculs ont été faits avec une calculatrice électronique de l'Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística".

* * *

Les auteurs remercient vivement:

Le Dr. Samuel Mac Dowell pour ses valables suggestions et les discussions sur le travail.

Le Dr. Alfredo Marques pour l'aide qu'il a prodigué dans la programmation et la réalisation des calculs.

Le Dr. Jacques Danon pour ses avis et ses encouragements pendant cette étude.

TABLEAU 1. Comparaison d'intégrales de recouvrement avec les charges nucléaires effectives de Slater (S) et de Kohlrausch (K).

	S _{CC}		S _{CN}		S _{NN}	
	S	K	S	K	S	K
1 ^o A	0.4437	0.7139	0.3880	0.6812	0.3376	0.6585
1.5 ^o A	0.1977	0.4940	0.1573	0.4538	0.1193	0.4209
2 ^o A	0.0762	0.3125	0.0548	0.2752	0.0357	0.2430
2.5 ^o A	0.0266	0.1848	0.0172	0.1553	0.0096	0.1301
3 ^o A	0.0086	0.1036	0.0051	0.0830	0.0024	0.0658
3.5 ^o A	0.0026	0.0558	0.0014	0.0425	0.0005	0.0369
4 ^o A	0.0007	0.0290	0.0003	0.0210	0.0001	0.0148

TABLEAU 2. Comparaison des constantes de Gordy avec celles employées dans ce travail.

	a	b	b(Gordy)
CC	6.80	-1.82	- 1.71
CN	6.48	-1.82	- 2.00

TABLEAU 3. Valeurs des intégrales de recouvrement et d'échange pour la pyridine.

atomes	$S_{\underline{r}\underline{l}}$	$\beta_{\underline{r}\underline{l}}$ (en u.a.)
1,2	0.510401	-0.079425
1,3	0.177014	-0.027546
1,4	0.110686	-0.017224
2,3	0.540372	-0.042654
2,4	0.202588	-0.015991
2,5	0.135598	-0.010703
2,6	0.212340	-0.016761
3,4	0.536087	-0.042316
3,5	0.200684	-0.015841

TABLEAU 4. Charges (q), ordres de liaison (p) et valences libres (f) de la pyridine.

atomes	$q_{\underline{r}}$	$P_{\underline{r},\underline{r}+1}$	$P_{\underline{r},\underline{r}+2}$	$P_{\underline{r},\underline{r}+3}$	$P_{\underline{r},\underline{r}+4}$	$f_{\underline{r}}$
1	1.203	0.6397	0.0176	-0.4009		0.5005
2	0.936	0.7007	0.0374	-0.2979	-0.1270	0.4613
3	0.969	0.6473	0.0324			0.3141
4	0.986					0.4457

TABLEAU 5. Charges (q), ordres de liaison (p) et valences libres (f) de la pyridine avec la géométrie déterminée par Bak et col. 29.

atomes	$q_{\underline{I}}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+1}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+2}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+3}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+4}$	$f_{\underline{I}}$
1	1.204	0.6400	0.0238	-0.3968		0.4834
2	0.944	0.6969	0.0334	-0.2996	-0.1435	0.4870
3	0.957	0.6493	0.0449			0.2989
4	0.993					0.4456

TABLEAU 6. Charges (q), ordres de liaison (p) et valences libres (f) de la pyridine avec $\beta_{\underline{I}\underline{I}} = \frac{1}{2} (E_{\underline{I}} + E_{\underline{I}})$.

atomes	$q_{\underline{I}}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+1}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+2}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+3}$	$P_{\underline{I},\underline{I}+4}$	$f_{\underline{I}}$
1	1.169	0.6483	0.0040	-0.3733		0.4829
2	0.951	0.6872	0.0374	-0.3103	-0.1038	0.4554
3	0.973	0.6568	0.0290			0.3475
4	0.980					0.3991

TABLEAU 7. Charges (q), ordres de liaison (p) et valences libres (f) du pyridinium pour deux approximation différentes, a) et b).

a) atome	$q_{\mathbf{r}}$	$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+1}$	$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+2}$	$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+3}$	$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}+4}$	$f_{\mathbf{r}}$
1	1.596	0.5299	0.0353	-0.4272		0.7210
2	0.776	0.7336	0.1468	-0.2645	-0.2924	0.5608
3	0.970	0.6248	0.0393			0.2457
4	0.910					0.2982
b)						
1	1.472	0.5752	0.0346	-0.4361		0.6034
2	0.823	0.7263	0.1084	-0.2719	-0.2457	0.5219
3	0.967	0.6301	0.0367			0.2584
4	0.946					0.3733

BIBLIOGRAPHIE

1. G. W. WHELAND et L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2086.
2. Par exemple, A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961, chapitres IV et V.
3. a - G. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A191, 39.
 b - R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 497, 675.
 c - H. O. PRITCHARD et H. A. SKINNER, *Chem. Rev.*, 1955, 55, 745.
 d - H. O. PRITCHARD et F. H. SUMMER, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A235, 136.
 e - A. LAFORGUE, *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 568.
 voir aussi: M. GOEPPERT-MAYER et K. J. MC CALLUM, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, 14, 248.
4. R. C. FERREIRA, *Trans. Far. Soc.* à paraître.
5. G. A. COULSON, *Valence*, 1953, Oxford, p. 179.
6. J. E. LENNARD-JONES, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A158, 280.
7. R. PARISIER et R. PARR, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 466.
8. H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 265.
9. G. G. J. ROOTHAAN, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 1448.
10. K. W. F. KOHLRAUSCH, *Acta Phys. Austriaca*, 1949, 3, 452.
11. J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1930, 36, 57.
12. R. C. FERREIRA, *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, 745.
13. O. THEIMER, *Acta Phys. Austriaca*, 1950, 4, 1.
14. V. SCHOMAKER et L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1769.
15. B. H. CHIRGWIN et G. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A201, 196.
16. W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 305.
17. R. D. BROWN et M. L. HEFFERNAN, *Australian J. Chem.*, 1957, 10, 211.
18. S. ODIOT et M. ROUX, *J. Chim. Phys.*, 1953, 50, 141.
19. B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 2013.
20. G. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A169, 413.
21. G. A. COULSON, P. et R. DAUDEL, *La R. Sci.*, 1947, 85, 29.
22. W. MOFFITT, *Trans. Far. Soc.*, 1949, 45, 373.
23. D. H. HEY et G. H. WILLIAMS, *Disc. Far. Soc.*, 1953, 14, 216.
24. A. D. BUCKINGHAM et R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1932.
25. A. D. BUCKINGHAM, R. J. W. LE FÈVRE et col., *J. Chem. Soc.*, 1956, 1405.

26. A. PULLMANN et B. PULLMANN, Les Théories Électroniques de la Chimie Organique, 1952, Masson, Paris, p. 430; T. ANNE et A. SADÔ, J. Chem. Phys., 1958, 29, 1170.
27. R. A. W. HILL et L. E. SUTTON, J. Chem. Soc., 1949, 746.
28. D. W. DAVIES, Trans. Far. Soc., 1955, 449.
29. B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD et J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr., 1958, 2, 361.
30. D. R. HERSCHBACH et V. W. LAURIE, J. Chem. Phys., 1962, 37, 1668.
31. S. MATAGA et M. MATAGA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, 32, 521.
32. O. CHALVET, R. DAUDEL et F. PERADEJORDI, J. Chim. Phys., 1962, 59, 709.

* * *