

## ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET DES ÉNERGIES DE FORMATION DE QUELQUES COMPOSÉS MAGNÉSIENS TYPIQUES

MAURICE ASTIER

*Laboratoire de Minéralogie, 9 Quai Saint Bernard, Paris 5<sup>e</sup> (France)*

PHILIPPE MILLIE

*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris 5<sup>e</sup> (France)*

(Reçu le 18 mars 1971)

### SUMMARY

The electronic structure of typical organomagnesium compounds is calculated by the SCF molecular orbital method, using a set of gaussian atomic orbitals. The most stable conformation of  $MgX_2$  compounds is found to be linear for all the basic orbitals. A comparison is made for the energy and structure of Mg-F, Mg-Cl and Mg-C bonds; the analysis of the electronic density curves suggests a pronounced ionic character for those bonds.

### RÉSUMÉ

La structure électronique de quelques organomagnésiens typiques a été étudiée par la méthode des orbitales moléculaires LCAO dans une base d'orbitales atomiques gaussiennes. On a trouvé que la conformation la plus stable des composés du type  $MgX_2$  est linéaire, quelle que soit la base employée. On fait une comparaison de l'énergie et de la structure des liaisons Mg-F, Mg-Cl et Mg-C; l'analyse des courbes de densité électronique indique que ces liaisons doivent avoir un caractère ionique marqué.

---

Malgré leur importance en chimie organique, les composés du magnésium n'ont pas fait l'objet jusqu'ici de calculs quantiques approfondis. En vue d'obtenir quelques informations d'ordre théorique sur les mécanismes de réaction possibles des composés organomagnésiens, nous avons étudié un certain nombre de molécules ou motifs de cette série. Cette étude comporte en fait deux aspects nettement différents.

Il y a d'abord la détermination de la structure électronique et de la conformation d'un certain nombre de composés. Nous avons utilisé à cette fin la théorie du champ "self-consistent" en prenant comme orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de forme gaussienne.

Il y a ensuite la détermination des énergies de formation, de solvatation et de réaction d'un certain nombre de molécules. Cette étude se heurte à deux difficultés principales.

La première est liée au choix des orbitales atomiques de base: Il faut en effet s'assurer que les erreurs commises sur l'énergie totale des différents systèmes comparés sont du même ordre de grandeur; il s'agit là des erreurs provenant du fait que la limite Hartree-Fock n'est pas atteinte. Or, tous les composés étudiés présentent des transferts de charge intramoléculaires importants. Il faut donc choisir une base d'orbitales atomiques rendant aussi bien compte de la molécule (ou de l'atome) neutre que de ses ions positifs ou négatifs.

La seconde difficulté résulte du choix même de la méthode de calcul employée. Comme il n'y a aucune raison pour que la différence d'énergie entre la limite Hartree-Fock et les valeurs exactes (énergie de corrélation) soit à peu près la même pour les différentes molécules mises en jeu, l'évaluation théorique du bilan énergétique d'une transformation implique une estimation des énergies de corrélation. Cette étude fera l'objet d'un second article.

### I. LES DONNÉES DU CALCUL

#### (a). Les composés étudiés

Nous avons déterminé la structure électronique des molécules  $MgF_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgFCH_3$ ,  $MgClCH_3$  et  $Mg(CH_3)_2$ , ce qui permet une étude des deux principales liaisons rencontrées dans les organomagnésiens  $Mg-X$  et  $Mg-C$  dans différents cas. La durée des calculs nous a pratiquement interdit d'étudier les composés bromés et iodés ainsi que des composés solvatés. Dans ce dernier cas cependant, nous avons essayé de simuler le rôle de donneur d'électrons des oxygènes du solvant par des ions  $F^-$ , ce qui conduit par exemple à l'édifice  $(MgF_3CH_3)^{2-}$ . Nous avons pris comme longueur de liaison les valeurs suivantes<sup>1-5</sup>:

Mg-C	Mg-F	Mg-Cl
2.26 Å	1.77 Å	2.18 Å

#### (b). Les bases d'orbitales atomiques employées

Comme orbitales atomiques, nous avons choisi les fonctions gaussiennes proposées par Huizinga<sup>6</sup> et Veillard<sup>7</sup>. Celles-ci comprennent dans le cas des atomes de la troisième période (Mg et Cl) 12 fonctions de type  $s$  et 9 fonctions de type  $p$  que

TABLEAU I

ENERGIES SCF DES ATOMES ET GROUPEMENTS

	Limite SCF	Avec les bases employées	Différence
C	-37.688584 <sup>a</sup>	-37.68442	0.00416
F	-99.40929 <sup>a</sup>	-99.39076	0.01853
F <sup>-</sup>	-99.45936 <sup>a</sup>	-99.35523	0.10413
Mg	-199.61432 <sup>a</sup>	-199.59347	0.02085
Mg <sup>+</sup>	-199.37132 <sup>a</sup>	-199.35972	0.02060
Mg <sup>2+</sup>	-198.83051 <sup>a</sup>	-198.80991	0.02060
Cl	-459.48181 <sup>a</sup>	-459.45581	0.02600
Cl <sup>-</sup>	-459.57668 <sup>a</sup>	-459.51591	0.06077
(CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	-39.24592 <sup>b</sup>	-39.21067	0.03525
CH <sub>3</sub>	-39.57148 <sup>b</sup>	-39.54248	0.02900
(CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	-39.51009 <sup>b</sup>	-39.45296	0.05713

<sup>a</sup> D'après Clementi et col.<sup>9-11</sup>. <sup>b</sup> D'après Millie et col.<sup>12</sup>.

nous avons ramenées à une base (6s, 4p) par le procédé usuel de contraction et dans le cas de l'atome d'hydrogène, 4 fonctions s ramenées à 2 par contraction; pour les atomes de la seconde période, la base que nous avons utilisée dans nos premiers calculs (8) était une base (9s, 5p) contractée en (4s, 2p).

Pour s'assurer que ce choix était compatible avec les nécessités énoncées plus haut, nous avons calculé l'énergie SCF des atomes Mg, F et Cl et du groupement CH<sub>3</sub> ainsi que de leurs ions. La comparaison avec la limite Hartree-Fock (Tableau 1) montre que c'est principalement dans la série F, F<sup>-</sup> que la base initialement choisie est inadéquate, puisque l'erreur sur F<sup>-</sup> est environ six fois plus grande que sur F. On pourrait songer à employer alors des fonctions atomiques dont les exposants orbitaux sont adaptés à la charge de l'atome, mais il est plus simple, d'augmenter le nombre d'orbitales de base, de façon à ce que les erreurs deviennent comparables, comme cela a déjà été fait par ailleurs dans le cas des halogènes<sup>13</sup>.

TABLEAU 2

MINIMISATION DE L'ÉNERGIE DE F<sup>-</sup> PAR RAPPORT AUX EXPOSANTS  $\alpha_s$  ET  $\alpha_p$ 

$\alpha_p$	$\alpha_s$				
	0.05	0.1	0.125	0.15	0.20
0.05	-99.4268				
0.08		-99.4393		-99.4392	
0.10	-99.4398	-99.4406	-99.4407 <sup>a</sup>	-99.4406	-99.4403
0.12		-99.4396			
0.15				-99.4360	

<sup>a</sup> Énergie minimum. Dans cette base,  $E(F) = -99.392180$  U.A.;  $E(F^-) = -99.440666$  U.A.

Pour ce faire, nous avons simplement ajouté à la base initiale une fonction s et une fonction p dont les exposants sont déterminés par minimisation de l'énergie de l'ion F<sup>-</sup> (Tableau 2). On trouve ainsi:

$$\alpha_s = 0.125 \quad \alpha_p = 0.100$$

$$(E_{SCF} - E_{HF})(F) = 0.01711 \text{ U.A.}$$

$$(E_{SCF} - E_{HF})(F^-) = 0.01870 \text{ U.A.}$$

On voit que ce procédé permet d'égaliser les erreurs de façon très satisfaisante. Nous avons donc, dans un certain nombre de cas, utilisé cette dernière base pour le fluor.

## II. DÉTERMINATION THÉORIQUE DE QUELQUES GRANDEURS ÉNERGÉTIQUES CARACTÉRISTIQUES DES DÉRIVÉS MAGNÉSIENS

### (a). La conformation du fluorure de magnésium

La conformation expérimentale de MgF<sub>2</sub> n'est pas encore très bien connue. Il semble en effet que, placé dans une matrice inerte ce dernier soit coudé alors que, à l'état gazeux, la structure linéaire est admise<sup>14-16</sup>.

La Fig. 1 montre la variation de l'énergie totale en fonction de l'angle F-Mg-F pour quatre bases d'orbitales atomiques, mettant en évidence d'une part le rôle d'une

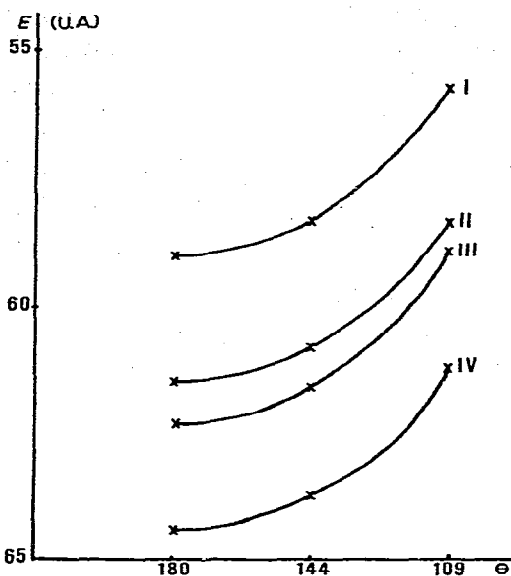


Fig. 1. Variation de l'énergie totale au fonction de l'angle F-Mg-F pour quatre bases d'orbitales atomiques.

base optimisée pour F et  $F^-$ , d'autre part le rôle d'orbitales de polarisation de type  $3d$  sur le magnésium. Les exposants de celles-ci ont été choisis de façon à rendre maximale la densité électronique au milieu de la liaison Mg-F. Les conclusions que l'on peut en tirer sont les suivantes :

L'utilisation d'une base optimisée à la fois pour F et  $F^-$  améliore nettement l'énergie totale, ce qui n'est pas étonnant, étant donné les transferts de charge importants dans un tel composé (*cf. infra*).

L'effet des orbitales du type  $3d$  est à peu près comparable au précédent.

Quelle que soit la base d'orbitales atomiques employées, la conformation linéaire est la plus stable.

L'énergie de déformation est la même dans tous les cas, les courbes étant sensiblement parallèles.

Ces deux derniers faits nous conduisent à penser qu'en ce qui concerne les conformations et les énergies de déformation, on peut utiliser la base la plus restreinte sans risques d'erreur trop grands.

#### (b). Les énergies de déformation

Dans les composés solvatés, le magnésium est tétracoordonné, l'angle des liaisons étant sensiblement tétraédrique. Ceci nous a conduit à évaluer l'énergie de déformation correspondant au passage de la conformation linéaire à une conformation coudée à  $109^\circ$ . Les Tableaux 3 et 4 montrent qu'elle est à peu près la même pour  $MgF_2$ ,  $MgCl_2$  et  $MgFCH_3$ . Il est à remarquer que cette variation est de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie électrostatique de trois charges ponctuelles placées sur les noyaux de magnésium et de fluor, dans les formes linéaire et coudée, ces charges correspondant au composé ionique ( $+2e$  et  $-e$ ).

#### (c). Les énergies totales; les énergies de liaison

Dans les Tableaux 3 et 4 sont rassemblés les différents résultats. Une première

TABLEAU 3

ENERGIE DES COMPOSÉS MAGNÉSIENS (EN UNITÉS ATOMIQUES) BASE Mg(12s 9p), F(9s 5p)

	Énergie totale	Énergie des atomes séparés	Énergie de formation	Différence d'énergie
MgF <sub>2</sub> lin.	-398.58946	-398.37498	0.21447	
coudé 144°	-398.58280		0.20782	0.00666
coudé 109°	-398.55644		0.18146	0.03302
MgCl <sub>2</sub> lin.	-1118.70485	-1118.50509	0.19976	
MgCl <sub>2</sub> coudé	-1118.67330		0.16821	0.03155
MgFCH <sub>3</sub> lin.	-338.68094	-338.16865	0.51229	
coudé <sup>a</sup>	-338.64806		0.47941	0.03288
coudé <sup>b</sup>	-338.64798		0.47933	0.03296
MgClCH <sub>3</sub> lin.	-698.73852	-698.23370	0.50482	
Mg(CH <sub>3</sub> ), lin.	-78.76234	-277.96231	0.80003	
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-79.18913	-78.36884	0.82029	
MgF <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	-537.54453	-536.87911	0.66542	

<sup>a</sup> Conformation "éclipsée". <sup>b</sup> Conformation "décalée".

remarque peut être faite si l'on compare les énergies totales de MgF<sub>2</sub> et de MgFCH<sub>3</sub> pour les deux bases différentes de fluor: On a sensiblement un gain d'énergie deux fois plus grand pour le premier que pour le second. On peut donc évaluer le gain dû à l'utilisation de la deuxième base à environ 0.017 U.A. par atome de fluor (dans les deux cas, F porte la même charge +0.68 e).

En ce qui concerne les énergies de liaison, on peut admettre que les liaisons C-H ne sont que peu perturbées par les autres liaisons partant de ce carbone.

Or, les énergies de formation de l'éthane (calculées dans des bases similaires) et de Mg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont très voisines. On a donc:

$$E(\text{Mg}-\text{C}) \simeq \frac{1}{2} E(\text{C}-\text{C})$$

Si nous admettons l'additivité des énergies de liaison, on en déduit:

$$E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{Mg}-\text{C}) \simeq \frac{1}{2} E(\text{CH}_3-\text{CH}_3) = 0.41 \text{ U.A.}$$

L'énergie de formation de MgFCH<sub>3</sub> nous donne alors  $E(\text{Mg}-\text{F}) \simeq 0.12 \text{ U.A.}$ , ce qui est en accord avec l'énergie de formation de MgF<sub>2</sub> qui vaut 0.245 U.A.

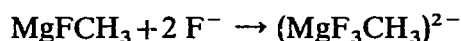
La même loi d'additivité se vérifie avec la même précision pour MgClCH<sub>3</sub> et MgCl<sub>2</sub>, ce qui donne  $E(\text{Mg}-\text{Cl}) = 0.10 \text{ U.A.}$

On a donc finalement:

$$E(\text{Mg}-\text{C}) < E(\text{Mg}-\text{Cl}) < E(\text{Mg}-\text{F})$$

Enfin, l'énergie de formation du composé (MgF<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> doit nous donner une idée de l'énergie de solvatation des magnésiens. C'est là qu'apparaît de façon cruciale le rôle des bases employées pour le fluor.

Avec les valeurs obtenues avec la base non optimisée pour F<sup>-</sup>, on trouve pour le  $\Delta H$  de la réaction



0.153 U.A. si on part de MgFCH<sub>3</sub> linéaire et

0.186 U.A. si on part de MgFCH<sub>3</sub> coudé.

TABLEAU 4

ÉNERGIE DES COMPOSÉS MAGNÉSIENS (EN UNITÉS ATOMIQUES) BASE Mg (12s 9p), F (10s 6p)

	Énergie totale	Énergie des atomes séparés	Énergie de formation	Différence d'énergie
MgF <sub>2</sub> lin.	-398.62316	-398.37783	0.24533	
coudé 144°	-398.61562		0.23779	0.00754
coudé 109°	-398.58878		0.21095	0.03438
MgFCH <sub>3</sub> lin.	-338.69755	-338.170070	0.52748	

TABLEAU 5

	Mg	X	C	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub>	μ (Debye)
MgF <sub>2</sub> lin.	1.3702	-0.6851				0
MgF <sub>2</sub> coudé	1.3643	-0.6822				7.7
MgCl <sub>2</sub> lin.	1.1151	-0.5575				0
MgCl <sub>2</sub> coudé	1.1071	-0.5535				7.9
MgFCH <sub>3</sub> lin.	1.1200	-0.6888	-0.9837	+0.1487		2.0
MgFCH <sub>3</sub> coudé	1.1071	-0.6860	-0.9702	+0.2056	+0.1717	5.9
MgFCH <sub>3</sub> coudé	1.1068	-0.6860	-0.9674	+0.1653	+0.1906	5.9
MgClCH <sub>3</sub> lin.	1.0080	-0.5875	-0.9875	+0.1890		2.8
Mg(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> lin.	0.9563		-1.0055	+0.1758		0
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>			-0.5566	+0.1855		0
MgF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.0868	-0.7556	-0.9719	+0.0507		

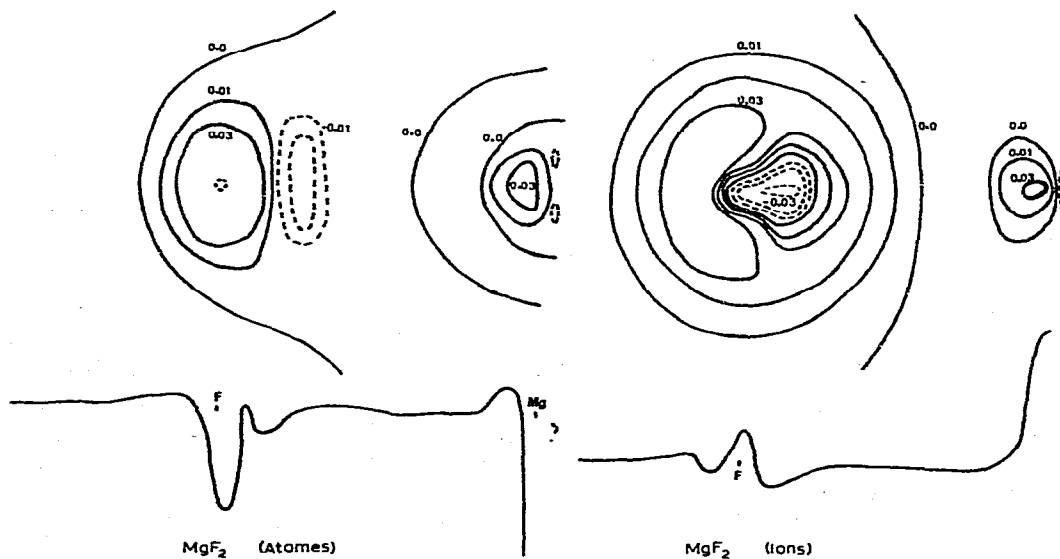
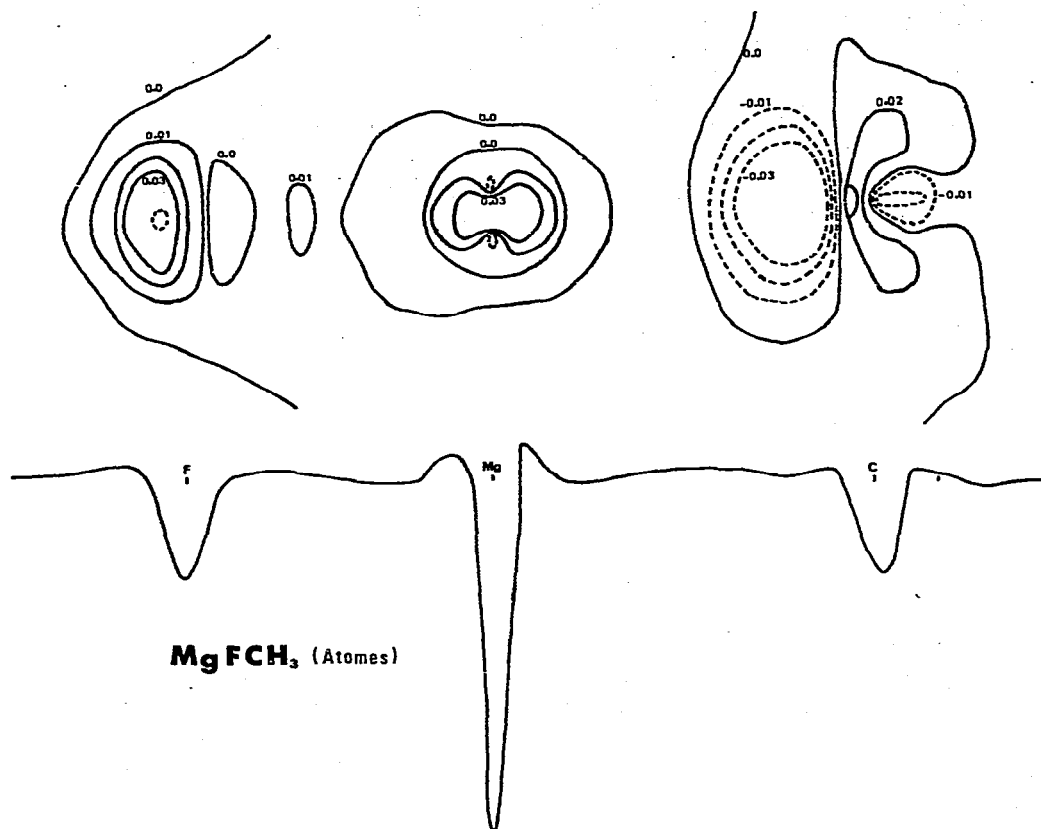
Fig. 2. Courbe de densité différentielle pour MgF<sub>2</sub> (atomes).Fig. 3. Courbe de densité différentielle pour MgF<sub>2</sub> (ions).

TABLEAU 6

POPULATIONS DE RECOUVREMENT

	MgF <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> MgF	CH <sub>3</sub> MgCl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg	(CH <sub>3</sub> MgF <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Mg-X	0.367	0.551	0.377	0.534		0.312	
Mg-C			0.699	0.708	0.699	0.288	
C-H			0.714	0.713	0.698	0.577	0.788

Fig. 4. Courbe de densité différentielle pour MgFCH<sub>3</sub> (atomes).

Si on utilisait au contraire la base optimisée pour F<sup>-</sup>, un calcul d'interpolation sur les charges de MgF<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> conduit à penser qu'on trouverait une valeur de l'ordre de 0.05 U.A., soit environ 30 kcal/mole (50 si on part de MgFCH<sub>3</sub> coudé), ce qui est de l'ordre de grandeur de l'énergie de solvation estimée par les expérimentateurs. (Le temps de calcul croissant au moins en n<sup>4</sup>, nous n'avons pas voulu refaire le calcul.)

### III. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

#### (1). Les populations atomiques

Les charges électroniques déduites des populations atomiques globales au

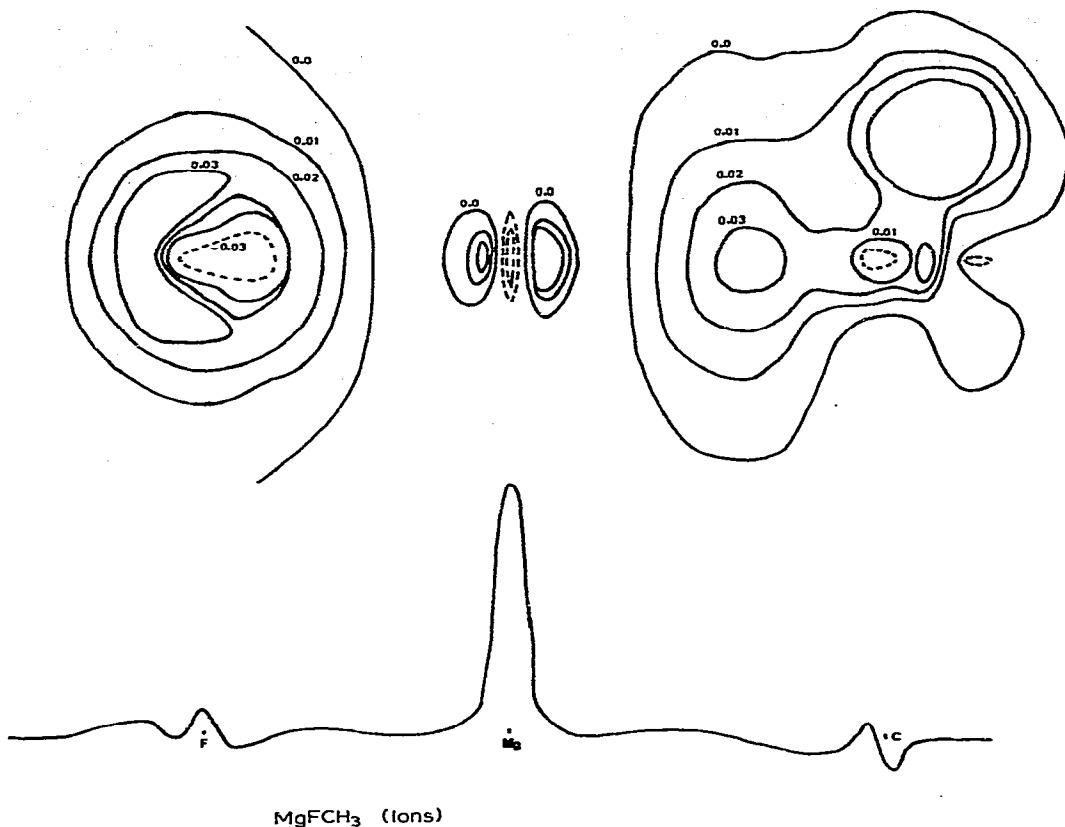


Fig. 5. Courbe de densité différentielle pour MgFCH<sub>3</sub> (ions).

sens de Mulliken ont été calculées pour l'ensemble des composés, ainsi que les moments dipolaires (Tableau 5). Nous constatons que les liaisons C-H ne sont que très peu perturbées, puisque les hydrogènes portent toujours la même charge, à 0.05 e près. De même l'halogène est très peu sensible à la substitution de l'autre halogène par CH<sub>3</sub> quand on passe de MgX<sub>2</sub> à MgXCH<sub>3</sub>. Par contre ces motifs ayant des électronégativités différentes, donc des charges différentes, c'est l'atome de magnésium qui se montre le plus sensible aux substitutions.

Nous avons tenu aussi à montrer dans le cas où les calculs sont le moins coûteux en temps, comment les populations atomiques varient en fonction du choix de la base. Les résultats sont les suivants:

Cas I	Mg(12s, 9p); F(9s, 5p):	Mg + 1.370 F - 0.685
Cas II	Mg(12s, 9p, 1d); F(9s, 5p):	Mg + 1.290 F - 0.645
Cas III	Mg(12s, 9p); F(10s, 6p):	Mg + 1.522 F - 0.761
Cas IV	Mg(12s, 9p, 1d); F(10s, 6p):	Mg + 1.413 F - 0.707

Les variations constatées sont dans le sens attendu, à savoir que la population augmente sur un atome au fur et à mesure qu'on augmente la base d'orbitales centrées sur cet atome. En effet, les orbitales très délocalisées ajoutées aux fluors permettent



de décrire des charges situées près du noyau du magnésium et vice versa. Ceci met en évidence le caractère quelque peu formel de la charge électrique qu'on peut associer à un atome engagé dans une molécule.

### (2). Population de recouvrement

Le Tableau 6 montre que ces recouvrements sont peu sensibles aux substitutions pour les corps non solvatés. Il apparaît cependant que les liaisons C-H ne sont pas exactement les mêmes dans l'éthane et dans les organomagnésiens. Les liaisons du motif  $\text{MgF}_3\text{CH}_3$  ne sont pas les mêmes que dans les édifices non solvatés; cela est dû à la présence de deux charges négatives et de trois atomes de fluor.

Comme on pouvait s'y attendre, la population de recouvrement est plus faible pour Mg-F que pour Mg-Cl, et celle de la liaison Mg-Cl est à son tour plus faible que celle de la liaison Mg-C. La covalence des liaisons est d'autant plus grande que la différence d'électronégativité des atomes liés est plus faible.

### (3). Les courbes de densité différentielles

Les Figs. 2 à 5 montrent les courbes de densité différentielle pour deux des composés étudiés, i.e.  $\text{MgF}_2$  et  $\text{MgFCH}_3$  indiquant les variations de la densité électronique totale lors de la formation des molécules à partir soit des atomes neutres soit des ions. Parallèlement, on a tracé cette même variation suivant la droite F-Mg-F et F-Mg-C.

Les variations significatives sont localisées principalement sur les atomes. On doit remarquer cependant que l'existence de transferts de charge importants et complémentaires l'un de l'autre suivant que l'on compare la molécule aux atomes neutres ou aux ions indique que les liaisons MgF et MgC ne peuvent être considérées ni comme purement ioniques, ni comme covalentes<sup>18</sup>.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. WEISS, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 314.
- 2 E. WEISS, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 101.
- 3 G. STUCKY ET R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4825.
- 4 L. J. GUGGENBERGER ET R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1969) 5344.
- 5 *Interatomic distances*, Chemical Society, London, 1958-1965.
- 6 S. HUIZINGA, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 1293.
- 7 A. VEILLARD, *Theor. Chim. Acta*, 12 (1968) 405.
- 8 M. ASTIER, *C.R. Acad. Sci.*, 270 (1970) 911.
- 9 E. CLEMENTI, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 996, 1001, 2248.
- 10 E. CLEMENTI ET A. D. MC LEAN, *Phys. Rev. A*, 133 (1964) 419.
- 11 E. CLEMENTI, A. D. MCLEAN, D. L. RAIMONDI ET M. YOSHIMINE, *Phys. Rev. A.*, 133 1274.
- 12 Ph. MILLIE ET G. BERTHIER, *Int. J. Quantum. Chem.*, 25 (1968) 67.
- 13 A. DEDIEU ET A. VEILLARD, *Chem. Phys. Lett.*, 5 (1970) 328
- 14 M. ALLAVENA, R. RYSNIK, D. WHITE, V. CALDER ET D. E. MANN, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 3399.
- 15 V. CALDER, D. E. MANN, K. S. SESHADRI, M. ALLAVENA ET D. WHITE, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2093.
- 16 A. BUCHLER, J. L. STAUFFER ET W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3472; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1944) 4544.
- 17 H. A. SKINNER, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 59.
- 18 R. F. W. BADER, W. H. HENNEKER ET P. E. CADE, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 3341.