

Structure électronique du borazane $\text{BH}_3\text{—NH}_3$

A. VEILLARD et B. LEVY

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5°

R. DAUDEL

Laboratoire de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23 rue du Maroc, Paris 19°

F. GALLAIS

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, 38 rue des Trente-six Ponts, Toulouse

Reçu le 29 Juin, 1967

La structure électronique du borazane $\text{BH}_3\text{—NH}_3$ est étudiée par la méthode LCAO-SCF dans l'approximation des orbitales gaussiennes. L'énergie moléculaire calculée vaut $-82,529$ u.a. En utilisant une estimation empirique de l'énergie de corrélation, on peut prédire pour l'énergie de liaison totale une valeur de 691 kcal/mole. L'étude des populations atomiques au sens de MULLIKEN indique une organisation électronique différente de celle évoquée par la formule classique $\text{B}^- \leftarrow \text{N}^+$: l'atome de bore est pratiquement neutre et l'atome d'azote porte une charge formelle de $-0,822$ e. On discute en détail la nature des remaniements électroniques qui accompagnent la formation de la molécule, en s'aidant d'un calcul similaire pour la molécule d'ammoniac.

Electronic structure of borazane $\text{BH}_3\text{—NH}_3$ has been studied by the non-empirical SCF-LCAO method, through the use of gaussian orbitals. Total molecular energy has been found equal to $-82,529$ a.u.. Using an empirical estimation of correlation energy, a value of 691 kcal/mole is predicted for the molecular binding energy. A study of atomic populations according to MULLIKEN has been performed. The electronic structure appears quite different from what is assumed in the canonical formula $\text{B}^- \leftarrow \text{N}^+$: boron atom is nearly neutral and nitrogen atom bears a negative formal charge of $-0,822$ e. Electronic rearrangements which follow the molecular formation are discussed in detail, using a similar calculation for ammonia.

Mit Hilfe von Gaußfunktionen wird in einer nicht-empirischen Rechnung die Struktur von Borazan $\text{BH}_3\text{—NH}_3$ studiert. Die gesamte Molekülenergie ergab sich zu $-82,529$ a.E. Bei Benutzung einer empirischen Abschätzung der Korrelationsenergie wird eine molekulare Bindungsenergie von 691 kcal/Mol vorausgesagt. Die Elektronenverteilung wird nach MULLIKEN studiert. Die Elektronenstruktur ergibt sich als wesentlich verschieden von der kanonischen Formel $\text{B}^- \leftarrow \text{N}^+$: das Boratom ist annähernd neutral und das Stickstoffatom trägt eine formale negative Ladung von $-0,822$ e. Die Elektronenumlagerungen, die sich bei Molekülbildung ergeben, werden im Detail diskutiert, unter Verwendung einer ähnlichen Berechnung für Ammoniak.

Le borazane $\text{BH}_3\text{—NH}_3$ constitue l'un des exemples les plus simples de composé à «liaison de coordination». Une conception classique consiste à représenter la liaison centrale comme $\text{B}^- \leftarrow \text{N}^+$, en admettant que les deux électrons du doublet de l'ammoniac se partagent également entre les deux atomes après formation de la liaison. La valeur élevée du moment dipolaire, $4,9$ D, paraît de prime abord

confirmer une telle description [22]. Dans le cadre d'une étude générale de la liaison de coordination, nous présentons ici les résultats d'un travail théorique relatif à la structure électronique de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$. Une description très succincte de la structure électronique de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ a été donnée antérieurement par HOFFMANN [13]; le caractère extrêmement simple de la méthode utilisée (méthode de Hückel généralisée) justifiait une nouvelle étude théorique.

La méthode employée est celle du champ self-consistant dans l'approximation des orbitales moléculaires combinaisons linéaires d'orbitales atomiques [23]. Les fonctions de base sont des orbitales atomiques gaussiennes au nombre de 9 pour les orbitales s du bore et de l'azote, 3 pour les orbitales s de l'hydrogène, 3 pour les orbitales p_x, p_y, p_z du bore et de l'azote. Ce choix constitue un compromis entre le degré de perfectionnement du calcul et le temps nécessaire pour son exécution sur une calculatrice électronique: il a été guidé par les mêmes considérations que dans un calcul antérieur [25]. Les exposants des orbitales gaussiennes sont donnés dans le Tab. 1: nous avons conservé pour les atomes d'azote et d'hydrogène les valeurs utilisées dans une étude de la structure électronique de l'hydrazine, les exposants relatifs à l'atome de bore ont été déterminés de la même manière que ceux de l'atome d'azote [25].

Tableau 1. *Exposants des orbitales gaussiennes et énergies atomiques correspondantes (en unités atomiques)*

Atome	Energie	Type	Exposants
N($4S$)	-54,3535	s	7,1927; 59,8376; 204,749; 887,451; 2,6860; 0,7000; 19,9981; 5909,44; 0,2133.
		p	0,3112; 1,3643; 6,6642.
B($2P$)	-24,5217	s	3,4062; 28,0694; 96,4683; 419,039; 1,3056; 0,3245; 9,3760; 2788,41; 0,1022.
		p	0,1283; 0,5433; 2,7225.
H($2S$)	- 0,4970	s	0,1514; 0,6813; 4,5004.

Le calcul a été effectué pour la conformation décalée et les longueurs de liaison suivantes: $\text{B-N} = 1,56 \text{ \AA}$, $\text{B-H} = 1,19 \text{ \AA}$, $\text{N-H} = 1,012 \text{ \AA}$ (longueur de la liaison dans l'ammoniac) [16]; les angles ont été supposés tétraédriques. Le groupe de symétrie de la molécule est alors le groupe C_{3v} , les orbitales de symétrie correspondant aux fonctions de base utilisées appartiennent aux représentations irréductibles A_1 et E et sont données dans le Tab. 2. La structure électronique de l'état fondamental est représentée par:

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4.$$

Les calculs ont été exécutés en utilisant l'ensemble de programmes «Polyatom» écrit au M.I.T. [7] et adapté pour la calculatrice électronique CDC 3600. Avant d'en présenter les résultats, il paraît souhaitable de préciser les limitations de ce travail. Dans l'approximation des orbitales moléculaires où nous nous sommes placés, l'emploi d'une base de fonctions atomiques suffisamment large nous permettrait d'obtenir une fonction d'onde de Hartree-Fock. D'après les résultats

obtenus pour les atomes [14], on sait que ceci nécessiterait environ 10 fonctions gaussiennes s et 6 fonctions p pour les atomes de bore et d'azote, 5 fonctions s pour les atomes d'hydrogène. Il serait en outre nécessaire d'inclure des fonctions de polarisation telles que les fonctions $2p$ sur les atomes d'hydrogène et $3d$ sur les atomes de bore et d'azote. En ce sens, ce travail doit être considéré comme seulement préliminaire.

L'énergie obtenue pour la molécule $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ est de $-82,529$ u.a.. Par comparaison avec l'énergie des atomes séparés ($-81,857$ u.a.) on en déduit une énergie totale de liaison de $0,672$ u.a. = 422 kcal/mole, la valeur expérimentale étant inconnue. On sait que cette valeur théorique est en défaut de l'énergie de corrélation extramoléculaire (c'est à dire de la valeur de l'énergie de corrélation associée à la formation de la molécule). Une évaluation de cette dernière doit permettre de proposer une valeur théorique acceptable. En utilisant l'hypothèse d'une énergie de corrélation constante pour des structures isoélectroniques (voir par exemple

Tableau 2. Orbitales de symétrie^a

A_1	E
$h_1 + h_2 + h_3$	$h_1 - \frac{1}{2}(h_2 + h_3), h_2 - h_3$
$h_4 + h_5 + h_6$	$h_4 - \frac{1}{2}(h_5 + h_6), h_5 - h_6$
s_B	x_B, y_B
s_N	x_N, y_N
z_B	
z_N	

^a h_1, h_2, h_3 orbitales des trois atomes d'hydrogène liés à l'atome de bore; h_4, h_5, h_6 orbitales des trois atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote. OZ est l'axe de la molécule.

Tableau 3. Energies des orbitales monoélectroniques

$1a_1$	$-15,6823$
$2a_1$	$-7,5208$
$3a_1$	$-1,2810$
$1e$	$-0,7431$
$4a_1$	$-0,7273$
$5a_1$	$-0,5270$
$2e$	$-0,3978$

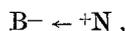
[19]) et les valeurs approchées correspondantes de $0,715$ u.a. pour l'hydrazine [25] et de $0,710$ u.a. pour l'éthane déduite des résultats de CLEMENTI [5], on aboutit à une énergie de corrélation extramoléculaire de $0,430$ u.a. pour $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ (l'énergie de corrélation de $\text{N } ^4S$ étant prise égale à $0,188$ u.a. [3] et celle de $\text{B } ^2P$ à $0,094$ u.a., compte tenu de l'effet de dégénérescence [6]). Ceci laisse prévoir pour l'énergie de liaison de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ une valeur de $1,102$ u.a. = 691 kcal/mole. Ce résultat doit être considéré comme indicatif; d'une part les énergies de corrélation de l'hydrazine et de l'éthane ne sont qu'approchées, d'autre part l'énergie de corrélation peut varier légèrement pour différents systèmes isoélectroniques ($0,791$ u.a. pour l'atome d'argon [4], $0,750$ u.a. pour la molécule de fluor [27]).

Le Tab. 3 donne les énergies monoélectroniques des différentes orbitales moléculaires. Celles-ci peuvent être décrites schématiquement de la manière suivante. Les orbitales $1a_1$ et $2a_1$ sont des orbitales $1s$ des atomes N et B, pratiquement pures (les valeurs correspondantes des énergies monoélectroniques dans les atomes $\text{N } ^4S$ et $\text{B } ^2P$ étant $-15,629$ u.a. et $-7,694$ u.a.). L'orbitale $3a_1$ représente essentiellement les électrons $2s$ de l'atome d'azote, avec un faible pourcentage d'orbitales s des hydrogènes liés à l'azote. Les orbitales $1e$ et $2e$ correspondent respectivement aux liaisons N-H et B-H formées à partir des orbitales p_x et p_y de N ou de B et des orbitales s des hydrogènes correspondants. L'orbitale $4a_1$ doit

être considérée comme responsable de la liaison B-N: c'est une orbitale liante formée d'orbitales $2s$ du bore et $2p_z$ de l'azote. L'orbitale $5a_1$ est une orbitale très délocalisée, formée d'orbitales s des hydrogènes liés au bore et d'orbitales s et p_z du bore et de l'azote.

L'étude des populations atomiques (Tab. 4) au sens de MULLIKEN [21] va nous permettre de préciser la distribution électronique à l'intérieur de la molécule. On remarque immédiatement que l'atome de bore est pratiquement neutre et que l'atome d'azote porte une charge formelle de $-0,822$.

Cette situation ne correspond pas littéralement à l'organisation de charges évoquée par la formule classique:



mais reporte des polarités de même sens sur les deux blocs liés par l'intermédiaire des atomes B et N:



Signalons que les résultats obtenus par HOFFMANN en utilisant la méthode de Hückel généralisée correspondaient à une situation extrêmement voisine: les

Tableau 4. *Populations électroniques atomiques*

	B	N	H_B	H_N
s	2,916	3,667	1,100	0,631
p_x, p_y	0,879	1,290		
p_z	0,309	1,575		
Total	4,984	7,822	1,100	0,631

charges formelles correspondantes étaient de $-0,023$ sur l'atome de bore, $-0,509$ sur l'atome d'azote, $-0,136$ sur les hydrogènes liés au bore et $+0,314$ sur ceux liés à l'azote [13]. Certains résultats expérimentaux obtenus par Becher relatifs aux moments dipolaires de borazanes [1] substitués par des groupes méthyles semblent d'ailleurs indiquer que le moment de la liaison B-N devrait être pratiquement nul; cette confirmation des résultats théoriques a déjà été soulignée par HOFFMANN [13]. Une analyse plus détaillée du Tab. 4 permet de dégager les faits suivants: en considérant que la population de l'orbitale $1s$ du bore est très proche de 2, on peut décrire l'atome de bore dans la molécule comme adoptant la configuration $2s^{0,916} 2p_x^{0,879} 2p_y^{0,879} 2p_z^{0,309}$. Ceci met en évidence d'une part la promotion d'un électron $2s$ par rapport à la configuration atomique s^2p (il est probable qu'on rencontrerait une situation semblable dans la molécule BH_3), d'autre part le caractère limité du transfert électronique de l'atome d'azote vers l'orbitale $2p_z$ du bore; confirmation en est d'ailleurs donnée par la valeur élevée de la population, 1,575, de l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'azote.

La valeur calculée du moment dipolaire, 6,085 D [polarité $(\text{BH}_3)^- (\text{NH}_3)^+$], est supérieure à la valeur expérimentale 4,9 D (obtenue en solution dans le dioxane [28]). Mais les limitations dans la base d'orbitales utilisées, en particulier l'absence de fonctions de polarisation, ne permettent pas d'attribuer à cette valeur théorique une signification très précise. Il semble toutefois très probable, d'après les autres résultats obtenus, que la valeur élevée du moment dipolaire de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ ne doive pas être attribuée à une polarité marquée de la liaison B-N, mais à la présence de

charges respectivement négatives et positives sur les atomes d'hydrogène liés au bore et à l'azote.

Afin de préciser la nature de la liaison de coordination il peut être intéressant d'examiner quel serait d'après ces calculs le transfert de charge qui résulterait de l'union d'un groupe BH_3 à un groupe NH_3 . Etant donné qu'avant liaison ces groupes doivent être électriquement neutres on peut déjà noter que les précédents résultats montrent qu'il se produirait alors un transfert global de charge de 0,285 e du groupe NH_3 au groupe BH_3 .

Pour étudier plus en détail la nature des remaniements électroniques qui accompagnent la formation de la molécule $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ nous avons déterminé à l'aide de la même méthode une fonction d'onde électronique pour la molécule d'ammoniac. L'énergie totale ainsi calculée s'élève à $E_t = -56,112$ u.a. alors que l'expérience donne $E_t = -56,573$ u.a.

On notera que l'énergie calculée par KALDOR et SHAVITT [18] en utilisant des orbitales de Slater n'est que de $-56,099$ u.a. et que d'autre part celle obtenue par JOSHI [17] selon la méthode des bases atomiques confondues vaut: $-56,084$ u.a.. L'énergie d'ionisation obtenue vaut 10,99 eV; elle est également tout à fait compatible avec les données de l'expérience. Enfin ladite fonction d'onde conduit à un moment dipolaire de 2,09 D un peu supérieur au moment expérimental (1,48 D).

L'analyse de la population électronique indique l'existence de 7,79 électrons associés à l'azote et de 0,736 électron associé à chaque atome d'hydrogène.

D'après ces résultats, la charge globale portée par l'azote dans la molécule de borazane est sensiblement la même que dans l'ammoniac. Par contre les atomes d'hydrogène du borazane seraient nettement moins riches en électrons que ceux de l'ammoniac. L'édification de la liaison entraînerait donc un transfert très net d'électron depuis les atomes d'hydrogène du groupe NH_3 vers le groupe BH_3 (environ 0,3 e au total).

Il nous a paru intéressant de rapprocher ces résultats de ceux que l'on peut obtenir en calculant les charges à partir d'une méthode d'itération tournante [11] basée sur une méthode d'approximations successives proposée par ailleurs [8, 9] et développée de manière à devenir applicable aux liaisons donneur-accepteur [12]. Le tableau ci-après rassemble les valeurs des charges formelles ainsi déterminées.

Charges dans la molécule hypothétique BH_3

$$q_B = + 0,024 \quad q_H = - 0,008 .$$

Charges dans l'ammoniac

$$q_N = - 0,261 \quad q_H = + 0,087 .$$

Charges dans le borazane

$$\begin{aligned} q_H \text{ (près du bore)} &= - 0,022 \\ q_B &= - 0,680 \\ q_N &= + 0,374 \\ q_H \text{ (près de l'azote)} &= + 0,122 . \end{aligned}$$

On retrouve bien dans le borazane la présence d'atomes d'hydrogène positifs du côté de l'azote et celle d'atomes d'hydrogène négatifs du côté du bore. On note aussi l'existence d'un transfert d'électron depuis les atomes d'hydrogène de l'ammoniac vers le groupe BH_3 . Le moment électrique dipolaire correspondant à cette

distribution de charges vaut: 6,25 D et cette valeur reste en bon accord avec les données de l'expérience et avec le résultat de notre précédent calcul.

Mais les calculs par la méthode d'itération tournante font apparaître un transfert de charge entre l'azote et le bore eux-mêmes qui n'apparaît pas dans la fonction d'onde du champ self-consistant. Par ailleurs la polarité de la molécule d'ammoniac serait plus faible si l'on en croyait les résultats de la méthode d'itération tournante que si l'on se reportait à la dite fonction d'onde. Bien entendu la comparaison est délicate car la notion de charge atomique n'est pas claire [10] et les grandeurs calculées dans les deux méthodes ne sont pas rigoureusement comparables. Il nous paraît quand même instructif de rapprocher les valeurs des transferts électroniques calculées par divers procédés pour la liaison NH de l'ammoniac.

Méthode de calcul	valeur du transfert
I. Méthode des orbitales gaussiennes	
a) ce mémoire	0,265
b) SHAVITT [18]	0,24
II. Méthode des bases atomiques confondues [24]	
a) Fonction de BRATOZ et ALLAVENA [2]	0,19
b) Fonction de MOCCIA [20]	0,13
III. Méthode de l'itération tournante	0,09 .

Il serait souhaitable de comparer ces résultats assez dispersés aux données expérimentales. TAVARD [24] a montré que les fonctions d'onde de la méthode des bases atomiques confondues fournissent des intensités de diffusion en accord avec les expériences de diffraction mais la précision des mesures reste trop faible pour permettre par exemple de choisir entre les transferts de 0,19 et 0,13.

Le seul procédé praticable pour parfaire nos connaissances dans le domaine de la distribution électronique dans une molécule telle que $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ reste donc pour l'instant la détermination de meilleures fonctions d'onde. Nous nous proposons d'utiliser prochainement une méthode de champ self-consistant multiconfigurationnel [26].

Remarquons cependant dès maintenant que l'on obtient les mêmes transferts de charge à la fois pour l'ammoniac et le borazane à partir de notre fonction d'onde et par la méthode de l'itération tournante si l'on élève à 0,47 l'exposant de l'exponentielle dans la formule de PAULING qui relie dans cette dernière méthode les pourcentages ioniques I aux différences d'électronégativité ΔX , $I = 1 - e^{-0,184x^2}$.

Un tel exposant paraît sans doute très excessif mais comme il semble raisonnable de penser que la méthode du champ auto-cohérent exagère les transferts de charge il semble vraisemblable que dans un proche avenir on puisse trouver un compromis rapprochant beaucoup les résultats dérivant des fonctions d'onde de ceux basés sur la méthode de l'itération tournante.

Recherche effectuée dans le cadre de la R.C.P. n° 47 du C.N.R.S.

Bibliographie

1. BECHER, H. J.: Z. Anorg. u. Allgem. Chem. **270**, 273 (1952).
2. BRATOZ, S., and M. ALLAVENA: J. chem. Physics **37**, 2138 (1962).
3. CLEMENTI, E.: J. chem. Physics **38**, 2248 (1963).

4. — J. chem. Physics **39**, 175 (1963).
5. — J. chem. Physics **45**, 2593 (1966).
6. —, and A. VEILLARD: J. chem. Physics **44**, 3050 (1966).
7. CZISMADIA, I. G., M. C. HARRISON, J. W. MOSKOWITZ, S. SEUNG, B. T. SUTCLIFFE, and M. P. BARNETT: The polyatom system. Technical Note No. 36, Cooperative Computing Laboratory, Massachusetts Institute of Technology.
8. DAUDEL, P., et R. DAUDEL: C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **222**, 738 (1946).
9. — — C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **222**, 779 (1946).
10. DAUDEL, R., A. LAFORGUE, and C. VROELAND: J. chem. Physics **49**, 545 (1952).
11. GALLAIS, F., D. VOIGT et J. F. LABARRE: J. Chim. physique **761** (1965).
12. —, PH. DE LOTH, et J. F. LABARRE: J. Chim. physique **413** (1966).
13. HOFFMANN, R.: Dans Boron-nitrogen chemistry, p. 78. Washington: American Chemical Society 1964.
14. HUZINAGA, S.: J. chem. Physics **42**, 1293 (1965).
15. IJIMA, T., R. A. BONHAM, C. TAVARD, M. ROUX, and M. CORNILLE: Bull. chem. Soc. Japan **38**, 1557 (1965).
16. Interatomic distances. London: The Chemical Society 1948.
17. JOSHI, B.: J. chem. Physics **43**, 540 (1965).
18. KALDOR, U., and I. SHAVITT: J. chem. Physics **45**, 888 (1966).
19. LÖWDIN, P. O.: Adv. chem. Physics **2**, 207 (1959).
20. MOCCLA, R.: J. chem. Physics **40**, 2176 (1964).
21. MULLIKEN, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
22. PAULING, L.: The nature of the chemical bond, p. 124. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press 1960.
23. ROTHAAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
24. TAVARD, C.: Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Paris 1966.
25. VEILLARD, A.: Theoret. chim. Acta **5**, 413 (1966).
26. —, et E. CLEMENTI: Theoret. chim. Acta **7**, 133 (1967).
27. WAHL, A. C.: J. chem. Physics **41**, 2600 (1964).
28. WEAVER, J. R., S. G. SHORE, and R. W. PARRY: J. chem. Physics **29**, 1 (1958).

Dr. A. VEILLARD
Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure
24, rue Lhomond
Paris 5ème, France