

## Orbitales moléculaires S.C.F. localisées. Etude de barrières d'inversion

B. LEVY et PH. MILLIE

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.J.F., 24, rue Lhomond, 75-Paris 5e, France

J. M. LEHN et B. MUNSCH

Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France

Reçu le 8 octobre 1969

### *Localized SCF Molecular Orbitals. Study of Inversion Barriers*

The nitrogen inversion barriers in aziridine, oxaziridine and methylenimine and the carbanion inversion barrier in the vinyl anion have been studied in terms of localized SCF molecular orbitals. The changes in the interactions between localized orbitals (bonds, inner shells, lone pairs) as inversion proceeds are analyzed by distinguishing a "primary" effect limited to the NH (or CH<sup>⊖</sup>) site, and a "secondary" effect arising from the remainder of the molecule.

Both factors play a role in the determination of the barrier height. All pairwise interactions are significant. The energetical origin of the barriers cannot be localized at a given molecular site (e.g. NH) but is delocalized over the whole molecule.

Les barrières d'inversion de l'azote dans l'aziridine, l'oxaziridine et la méthylène imine et la barrière d'inversion du carbanion dans l'anion vinyle ont été étudiées à l'aide d'orbitales moléculaires S.C.F. localisées. La variation des interactions entre orbitales localisées (liaisons, couches internes, doublets libres) lors de l'inversion permet de distinguer un effet « primaire » limité au site NH (ou CH<sup>⊖</sup>), et un effet « secondaire » provenant du reste de la molécule.

Les deux facteurs interviennent dans la détermination de la barrière d'inversion; toutes les interactions deux à deux sont significatives. L'origine énergétique des barrières ne peut être localisée en un site donné (par ex. NH) mais est délocalisée sur toute la molécule.

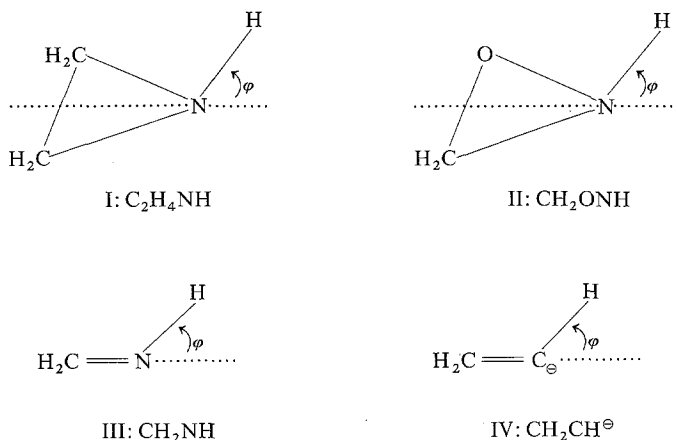
Die Inversionsbarriere des Stickstoffs in Aziridin, Oxaziridin und Methylenimin sowie des Carbanions im Vinylanion wurde mit Hilfe lokalisierter SCF-MO's untersucht. Die Änderungen der Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Orbitalen (Bindungen, inneren Schalen, einsamen Elektronenpaaren) im Verlauf der Inversion werden analysiert; dabei wird zwischen einem „primären“ Effekt auf der Seite der NH- (oder CH<sup>⊖</sup>)-Gruppe und einem „sekundären“ Effekt auf seiten des Molekülrests unterschieden.

Beide Faktoren spielen eine Rolle für die Höhe der Barriere. Alle paarweisen Wechselwirkungen sind signifikant. Der Energiebeitrag zur Barriere kann nicht auf einen bestimmten Molekülteil (z.B. NH) beschränkt werden, sondern ist auf das ganze Molekül verteilt.

Les résultats obtenus dans le calcul non-empirique des barrières d'inversion d'un certain nombre de composés ont été exposés récemment: l'aziridine I, l'oxaziridine II, la méthylène imine III et l'anion vinyle IV [1, 2]. Une interprétation du phénomène physique a été élaborée, basée principalement sur la variation des termes énergétiques et sur les analyses de populations atomiques et de

populations de recouvrement. Il est intéressant d'essayer de compléter cette discussion par une analyse de la stabilisation de la forme privilégiée en termes d'énergies de liaisons et d'interactions entre liaisons.

En l'absence d'une définition «*ab initio*» de la liaison chimique dans le cadre de la chimie quantique, on a utilisé ici pour la définir la méthode de «*localisation*» des orbitales moléculaires S.C.F. Les résultats de l'analyse sont donc entachés du même arbitraire que celui de cette définition de la «*liaison chimique*».



## I. Méthode employée

### 1. Modalités d'application de la méthode de localisation

La méthode employée ici est celle proposée par Boys [3]. Elle consiste à combiner entre elles les orbitales moléculaires occupées dans la fonction d'onde S.C.F. de façon à rendre minimum l'expression

$$J = \sum_i \int \varphi_i^2(1) \varphi_i^2(2) r_{12}^2 d\tau,$$

la somme étant étendue aux orbitales moléculaires occupées. Cette méthode est donc apparentée à celle des moindres carrés. L'expérience montre qu'on obtient ainsi des orbitales moléculaires localisées sur les liaisons chimiques et les doublets libres de la molécule. D'une façon générale, les orbitales moléculaires localisées n'ont de grands coefficients que sur des orbitales atomiques centrées sur deux atomes dans le cas d'une liaison, sur un seul atome dans le cas d'un doublet.

Le choix de cette méthode de localisation est arbitraire. On l'a préférée ici à d'autres, par exemple à la méthode de Ruedenberg [4], surtout parce qu'elle exige des calculs moins compliqués. De plus, il semble que la condition d'orthogonalité des orbitales moléculaires joue un bien plus grand rôle dans ces calculs que le choix de la fonction-test. Ainsi un essai fait sur la molécule d'éthane montre que les coefficients correspondants des orbitales moléculaires, déterminés par ces deux méthodes, ont en général deux chiffres significatifs égaux [5]. Or les fonctions-test de ces deux méthodes sont en quelque sorte deux cas extrêmes:

carré de la distance des électrons dans l'une, favorisant ainsi les effets lointains, et inverse de cette distance dans l'autre, favorisant au contraire les effets proches.

Par contre, la condition d'orthogonalité a un caractère universel: elle est due à l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Elle doit donc nécessairement se retrouver quelle que soit la définition «*ad hoc*» ou «*ab initio*» que l'on pourra proposer pour la liaison chimique (cf. la «condition d'orthogonalité forte» des méthodes de géminales [6]).

Par ailleurs, les coefficients des orbitales moléculaires obtenues par la méthode de Boys sont plus proches que ceux donnés par la méthode de Ruedenberg des valeurs trouvées par la méthode des géminales, qui inclut des effets de corrélation électronique [7]. C'est pourquoi on estime que les valeurs présentées ici peuvent avoir autant de signification chimique que les résultats S.C.F. initiaux.

La localisation a été conduite de la façon suivante:

a) Les orbitales moléculaires S.C.F. représentant les couches internes n'ont pas été localisées, d'abord parce qu'elles le sont déjà, ensuite parce que leur localisation amène une variation faible de leurs coefficients, mais une variation absolue de leur énergie  $E_i$  (cf. infra pour la définition précise de  $E_i$ ) lors de l'inversion beaucoup trop grande pour être acceptable physiquement (0,25 u. a. dans l'aziridine, soit huit fois la barrière d'inversion).

b) Dans l'anion vinyle et la méthylène imine, nous avons localisé les orbitales moléculaires  $\sigma$  entre elles en laissant l'orbitale moléculaire  $\pi$  invariante.

c) Des difficultés sont apparues pour les formes correspondant au maximum d'énergie de la molécule. En effet, dans les quatre cas, la molécule a un plan de symétrie supplémentaire. L'orbitale moléculaire S.C.F. représentant en première approximation le doublet non-liant  $n$  de l'azote acquiert alors une symétrie différente ( $\pi$  dans le cas de l'oxaziridine et de l'aziridine,  $\pi'$  pour l'anion vinyle et la méthylène imine). Les nécessités du calcul amènent à localiser en deux temps:

$\alpha$ ) Toutes les orbitales moléculaires  $\sigma$  sauf le doublet non-liant.

$\beta$ ) Le doublet non-liant et les orbitales moléculaires  $\sigma$ , localisées précédemment, dont des combinaisons appropriées ont même caractère de symétrie que lui.

Ainsi, pour l'état de transition de la méthylène imine (III;  $\varphi = 0^\circ$ ), on localise d'abord quatre orbitales moléculaires S.C.F. On obtient, ainsi, quatre orbitales moléculaires localisées représentant les liaisons  $\text{CH}_1$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\sigma\text{C-N}$  et  $\text{N-H}$ . Puis on localise entre eux le doublet non liant  $\pi'$  et les deux liaisons  $\text{CH}_1$  et  $\text{CH}_2$ , puisque  $1/\sqrt{2}(\text{CH}_1 - \text{CH}_2)$  a même caractère de symétrie que le doublet.

Il n'est pas possible de démontrer que ce deuxième procédé est la limite du premier quand l'angle  $\text{C-N-H}$  tend vers  $180^\circ$ . C'est pourquoi nous n'utiliserons qu'avec certaines réserves les résultats obtenus pour ces configurations.

## 2. Répartition de l'énergie électronique

Mathématiquement, on passe des orbitales moléculaires S.C.F. aux orbitales moléculaires localisées par une transformation unitaire. Il en résulte l'invariance globale d'un certain nombre de propriétés.

a) La fonction d'onde totale est inchangée; il en est donc de même des densités électroniques en tout point ainsi que de l'énergie totale.

b) Les populations atomiques ainsi que les populations de recouvrement totales sont conservées.

c) La somme des termes diagonaux de l'opérateur de Fock reste la même. Soit, avec des notations évidentes:

$$\sum_{i=\text{occ}} \varepsilon_i^{\text{S.C.F.}} = \sum_{i=\text{occ}} \varepsilon_i^{\text{loc.}}$$

d) De même, si l'on pose

$$I_i = \langle \varphi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum \frac{Z_\nu}{r_{1\nu}} | \varphi_i(1) \rangle$$

on a:

$$\sum_{i=\text{occ}} I_i^{\text{S.C.F.}} = \sum_{i=\text{occ}} I_i^{\text{loc.}}$$

Comme l'énergie monoélectronique (attractions noyau-électron et énergie cinétique) et l'énergie totale sont conservées, l'énergie de répulsion entre électrons l'est aussi.

Donc, à partir de chaque orbitale moléculaire  $\varphi_i$ , on peut calculer les valeurs correspondantes de  $\varepsilon_i, I_i, J_{ii}, J_{ij}, K_{ij}$  et  $\sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij})$  ( $j$  désignant une autre orbitale moléculaire localisée  $\varphi_j$ ).

### 3. Répartition de l'énergie de répulsion nucléaire (7)

Chaque charge nucléaire vraie est écrite sous la forme

$$Z_A = \sum_i n_i^A$$

où  $n_i$  vaut 2 ou 1 selon que l'on considère un doublet ou la liaison localisée associée.

Ex.:  $Z_A = 2 + 1 + 1 + 1 + 1$  pour le carbone,

$Z_A = 2 + 1 + 1 + 1 + 2$  pour l'azote.

L'énergie de répulsion nucléaire  $V = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$  s'écrit

$$\sum_{A < B} \frac{1}{r_{AB}} \sum_{i,j} n_i^A n_j^B = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{1}{r_{AB}} \left( \sum_{i,j} n_i^A n_j^B \right).$$

On définit alors

$$R_i^A = + \frac{n_i^A}{2} \sum_B \sum_j \frac{n_j^B}{r_{AB}}, \quad \text{et l'on a } V = \sum_A \sum_i R_i^A.$$

L'énergie de répulsion associée à la liaison  $i-j$  entre A et B est alors  $R_i^A + R_j^B$ . L'énergie de répulsion associée au doublet sur A est  $R_i^A$ .

L'énergie de répulsion nucléaire s'écrit donc comme la somme d'énergies de répulsion associées soit aux liaisons, soit aux doublets;

$$V = \sum_i V_i$$

Ainsi on peut écrire l'énergie totale  $E$  comme une somme d'énergies de liaisons ou de doublets:

$$E = \sum_i E_i, \text{ avec}$$

$$E_i = \varepsilon_i + I_i + V_i = 2I_i + V_i + J_{ii} + \sum_{\substack{j \neq i \\ \text{occ}}} (2J_{ij} - K_{ij}).$$

On peut considérer que le terme  $2I_i + V_i + J_{ii}$  est un terme d'énergie «interne» de la liaison alors que  $\sum (2J_{ij} - K_{ij})$  est un terme d'interaction entre liaisons.

L'étude de la variation, en fonction de l'angle  $\varphi$ , des différents termes de  $E_i$  et de  $E_i$  lui-même, doit donc nous donner des renseignements sur le changement de structure électronique lors de l'inversion et sur l'origine de la barrière.

## II. Résultats et discussion

### 1. Généralités

L'étude des barrières d'inversion envisagée ici peut être faite en distinguant deux effets:

– «*effet primaire*» faisant intervenir le site NH (ou CH dans  $C_2H_3^\ominus$ ), et provenant de la variation des interactions monoélectroniques avec le noyau d'hydrogène de la liaison N–H et des interactions biélectroniques dues au doublet libre et à la liaison N–H. A partir de l'état de transition on s'attend principalement, de ce point de vue, à une stabilisation du doublet non-liant et à une déstabilisation de la liaison N–H (ou C–H) par transfert  $2s \rightarrow 2p$  ou  $2p \rightarrow 2s$ , et pour les autres liaisons, à une variation de leur répulsion avec la liaison NH et le doublet et de leur attraction par le noyau d'hydrogène;

– «*effet secondaire*» interprétable uniquement en admettant un réarrangement plus complexe de toutes les orbitales et provenant de la variation des interactions biélectroniques dues aux liaisons ou aux doublets libres autres que la liaison N–H et le doublet de l'azote (ou CH pour  $C_2H_3^\ominus$ ).

On va essayer ici de préciser la grandeur de chaque composante de l'effet primaire, et d'estimer les manifestations de l'effet secondaire.

Une constatation s'impose d'emblée: les variations des  $I_i$ ,  $J_{ii}$  et  $\sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$  sont dans le même sens pour les mêmes liaisons ou des liaisons comparables dans les quatre composés. Cela indique l'analogie des phénomènes lors de l'inversion.

La validité de la méthode de localisation est aussi confirmée par l'assez bonne constance des énergies des liaisons C–H et N–H dans les trois composés azotés pris dans leur conformation privilégiée (Tableau 1).

Tableau 1. *Energies des liaisons C–H et N–H (en u. a.)*

Composé	$C_2H_4NH$	$CH_2ONH$	$CH_2NH$
$E_i(C-H)$	-2,604	-2,666	-2,736
$E_i(N-H)$	-3,722	-3,817	-3,823

Tableau 2. *Energies des liaisons N-C et C-C (en u. a.)*

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup>
E <sub>i</sub> (N-C)	-5,587	-5,451	-6,472	—	—
E <sub>i</sub> (C-C)	-4,596	—	—	-5,556	-5,118

<sup>a</sup> Diméthylène cyclobutène.

On peut ainsi espérer obtenir une systématique d'énergies de liaisons transférables d'un composé à un autre.

De même, le concept habituel de liaison tendue, donc fragile, dans les cycles à trois chaînons, est retrouvé. Ainsi l'énergie de la liaison N-C, qui varie peu de l'aziridine à l'oxaziridine, est notablement inférieure à celle de la liaison N-C dans la méthylène imine. La même constatation peut être faite si l'on compare C-C dans l'aziridine, le diméthylène cyclobutène [8] et l'anion vinyloxy (Tableau 2).

Tableau 3. *Variation des termes énergétiques: Les couches internes*

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>
$\Delta(I_{1sN})$	-0,0011	-0,0012	-0,0010	-0,0014
$\Delta(1sN-n)$	+0,0222	0,0168	0,0296	0,0301
$\Delta(1sN-NH)$	-0,0290	-0,0436	-0,0502	-0,0444
$\Delta\left(\sum_j (2J_{ij} - K_{ij})\right)$	-0,0570	-0,0651	-0,0462	-0,0248
$\Delta E_i(1sN)$	-0,0582	-0,0665	-0,0473	-0,0297
$\Delta E_i(1s \neq N)$	-0,0022	-0,0168	+0,0015	+0,0075
Barrière	-0,0287	-0,0511	-0,0445	-0,0618

$\Delta$  = Différence entre la valeur pour la forme fondamentale et la valeur pour l'état de transition (en u. a.).

## 2. Les couches internes

Seule varie beaucoup l'énergie  $E_i$  de l'orbitale moléculaire 1s de l'azote (ou du carbone correspondant dans l'anion vinyloxy) (Tableau 3). Cette variation du même ordre de grandeur que la barrière d'inversion montre que seul un calcul tenant compte de tous les électrons est, a priori, satisfaisant. Pour ces orbitales moléculaires, le terme  $I_i$  est pratiquement constant et  $V_i$  l'est rigoureusement. La variation de  $E_i$  est donc due presque uniquement à celle des termes biélectroniques  $2J_{ij} - K_{ij}$ , et tend à favoriser la forme fondamentale. Dans les termes biélectroniques, on note surtout une augmentation de l'interaction répulsive avec la liaison N-H et les autres liaisons partant de l'azote, et une diminution de la même interaction avec le doublet non-liant  $n$ , au cours de l'inversion (vide infra).

## 3. Le doublet non-liant $n$ et la liaison N-H (Tableau 4)

Leurs variations d'énergies défavorisent la forme fondamentale. Dans le cas du doublet non-liant,  $V_i$  restant constant, l'effet est purement électronique. D'un

Tableau 4. Variation des termes énergétiques: Le doublet non-liant et la liaison N-H (en u. a.)

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>
$\Delta J_i(n)$	0,108	0,092	0,028	0,092
$\Delta J_{ii}(\text{NH})$	0,006	0,017	0,005	0,007
$\Delta(2I_i + J_{ii} + V_j)(n)$	0,596	0,510	0,451	0,494
$\Delta(2I_i + J_{ii} + V_j)(\text{NH})$	-0,295	-0,164	-0,039	-0,141
$\Delta E_i(n)$	0,118	0,113	0,185	0,092
$\Delta E_i(\text{NH})$	0,009	0,035	0,039	0,061

<sup>a</sup>  $\Delta$  est pris entre  $\varphi = 67^\circ$  et  $\varphi = 20^\circ$ .

Tableau 5. Variation des interactions biélectroniques du doublet non-liant et de la liaison N-H (en u. a.)

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>
$\Delta_1 : (\text{NH}) - \left( \sum_{j \neq n}  2J_{ij} - K_{ij}  \right)$	0,3813	0,2851	+0,2199	0,2712
$\Delta_2 : (n) - \left( \sum_{j \neq \text{NH}}  2J_{ij} - K_{ij}  \right)$	-0,4008	-0,3108	-0,2793	-0,3323
$\Delta_1 + \Delta_2$	-0,0195	-0,0257	-0,0594	-0,0611
$\Delta(n - \text{NH})$	-0,0776	-0,0865	-0,0867	-0,0700

point de vue naïf, comme, lors du passage à l'état de transition, le « caractère 2s » du doublet non-liant diminue, tandis que le « caractère 2p » augmente, on s'attend à ce que la variation d'énergie du doublet non-liant favorise la forme fondamentale. De plus, la répulsion entre  $n$  et NH doit augmenter, car leur distance angulaire diminue, et cet effet s'ajoute au précédent.

On constate que:

a) Comme on peut s'y attendre, le terme d'interaction biélectronique entre  $n$  et NH est beaucoup plus petit dans la forme fondamentale. Ceci est dû à l'augmentation de la distance angulaire et aussi à la concentration de  $n$  et NH (vide infra).

De plus, tous les termes d'interaction biélectronique du doublet non-liant sont plus faibles dans la forme fondamentale, notamment avec les liaisons C-H en « trans » par rapport à lui, à l'exception de l'orbitale  $1s_N$ . Cela nous indique donc une plus grande localisation autour de l'azote du doublet non-liant, ajoutée à un effet angulaire. Enfin, tous les termes d'interaction biélectronique de la liaison N-H sont plus grands dans la forme fondamentale, notamment avec les liaisons C-H en « cis », à l'exception des orbitales  $n$  et  $1s_N$ . Cet effet, dû aux variations des distances angulaires, était attendu.

Si l'on compare, dans les quatre composés, la variation des interactions biélectroniques  $n$  - autres orbitales sauf NH, et NH - autres orbitales sauf  $n$ , on s'aperçoit qu'elles se compensent en partie et (Tableau 5) que la variation globale est plus faible que celle de l'interaction  $n$ -NH.

Tous les termes discutés ici entrent donc au moins qualitativement dans la catégorie « effets primaires ». On voit que les variations de l'interaction du reste de la molécule avec le doublet et la liaison mobile N-H (ou C-H) sont loin de se compenser exactement, en particulier dans les deux composés à liaison double.

Tableau 6. Variations de  $I_i$  et de  $\varepsilon_i$  dans  $C_2H_4NH$  pour le doublet non-liant (en u. a.)

$\varphi$	0°	20°	40°	60°	68°	75°
$I_i(\text{SCF})$	- 9,721	- 9,698	- 9,645	- 9,596	- 9,583	- 9,576
$\varepsilon_i(\text{SCF})$	- 0,347	- 0,352	- 0,366	- 0,385	- 0,393	- 0,399
$\varepsilon_i + I_i(\text{SCF})$	- 10,068	- 10,050	- 10,011	- 9,981	- 9,976	- 9,975
$I_i(\text{loc})$	- 10,097	- 10,060	- 9,981	- 9,888	- 9,854	- 9,826
$\varepsilon_i(\text{loc})$	- 0,399	- 0,463	- 0,488	- 0,514	- 0,525	- 0,534
$\varepsilon_i + I_i(\text{loc})$	- 10,496	- 10,523	- 10,469	- 10,402	- 10,379	- 10,360

En ajoutant cette interaction à l'effet de l'interaction  $n\text{-NH}$  (ou  $n\text{-CH}$ ), on obtient ainsi des valeurs de 2 à 3 fois supérieures à la barrière d'inversion.

Comme, au total, l'ensemble de toutes les interactions biélectroniques défavorise la forme fondamentale, on voit que la variation des autres interactions biélectroniques, qui ne peuvent relever que de « l'effet secondaire », est, elle aussi, supérieure à la barrière d'inversion.

b) Par ailleurs, le terme  $J_{ii}$  est plus grand dans la forme fondamentale, pour le doublet non-liant comme pour la liaison N-H. Cela nous indique une « concentration » du doublet et de la liaison nettement plus importante.

De même, la variation importante de  $I_i$  pour le doublet non-liant défavorise la forme fondamentale. Cette variation n'étant compensée que partiellement par celle du terme  $\sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ , au total, l'énergie du doublet non-liant est plus faible en valeur absolue dans la forme fondamentale (Tableau 6).

Ces résultats ne sont pas interprétables par l'effet primaire: lorsqu'on part de l'état de transition,  $J_{ii}$  devrait varier assez peu, et  $I_i$  devrait augmenter en valeur absolue puisque le doublet se rapproche du noyau d'azote (transfert  $2p \rightarrow 2s$ ).

L'examen des coefficients de l'orbitale moléculaire représentant le doublet non-liant permet de comprendre ces résultats:

On remarque que, dans la conformation de plus basse énergie, le doublet est beaucoup plus localisé sur l'azote que dans les conformations plus proches de l'état de transition. Cette délocalisation du doublet dans les formes planes ou linéaires, analogue à l'hyperconjugaison, entraîne une plus grande dilution de l'orbitale et une augmentation de l'attraction par tous les atomes de la molécule, phénomènes qui diminuent très sensiblement dans la conformation fondamentale, ce qui va bien dans le sens de l'effet observé.

Par ailleurs, le transfert  $2p \rightarrow 2s$  se fait de préférence des  $2p$  à exposants assez grands vers des  $2s$  à exposants assez petits. Le doublet non-liant est donc en même temps plus localisé autour de l'azote (cf. b), mais aussi plus éloigné de celui-ci ( $\xi_{2s} < \xi_{2p}$ ), ce qui diminue encore  $I_i$ .

Il faut d'ailleurs remarquer, à l'appui de ces arguments, que l'on trouve une variation similaire des  $I_i$  pour l'orbitale moléculaire S.C.F. représentant en première approximation le doublet non-liant (Tableau 6). La localisation n'est donc pas à mettre en cause.

De plus, il n'y a pas, en général, corrélation entre  $\varepsilon_i$  et  $I_i$ . On observe en effet une variation des  $\varepsilon_i$  dans le sens opposé à celle des  $I_i$ , et donc conforme au sens



Tableau 7. Variation des interactions biélectroniques couches internes – liaisons N–C et N–O (en u. a.)

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>
$\Delta E_i(\text{NC})$	-0,0467	-0,0380	-0,1395	-0,0985
$\Delta E_i(\text{NO})$	—	-0,1077	—	—
$\Delta(\text{NC} - 1s\text{C})$	0,0287	0,0196	0,0785	0,0705
$\Delta(\text{NO} - 1s\text{O})$	—	0,0380	—	—
$\Delta(\text{NC} - 1s\text{N})$	-0,0214	-0,0103	-0,0374	-0,0215
$\Delta(\text{NO} - 1s\text{N})$	—	-0,0210	—	—

que l'on peut prévoir (Tableau 6) par la variation d'hybridation de l'azote: si le caractère  $2s$  augmente,  $\varepsilon_i$  augmente en valeur absolue. La même situation se retrouve dans le cas des calculs S.C.F. d'un atome: on peut très bien avoir  $|\varepsilon_{2s}| > |\varepsilon_{2p}|$ , ce qui est en accord avec l'image chimique que l'on se fait de l'atome, fondée notamment sur les potentiels d'ionisation, avec  $\zeta_{2s} < \zeta_{2p}$  et donc  $|I_i(2p)| > |I_i(2s)|$  [9, 10].

En conclusion, contrairement à ce qu'on obtient en se limitant aux seuls effets primaires, l'ensemble des variations énergétiques concernant le doublet non-liant et la liaison N–H ne favorise pas la forme fondamentale: les interactions avec les autres orbitales localisées la favorisent, mais elles sont plus que compensées par l'effet, sur chacune de ces deux orbitales, de leur réarrangement.

Ce fait souligne la difficulté d'utiliser, en base étendue, les concepts habituels qu'introduit l'emploi de bases minimales. Nous allons voir que c'est la variation des termes énergétiques attribués aux autres liaisons qui, favorisant la forme fondamentale, assure l'existence d'une barrière d'inversion.

#### 4. Les autres liaisons partant de l'azote

Ces liaisons sont  $2 \times \text{NC}$  dans C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH, NC + NO dans CH<sub>2</sub>ONH, NC( $\sigma + \pi$ ) dans CH<sub>2</sub>NH et CC( $\sigma + \pi$ ) dans CH<sub>2</sub>CH<sup>⊖</sup>. Elles favorisent toutes la forme fondamentale.

On peut remarquer:

a) que la variation d'énergie de la liaison N–C est comparable dans C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH et CH<sub>2</sub>ONH, tandis que la variation d'énergie de la liaison N–O est beaucoup plus grande. Sans doute est-ce là une des causes de la barrière beaucoup plus forte de l'oxaziridine par rapport à celle de l'aziridine (Tableau 7);

b) les liaisons N–C voient leurs coefficients sur l'azote diminuer quand on passe de la forme plane à la forme fondamentale. Cela se traduit par une augmentation des interactions biélectroniques avec  $1s\text{C}$  et  $1s\text{O}$ , et une diminution avec  $1s\text{N}$  (Tableau 7).

La même remarque peut d'ailleurs être faite pour la liaison N–H. On retrouve ainsi le concept du changement d'électronégativité de l'azote avec son hybridation (Tableau 8).

c) le phénomène inverse est observé, quoique plus faible, pour la liaison C–C dans CH<sub>2</sub>CH<sup>⊖</sup>. Ainsi la population de l'orbitale  $2p_z$  du carbone est die 1,336 dans

Tableau 8. Populations atomiques: a) dans l'aziridine, b) dans l'oxaziridine

a) Angle $\varphi$	liaison N-H		liaison N-C		b) Angle $\varphi$	liaison N-H		liaison N-C		liaison N-O	
	N	H	N	C		N	H	N	C	N	O
0°	1,342	0,658	1,198	0,802	0°	1,439	0,561	1,198	0,802	0,950	1,050
68°	1,246	0,754	1,085	0,915	64°	1,294	0,706	1,162	0,838	0,886	1,114

Tableau 9. Variation des interactions biélectroniques des liaisons C-H (en u. a.)

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>
$\Delta(\text{CH}_{\text{cis}} - \text{NH})$	+0,0714	+0,0663	+0,0846	+0,0977
$\Delta(\text{CH}_{\text{cis}} - n)$	-0,0523	-0,0561	-0,0733	-0,0827
$\Delta(\text{CH}_{\text{trans}} - \text{NH})$	+0,0143	-0,0003	+0,0211	+0,0256
$\Delta(\text{CH}_{\text{trans}} - n)$	-0,0172	+0,0001	-0,0285	-0,0392
$\Delta(\text{CH}_{\text{cis}} - \text{NH})$ } + $\Delta(\text{CH}_{\text{cis}} - n)$ }	+0,0191	+0,0102	+0,0113	+0,0150
$\Delta(\text{CH}_{\text{cis}} \text{ total})$	+0,0380	+0,0317	+0,0328	+0,0503
$\Delta(\text{CH}_{\text{trans}} - \text{NH})$ } + $\Delta(\text{CH}_{\text{trans}} - n)$ }	-0,0029	-0,0002	-0,0074	-0,0136
$\Delta(\text{CH}_{\text{trans}} \text{ total})$	+0,0302	+0,0235	+0,0284	+0,0363

(«cis» indique que CH et NH sont «cis» l'un par rapport à l'autre).

la forme fondamentale et de 1,316 dans la forme linéaire. On observe donc un transfert  $\sigma$  de C<sub>1</sub> vers C<sub>2</sub> et un transfert  $\pi$  en sens contraire. (Le phénomène est identique dans le cas de CH<sub>2</sub>NH).

### 5. Les liaisons C-H et les doublets de l'oxygène

On observe une «stéréospécificité» remarquable des liaisons C-H. Ainsi les liaisons C-H voient leur répulsion avec le doublet libre diminuer quand on passe de la forme plane à la forme fondamentale, tandis que leur répulsion avec la liaison N-H augmente à peu près d'autant. Mais les deux variations sont beaucoup plus grandes avec les liaisons C-H «cis» par rapport à la liaison N-H (voir Tableau 9).

On observe le même phénomène avec les deux doublets portés par l'oxygène dans l'oxaziridine.

### 6. Effet primaire. Effet secondaire

Pour les deux derniers types de liaisons étudiées, on trouve que la variation du terme  $2I_i + V_i + J_{ii}$  favorise la forme fondamentale. Ce résultat est qualitativement interprétable par l'effet primaire: en effet on constate que  $J_{ii}$  est presque constant; il s'agit donc en fait de la variation d'attraction des électrons par le noyau d'hydrogène de la liaison N-H, et de répulsion des noyaux, ce qui doit se produire en tout état de cause, même si toutes les orbitales étaient invariables.

Comme toutes ces liaisons sont plus proches du noyau d'hydrogène N–H dans la forme fondamentale que dans l'état de transition, le résultat obtenu montre que les centres de gravité des orbitales sont pour chacune plus proche de l'hydrogène N–H que ne l'est le centre de gravité des noyaux.

Par contre, l'effet primaire ne peut en aucun cas expliquer que la variation de  $\sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$  défavorise autant la conformation fondamentale pour chacune de ces liaisons. La variation de leurs interactions avec toutes les autres liaisons est en effet nettement supérieure à celle avec le doublet de l'azote et la liaison N–H (Tableau 9).

On peut envisager deux variantes de la séparation entre effet primaire et effet secondaire:

– ou bien la variation d'hybridation de l'azote nécessaire au changement de géométrie du doublet et de NH est strictement limitée à une recombinaison de ces orbitales moléculaires. Dans ce cas toutes les autres orbitales doivent être invariantes: le changement des  $2J_{ij} - K_{ij}$  autres que ceux concernant le doublet et NH est dû entièrement à l'effet secondaire;

– ou bien on change entièrement l'hybridation de l'azote, mais alors, par orthogonalité, toutes les orbitales moléculaire changent, bien que vraisemblablement assez peu. L'effet secondaire serait alors limité à la migration du doublet vers les orbitales atomiques à exposants petits, expliquant ainsi non l'existence, mais la grande amplitude de la variation des interactions entre les liaisons éloignées du lieu de la déformation: en effet, le recouvrement à grande distance entre deux orbitales atomiques dépend beaucoup plus de l'ordre de grandeur des exposants que de leurs types  $2s$  ou  $2p$ , surtout en orbitales gaussiennes.

### 7. Analyse globale des résultats

Pour terminer, il est instructif de scinder l'énergie totale en quatre termes:  $(n + \text{NH})$ ,  $(1s\text{N} + \text{autres liaisons partant de l'azote})$ , C–C ou C–O, liaisons CH +  $1s\text{C}$ . On constate bien alors que les variations d'énergie ne sont pas localisées à un bout de la molécule, mais que l'on a un effet plus ou moins alterné au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'azote.

On constate de plus que, dans les deux cycles, les variations de C–C et de  $(\text{CH} + 1s\text{C})$  se compensent presque exactement. Tout se passe donc comme si l'effet était localisé sur l'azote. Au contraire, dans les deux autres, tout se passe comme si la stabilisation était due uniquement aux liaisons C–H, c'est-à-dire à la non-compensation, pour ces seules liaisons, des effets primaires (variation des interactions monoélectronique avec le noyau d'hydrogène N–H et biélectroniques avec le doublet libre et la liaison N–H) et secondaire (variation des interactions biélectroniques avec les liaisons restantes) (Tableau 10). Il semble que ce phénomène soit plus qu'une coïncidence, mais seule l'étude d'autres exemples pourrait nous fixer définitivement à ce sujet.

En conclusion, nous avons retrouvé un certain nombre de phénomènes (liaison tendue – variation d'électronégativité de l'azote – répulsion  $n\text{-NH}$ ) attendus. Par contre, sans conteste, le doublet non-liant et la liaison N–H

Tableau 10. *Analyse globale des résultats énergétiques (en u. a.)*

Composé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	CH <sub>2</sub> ONH	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>2</sub> CH <sup>⊖</sup>
$\Delta E_1^a$	0,127	0,148	0,076	0,153
$\Delta E_2^b$	-0,152	-0,211	-0,070	-0,149
$\Delta E_3^c$	+0,113	+0,082	—	—
$\Delta E_4^d$	-0,117	-0,074	-0,050	-0,063
$\Delta(E_1 + E_2)$	-0,025	-0,063	+0,006	+0,004
$\Delta(E_3 + E_4)$	-0,004	+0,008	-0,050	-0,063
Barrière	-0,029	-0,051	-0,044	-0,059

<sup>a</sup>  $E_1 = E_i(n) + E_i(\text{NH})$ .

<sup>b</sup>  $E_2 = E_i(1s\text{N}) + E_i(\text{NC})$  ou  $E_i(\text{NO})$ .

<sup>c</sup>  $E_3 = E_i(\text{C-C})$  ou  $E_i(\text{C-O})$ .

<sup>d</sup>  $E_4 = E_i(1s\text{C})$  ou  $E_i(1s\text{O}) + E_i(\text{C-H})$ .

tendent à défavoriser la forme fondamentale, ce qui incite à la prudence dans les raisonnements qualitatifs habituels. Ce sont bien les modifications géométriques sur l'azote qui sont évidemment à l'origine de toutes les modifications énergétiques, mais il est clair qu'on ne peut se limiter aux variations de population 2s et 2p de l'azote pour expliquer le phénomène d'inversion, ni aux interactions avec des liaisons voisines supposées invariantes: des réarrangements se propagent d'un bout à l'autre de la molécule sans jamais devenir négligeables, et toutes les interactions deux à deux sont significatives.

Il est aussi intéressant de voir, par application du théorème de Hellmann-Feynman [11] à la fonction d'onde construite sur les orbitales localisées, si l'on retrouve qualitativement les mêmes conclusions, et de discuter l'origine de la barrière d'inversion en termes «d'électrostatique».

Une conclusion importante de ce travail porte sur la comparaison des analyses des résultats SCF [1, 2] et des résultats de la localisation.

Les résultats SCF [1, 2] ont conduit à une image physique «délocalisée» de l'origine des barrières d'inversion, décrite en termes d'interactions entre particules (électrons, noyaux) et de réarrangements électroniques. L'analyse en OM localisées montre que l'origine de la barrière d'inversion ne peut être localisée (par ex. sur le site NH), mais que le phénomène lui-même est délocalisé sur toute la molécule. Un tel résultat est *implicitement* contenu dans les résultats SCF, mais l'analyse en OM localisées permet de le mettre *explicitement* en évidence.

## Références

1. Lehn, J. M., Munsch, B., Millié, Ph., Veillard, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 313 (1969).
2. — — — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **16**, 351 (1970).
3. Foster, J. M., Boys, S. F.: *Rev. mod. Physics* **32**, 300 (1960); Boys, S. F.: *Q. Th. of At. Mol. and the Solid State*, éd. par P. O. Löwdin, p. 253, N.Y.: Ac. Press 1966.
4. Edminton, C., Ruedenberg, K.: *Rev. mod. Physics* **34**, 457 (1963).
5. Lévy, B.: rés. non publié.
6. Kutzelnigg, W.: *J. chem. Physics* **40**, 3640 (1964).
7. — Communication privée.

8. Praud, L., Millié, Ph., Berthier, G.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 169 (1968).
9. Ransil, B.: *Rev. mod. Physics* **32**, 239 (1960).
10. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
11. Epstein, S. T., Hurley, A. C., Wyatt, R. E., Parr, R. G.: *J. chem. Physics* **47**, 1275 (1967).

J. M. Lehn  
Institut de Chimie  
1, rue Blaise Pascal  
F-67 Strasbourg, France

Ph. Millié  
Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.J.F.  
24, rue Lhomond  
F-75 Paris 5e, France