

# Etude théorique de la conformation des complexes moléculaires de type donneur accepteur d'électrons

Roger Arnaud, Danielle Faramond-Baud et Maurice Gelus

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Laboratoire de Chimie Générale, Centre de Tri  
F-38041, Grenoble-Cedex

Reçu le 30 mai 1973

## *Theoretical Study of the Conformation of Donor-Acceptor Molecular Complexes*

The stabilisation energy of donor acceptor molecular complexes given by tetracyanoethylene with thiazole and phenylthiazoles have been calculated by several semiempirical approaches. The results obtained with the Extended Hückel theory, the CNDO/2 method and the PCILO method, the latter a perturbative one, are compared and this comparison shows that the PCILO method is well adapted to the study of molecular complexes. The different contributions to the stabilisation energy and the origin of the intermolecular forces have been discussed in relation to the geometry of the complex. For all the studied complexes, the calculated results obtained by the PCILO method agree very well with experiments.

*Key words:* Donor-acceptor complexes, conformations of ~

### 1. Introduction

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude des forces intermoléculaires responsables de la stabilité des complexes moléculaires de type donneur-accepteur d'électrons dans leur état fondamental. La nature et la contribution relative de ces forces restent encore très controversées [1–3]. L'une des principales difficultés semble résider dans le choix d'un modèle adéquat pour aborder l'étude théorique de ces gros systèmes, et l'évaluation de l'énergie de stabilisation peut être envisagée essentiellement selon deux voies différentes. Dans le premier cas, les molécules constituant le complexe sont considérées séparément et l'énergie de stabilisation est alors calculée en faisant la somme de différentes contributions à l'interaction intermoléculaire. Citons à ce sujet, les travaux de Lippert [4], de Mantione [5] qui ont étudié les systèmes tétracyanoéthylène-méthyl benzènes. Cependant, les différentes contributions intermoléculaires restent très difficiles à évaluer et il apparaît donc intéressant de calculer l'énergie de stabilisation, selon une deuxième voie, c'est-à-dire en considérant le complexe comme un système unique formé des deux molécules. De tels calculs sont devenus possible avec le développement de méthodes semi-empiriques, incluant tous les électrons de valence. Les résultats ainsi obtenus sont nombreux [6], mais varient suivant le nombre et la grandeur des paramètres utilisés.

On sait, d'autre part, que le thiazole ou ses dérivés donnent, avec le tétracyanoéthylène (TCNE) des complexes moléculaires, dont les énergies de stabilisation, exception faite pour le système TCNE-thiazole, ont été mesurées [7, 8].

Nous nous sommes proposés d'étudier quelques uns de ces complexes par la méthode PCILO [9-11], et dans le cas du complexe TCNE-thiazole, nous avons comparé les résultats à ceux obtenus par la méthode de Hückel étendue à tous les électrons de valence (Extended Hückel theory) [12] et par la méthode CNDO [13]. Nous avons aussi tenté de déterminer à priori quelle était la conformation de ces systèmes.

## 2. Les méthodes utilisées; le choix des paramètres et des géométries

Si on considère le complexe TCNE-thiazole comme un système unique, il est hors de question de faire un calcul du type «*ab initio*». Cependant, pour étudier la conformation des molécules, il semble nécessaire de tenir compte de tous les électrons de valence. Aussi, avons nous utilisé les méthodes «extended Hückel», CNDO/2, qui sont déjà bien connues et la méthode PCILO, plus récente.

### *La méthode EH*

C'est la méthode la plus simple et elle a parfois été appliquée à l'étude de la forme des molécules [14].

### *La méthode CNDO/2*

C'est une méthode du type S.C.F. Nous avons utilisé la version CNDO/2, dont le programme a été écrit par Dobosh [15], la base d'orbitales étant la base minimum d'orbitales de Slater. Nous avons, dans ces calculs, rencontré des problèmes de convergence, qui ont été résolus en adoptant la technique proposée par Chesnut [6e].

### *La méthode PCILO*

La méthode PCILO est basée sur un traitement de perturbation qui introduit des termes d'énergie de corrélation [9-11].

On construit un déterminant de Slater à partir d'un ensemble raisonnable d'orbitales liantes localisées sur les liaisons chimiques. Ces orbitales liantes  $|i\rangle$  sont obtenues en faisant une combinaison linéaire d'orbitales hybrides prises deux à deux :

$$|i\rangle = C_{i1} |i_1\rangle + C_{i2} |i_2\rangle$$

$i_1$  et  $i_2$  étant les orbitales hybrides, chacune d'entre elles appartenant à l'un des deux atomes intervenant dans la liaison. A chaque orbitale liante  $|i\rangle$  est associée une orbitale antiliante  $|i^*\rangle$ , qui lui est orthogonale

$$|i^*\rangle = -C_{i2} |i_1\rangle + C_{i1} |i_2\rangle.$$

Les orbitales liantes permettent de construire la fonction d'onde d'ordre zéro et les orbitales antiliantes, des déterminants de Slater correspondants aux configurations excitées. Celles-ci se répartissent en deux catégories selon que l'excitation correspond ou non au transfert d'un électron d'une liaison à une autre. L'énergie de l'état fondamental est obtenue par un développement de perturbation du type Rayleigh-Schrödinger.

La méthode PCILO s'avère très avantageuse, car l'utilisation de la technique de perturbation à partir d'orbitales localisées, l'approximation du recouvrement différentiel nul (ZDO) réduisent considérablement le temps de calcul. De plus, elle s'avère plus adaptée que la méthode CNDO/2 aux problèmes de conformation de molécules conjuguées [16].

#### *Choix des paramètres*

Dans le cas de la méthode «Extended Hückel», le facteur de proportionnalité intervenant dans le calcul des éléments non diagonaux a été pris égal à 0,75.

Pour appliquer la méthode PCILO au calcul du thiazole, il est nécessaire d'évaluer les intégrales faisant intervenir les orbitales de l'atome de soufre. Ces intégrales ont été calculées à partir des formules proposées par Malrieu [17]; les orbitales  $3d$  n'ont pas été prises en compte: il est apparu, à la suite des travaux de Schwartz [18] et Hillier [19] que les orbitales  $s$  et  $p$  forment une base suffisante dans un problème de conformation.

#### *Choix des géométries moléculaires*

Il a été supposé, dans tous les calculs, que la géométrie des molécules constituant le complexe était identique à celle des molécules isolées.

Pour les TCNE, la géométrie adoptée est celle déterminée par Bekoe et Trueblood [20] à partir de mesures cristallographiques, et dans le cas du thiazole sa géométrie a été définie par ailleurs [21]. Dans le cas des phényl-thiazoles le problème est différent, car leur géométrie n'a pas été déterminée expérimentalement. Nous avons considéré que la molécule de phényl-thiazole était une molécule plane. En effet, des calculs préliminaires par la méthode PCILO visant à déterminer la conformation la plus stable des monophényl-thiazoles n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'une barrière de rotation dépassant 0,6 kcal/mole, énergie qui n'est pas suffisante pour empêcher, en solution, la libre rotation du groupement phényle. Ce sujet a été abordé récemment par Trinajstić et Galasso [22, 23], mais il ne semble pas qu'il ait reçu une solution définitive.

En ce qui concerne le complexe lui-même, nous avons adopté une structure de type «sandwich», les plans des molécules de TCNE et de thiazole étant maintenus parallèles.

L'énergie de stabilisation du complexe est calculée par différence entre l'énergie totale du complexe et celle obtenue en faisant la somme des énergies des deux molécules constituant le complexe. La variation de l'énergie de stabilisation est étudiée en fonction des deux paramètres possibles: la distance interplan  $R$  et la disposition relative des molécules, qui peut se caractériser par l'angle  $\theta$ , tel qu'il est défini dans la Fig. 1.

### **3. Résultats et discussions**

#### *a) Etude comparée du complexe TCNE-thiazole par les méthodes EH, CNDO/2 et PCILO*

Nous avons résumé dans le Tableau 1 la variation de l'énergie de stabilisation  $\Delta E$  en fonction de la distance interplan  $R$ .

Tableau 1

$R$ (Å)	$\Delta E$ kcal/mole <sup>-1</sup> EH	$\Delta E$ kcal/mole <sup>-1</sup> CNDO/2	$\Delta E$ kcal/mole <sup>-1</sup> PCILO
1,25	-2509,2	- 35,5	
1,4		-253,4	
1,5	- 1510,7	- 301,1	
1,6		-304,2	191,6
1,75	- 834,32	-254,1	74,0
2,0	- 416,8	-154,3	1,4
2,15		- 2,5	- 9,2
2,25	- 95,9		- 10,9
2,35	- 19,4		- 10,5
2,5			- 8,5
3,0			- 2,5
3,4			- 1,0

L'examen de ces résultats montre qu'aucun minimum d'énergie n'est observé en appliquant la méthode «EH». La même observation a été faite par Wold [24] qui a étudié le complexe TCNE-benzène. Ceci est probablement dû aux approximations faites dans le calcul de l'énergie, que est simplement prise égale à la somme des valeurs propres de l'hamiltonien. Il ne semble donc pas que cette méthode soit convenable pour évaluer l'énergie de stabilisation d'un complexe.

Dans le cas des méthodes CNDO/2 et PCILO, au contraire, un minimum d'énergie est obtenue pour des valeurs de  $R$  valant respectivement 1.60 Å et 2.25 Å. Les énergies correspondantes étant de -304,2 et -10,9 kcal/mole. Nous ne possédons aucune donnée expérimentale sur distance interplan et sur l'énergie de formation due complexe TCNE-thiazole. Par comparaison avec des complexes voisins, on peut donner un ordre de grandeur des valeurs:  $R$  devrait être compris entre 3,2 et 3,5 Å,  $\Delta E$  entre -6 et -9 kcal/mole. Il apparait donc que la méthode PCILO donne une image plus proche de la réalité que la méthode CNDO/2 et il y a lieu de discuter ce résultat.

La valeur de  $\Delta E$  obtenue par la méthode CNDO/2 est nettement trop élevée et la valeur de  $R$  trop faible; ces mêmes faits avaient été notés par Chesnut [6e] dans une étude du complexe TCNE-benzène, ainsi que dans d'autres travaux concernant la liaison hydrogène [25, 26], qui met en jeu des interactions à grande distance. Il avait déjà été remarqué [13] que la méthode CNDO donnait des énergies de liaison trop grandes et qu'elle n'était pas toujours apte à rendre compte des propriétés des systèmes conjugués [16, 27]. Pour expliquer ce résultat, on peut rappeler que la méthode CNDO est basée sur le schéma SCF, que l'on sait peu adapté dans les problèmes faisant intervenir des distances plus grandes que celles mises en jeu dans les liaisons chimiques classiques. D'autre part, la méthode a été mise au point en introduisant des approximations sur les intégrales et des paramètres, qui sont certainement moins valables dans le cas d'un complexe. En dernier lieu, les calculs du type SCF, dans l'approximation LCAO, sans interaction de configuration, ne sont vraiment significatifs que s'il est possible de définir des orbitales moléculaires pour décrire le système étudié. Or, dans un complexe de transfert de charge, les deux molécules initiales restent bien individualisées, et, dans l'état fondamental, il est douteux que l'on puisse avoir une

bonne description avec des orbitales moléculaires occupées, étendues à tout le système, si la distance expérimentale présumée est de l'ordre de 3.5 Å. Il est possible que l'ensemble des résultats obtenus par la méthode CNDO/2 soit amélioré en introduisant une interaction de configuration, mais, a priori, les temps de calcul seraient très importants, et disproportionnés par rapport au but recherché.

Les résultats obtenus par la méthode PCILO sont très différents, et beaucoup plus proches de la réalité expérimentale. Ceci n'est pas surprenant, dans la mesure où la méthode PCILO, qui repose sur un traitement de perturbation, tient compte explicitement de l'énergie de corrélation, qui est d'autant plus importante que les distances sont grandes. Avant d'examiner l'origine des différentes contributions à l'énergie de stabilisation, on peut mettre en évidence le rôle que joue l'énergie de corrélation. Dans la description d'un complexe par la méthode de CNDO/2, il apparaît que les liaisons des molécules initiales, et notamment celles du TCNE, sont très fortement polarisées. Or, plus une liaison devient polaire, plus la corrélation intralaison diminue, ce qu'on peut constater en remarquant que, pour une liaison localisée polarisée, la correction due à la diexcitation intralaison s'écrit [11]:

$$\varepsilon_{ii} = \frac{K_{ii}^2}{\Delta E \left( \frac{i^* \bar{i}^*}{i \bar{i}} \right)}$$

avec

$$K_{ii} = C_{i1}^2 C_{i2}^2 (g_{i1i1} + g_{i2i2} - 2g_{i1i2})$$

intégrale qui s'annule lorsque la liaison  $i$  a sa polarité égale à 1. Il est donc possible que les calculs variationnels du type SCF ne tiennent pas compte de cette diminution de la corrélation intramoléculaire au cours de la formation du complexe.

Bien que la méthode PCILO donne des résultats plus satisfaisants, elle conduit encore à une énergie de stabilisation trop grande, et à une distance interplan  $R$  trop petite. Ce résultat est probablement dû à la sous-estimation de la répulsion électronique, comme dans la méthode CNDO/2. Rien d'étonnant à cela, puisque les approximations concernant le calcul des intégrales introduites la méthode CNDO/2 sont reprises dans la méthode PCILO: le recouvrement différentiel est négligé, et toutes les intégrales atomiques sont évaluées à partir d'orbitales atomiques  $s$ , ces deux approximations concourant à sous estimer la répulsion.

Un autre point est la variation de l'énergie de stabilisation avec l'angle  $\theta$  (Fig. 1). Là, les deux méthodes donnent des résultats identiques: pour une distance  $R$  égale à 3,4 Å, de l'ordre de la distance expérimentale, la conformation la plus stable correspond à un angle  $\theta$  de 90°, alors que pour la distance  $R$  minimum calculée, l'angle  $\theta$  est de 0°. Il n'est pas possible de tirer une conclusion de ces résultats, d'autant plus que des calculs effectués sur le même système, mais par une technique différente [8], donnait, pour une distance  $R$  égale à 3,4 Å, une énergie minimum pour  $\theta = 0^\circ$ . Quoiqu'il en soit les différences d'énergies mises en jeu sont trop petites pour être significatives.

Il peut être intéressant de comparer les énergies apparaissant aux différents ordres du développement de perturbation dans la méthode PCILO et l'énergie calculée par la méthode CNDO/2, les résultats correspondants étant rassemblés dans le Tableau 2.

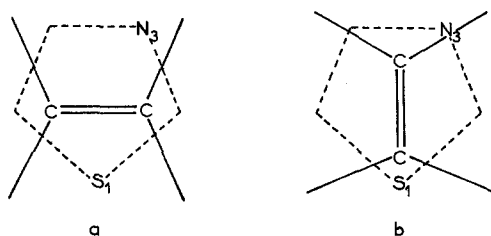
Fig. 1. Définition de l'angle  $\theta$ . a  $\theta = 0^\circ$ ; b  $\theta = 90^\circ$ 

Tableau 2

Energie <sup>a</sup> (kcal mole <sup>-1</sup> )	Thiazole	TCNE	Complexe (R = 2.0 Å)
Fondamental $E_0$	+ 177,01	+ 352,62	+ 779,58
$E_0$ + monoexcitations	+ 14,94	- 6,01	- 27,15
Après 2ème ordre	- 131,33	- 429,15	- 550,80
Après 3ème ordre	- 90,08	- 94,52	- 59,39
E CNDO/2	- 28868,48	- 55335,31	- 84327,57

<sup>a</sup> Les énergies sont exprimées par rapport à l'énergie totale obtenue par la méthode CNDO/2.

L'examen des résultats permet de faire les remarques suivantes:

- Pour les molécules isolées, comme pour le complexe, la somme de l'énergie du fondamental et des contributions des monoexcitations apparaissant au deuxième ordre, est très proche de l'énergie calculée dans le schéma CNDO/2.

- L'énergie au second ordre est fortement négative, l'énergie au troisième ordre est légèrement positive, et tempère l'abaissement excessif de l'énergie correspondant au second ordre. Ces remarques semblent être caractéristiques de la méthode [11] dans laquelle les contributions énergétiques ont, au moins jusqu'au deuxième ordre du traitement de perturbation, une signification physique que nous allons discuter maintenant.

#### b) Examen des différentes contributions énergétiques dans le complexe

Il nous est apparu intéressant de regarder parmi les contributions énergétiques apparaissant dans le développement de perturbation, celles qui sont «sensibles» à la variation de la distance intermoléculaire et celles qui participent à la stabilisation du complexe. Les résultats détaillés sont donnés dans le Tableau 3 pour le système TCNE-thiazole. Les remarques sont les mêmes que celles déduites de l'étude du TCNE-benzène [28] et peuvent être étendues à tous les complexes envisagés.

Pour faire apparaître à la fois la variation avec  $R$  et la participation «effective» à la stabilisation du complexe, nous donnerons pour chacune des contributions les valeurs de  $\Delta E$ ; nous faisons figurer dans la dernière colonne du tableau les énergies  $E_\infty$  (somme des contributions des deux molécules isolées) correspondantes. On peut raisonnablement penser que l'analyse ainsi faite des différents

Tableau 3

Contributions énergétiques (kcal mole <sup>-1</sup> )	R (Å)	1,75	2,0	2,15	2,25	2,35	2,50	3,0	3,4	E <sub>∞</sub> (kcal mole <sup>-1</sup> )
Fondamental ΔE <sub>0</sub>		+ 310,16	+ 126,17	+ 71,95	+ 49,06	+ 32,23	+ 14,32	+ 2,30	+ 0,40	- 83674,16
m <sub>1</sub> <sup>a</sup>		0	0	0	0	0	0	0	0	- 53,50
m <sub>2</sub> <sup>b</sup>		- 418,43	- 231,72	- 155,74	- 117,63	- 87,82	- 55,54	- 10,41	- 2,39	- 467,21
d <sub>1</sub> <sup>c</sup>		0	0	0	0	0	0	0	0	- 167,90
d <sub>2</sub> <sup>d</sup>		- 14,20	- 8,53	- 6,35	- 5,25	- 4,36	- 3,33	- 1,48	- 0,84	- 401,52
Energie après le 2 <sup>e</sup> ordre ΔE <sub>2</sub>		- 122,47	- 114,08	- 90,14	- 74,92	- 59,95	- 44,55	- 9,59	- 2,83	- 84764,29
m <sub>1</sub> - d <sub>1</sub> <sup>e</sup>		0	0	0	0	0	0	0	0	+ 7,99
m <sub>1</sub> - m <sub>1</sub> <sup>e</sup>		- 0,50	- 0,42	- 0,38	- 0,36	- 0,34	- 0,31	- 0,28	- 0,23	+ 25,92
m <sub>1</sub> - m <sub>2</sub> <sup>e</sup>		- 25,61	- 15,52	- 10,96	- 8,54	- 6,57	- 4,33	- 0,91	- 0,22	+ 6,33
m <sub>1</sub> - d <sub>2</sub> <sup>e</sup>		- 0,54	- 0,46	- 0,42	- 0,39	- 0,37	- 0,33	- 0,25	- 0,19	+ 29,89
m <sub>2</sub> - d <sub>2</sub> <sup>e</sup>		- 1,53	- 0,63	- 0,35	- 0,23	- 0,15	- 0,07	- 0,01	0	+ 9,78
d <sub>1</sub> - d <sub>2</sub> <sup>e</sup>		+ 4,72	+ 2,82	+ 2,09	+ 1,73	+ 1,43	+ 1,09	+ 0,48	+ 0,27	+ 150,77
m <sub>2</sub> - m <sub>2</sub> <sup>e</sup>		+ 240,41	+ 120,89	+ 84,60	+ 65,61	+ 50,27	+ 32,99	+ 6,87	+ 1,69	- 24,99
d <sub>2</sub> - d <sub>2</sub> <sup>e</sup>		+ 15,5	+ 8,85	+ 6,37	+ 5,13	+ 4,16	+ 3,06	+ 1,2	+ 0,63	+ 189,74
Energie après le 3 <sup>e</sup> ordre ΔE		+ 73,96	+ 1,44	- 9,21	- 10,89	- 10,53	- 8,48	- 1,98	- 0,84	- 84388,40

<sup>a</sup> Energie de polarisation (monoexcitation dans une même liaison  $\left(\frac{i^*}{i}\right)$ ).

<sup>b</sup> Energie de délocalisation ou de transfert de charge (monoexcitation dans deux liaisons différentes  $\left(\frac{j^*}{i}\right)$ ).

<sup>c</sup> Energie de corrélation intra-liaison (diexcitation dans une liaison  $\left(\frac{i^* i^*}{i i^*}\right)$ ).

<sup>d</sup> Energie de corrélation inter-liaison ou de dispersion (monoexcitation dans deux liaisons différentes  $\left(\frac{i^* j^*}{i j}\right)$ ).

<sup>e</sup> Interaction entre les différents termes mentionnés ci-dessus.

termes énergétiques nous permet de traduire en gros les interactions intermoléculaires compte tenu des hypothèses de départ: recouvrement différentiel nul et orbitales localisées.

L'analyse du Tableau 3 montre que les contributions fortement dépendantes de la distance  $R$  sont également celles dont le « poids » dans l'énergie de formation du système est important. Nous consacrerons l'essentiel de la discussion à l'examen des termes énergétiques intervenant à l'ordre 2 car il est possible d'en donner une interprétation physique

### 1. Energie de polarisation et de corrélation intra-liaison

Ces énergies sont constantes quelque soit  $R$  et ne participent pas à la stabilisation du complexe, ce qui semblerait logique puisque les géométries intramoléculaires sont figées. Paradoxalement, la corrélation intralialison est fortement sous-estimée, compte tenu des approximations faites, comme cela a été vu plus haut.

### 2. Energie de délocalisation ou de transfert de charge

Elle résulte de l'excitation du type  $i \rightarrow j^*$  qui conduit à la délocalisation des électrons de la liaison  $i$  vers la région de la liaison  $j$ . Cette énergie dépend fortement de  $R$  et sa contribution à la formation du complexe est importante.

### 3. Energie de corrélation interliaison ou de dispersion

De l'analyse des résultats, il ressort que ce terme varie peu en fonction de la distance intermoléculaire  $R$ . Effectivement, compte tenu de l'approximation ZDO, seules les contributions de diexcitations sans transfert de charge représentées par les intégrales  $(ij|i^*j^*)$  interviennent, les intégrales  $(ij|k^*l^*)$  correspondant à des interactions avec transfert de charge étant nulles. Une diexcitation interliaison correspond alors à une double monoexcitation  $i \rightarrow i^*$  et  $j \rightarrow j^*$ . L'interaction entre les distributions dipolaires  $ii^*$  et  $jj^*$  diminue comme  $r^{-3}$  quand la distance  $r$  entre les liaisons  $i$  et  $j$  augmente. L'expression de l'énergie de corrélation inter-liaison est donnée par [11]:

$$d_2 = \sum_i \sum_{i < j} \frac{4(ij|i^*j^*)^2}{E_0 - E\left(\frac{i^*j^*}{ij}\right)}$$

avec

$$E_0 - E\left(\frac{i^*j^*}{ij}\right) = e_{j^*} + e_{i^*} - e_j - e_i - J_{ii^*} - J_{jj^*} + K_{ii^*} + K_{jj^*}.$$

Le terme du dénominateur correspond donc à la somme  $\Delta_{jj^*}$  et  $\Delta_{ii^*}$  énergies de polarisation indépendantes des variations de la géométrie intermoléculaire. Quant au numérateur, il comprend les intégrales coulombiennes calculées dans le cadre CNDO/2 c'est-à-dire sur des orbitales  $s$  de Slater: ces intégrales ne varient notablement avec  $R$  que pour des distances interatomiques classiques, leur variation pour des distances supérieures à 2 Å est très faible. Ceci explique qu'à partir de 2,5 Å,  $d_2$  décroît beaucoup moins vite que  $m_2$  quand  $R$  augmente. La contribution inter-liaisons est donc faible; or il s'agit dans notre cas d'une interaction dipôle-dipôle où  $i$  et  $j$  sont définis sur deux liaisons différentes et de plus très éloignées.



Nous remarquons enfin que la correction la plus importante, au troisième ordre, est fournie par l'énergie de délocalisation-délocalisation et que cette correction est positive.

c) *Variation de l'énergie de stabilisation pour les systèmes TCNE-phényl thiazoles*

Les résultats obtenus par la méthode PCILO pour le complexe TCNE-thiazole étant convenables, nous avons envisagé l'étude des complexes du TCNE avec quelques dérivés phényles du thiazole; il était en effet intéressant de connaître «l'aptitude» de cette méthode à rendre compte de la variation de l'énergie de stabilisation dans une famille de composés. Les grandeurs expérimentales qui permettent de chiffrer la stabilité d'un complexe moléculaire  $\pi$  sont la constante de stabilité  $K$  et mieux l'enthalpie de formation  $\Delta H$ ; ces grandeurs ont été mesurées dans le cadre d'une étude en solution des systèmes TCNE-phényl-thiazoles [7]. Si l'on connaît la variation de l'énergie de formation dans les systèmes envisagés, il sera par contre plus difficile de comparer les ordres de grandeur des énergies mesurées et calculées, aucune mesure n'ayant été faite en phase gazeuse.

Pour la conformation correspondant à  $\theta = 0^\circ$ , nous avons illustré sur la Fig. 2 la variation d'énergie  $\Delta E$  en fonction de la distance intermoléculaire. Dans le Tableau 4 les résultats obtenus pour la distance d'équilibre sont résumés et

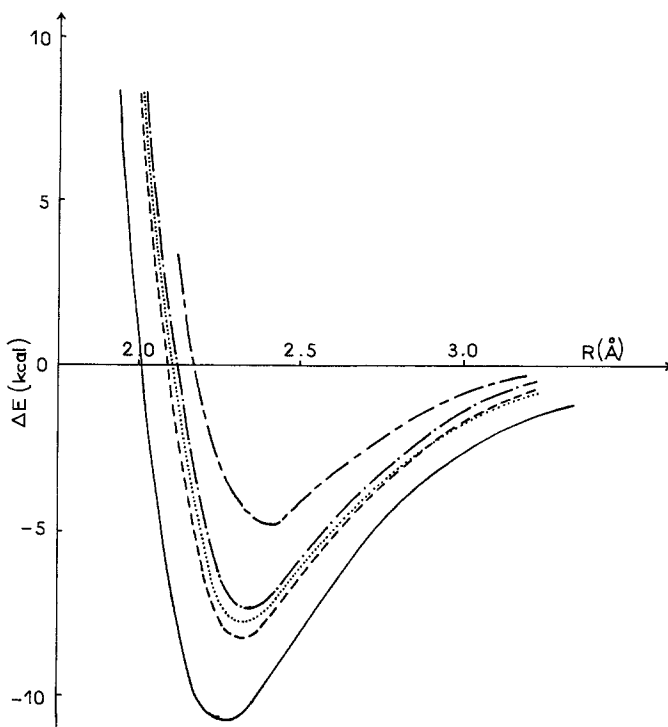


Fig. 2. Courbe d'énergie potentielle des complexes fermés entre le TCNE et différents thiazoles: — thiazole — — — Phényl-4 thiazole ..... Phényl-2 thiazole — · — Phényl-5 thiazole — — — Di-phényl-2,4 thiazole

Tableau 4

Donneurs	Phényl-4 thiazole	Phényl-2 thiazole	Phényl-5 thiazole	Diphényl-2,4 thiazole
$R_{eq}$ (Å)	2,32	2,34	2,35	2,41
$\Delta E$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	-8,31	-7,76	-7,42	-4,83
$K$ (l · mole <sup>-1</sup> )	6,65	4,48	4,98	3,62
$\Delta H$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	- 3,9	- 2,9	- 3,1	- 2,5

figurent également dans ce tableau les constantes  $K$  et les enthalpies de formation  $\Delta H$  mesurées dans le tétrachlorure de carbone à 20° C.

Les énergies de stabilisation obtenues rendent assez bien compte de la variation de la «force» des complexes: compte tenu des résultats obtenus avec le thiazole, les  $\Delta E$  calculés diminuent lorsque le nombre de substituants phényle sur le cycle thiazolique augmente, ce qui est en accord avec les mesures expérimentales.

Les valeurs des énergies calculées sont voisines de celles obtenues par Lippert [4] et Mantione [3] pour une série de complexes formés entre le TCNE et des hétérocycles pentagonaux. On peut également avoir une idée approchée de l'enthalpie de formation en phase gazeuse en se référant aux travaux de Kroll [29] sur les complexes TCNE-méthylbenzènes; en l'absence d'interaction avec le solvant, l'énergie de stabilisation est fortement augmentée, à titre d'exemple, Briegleb [30] dans une étude sur le système TCNE-durène dans le tétrachlorure de carbone a obtenu les valeurs suivantes:  $K = 14,061 \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta H = 5,48 \text{ kcal mole}^{-1}$ , en phase gazeuse ces valeurs sont respectivement de  $11\,800 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$  et  $-10,1 \text{ kcal mole}^{-1}$ . Les valeurs des énergies calculées, quoique certainement un peu fortes, se comparent favorablement aux valeurs attendues.

#### Remarque

Les calculs ont été effectués sans itération sur les polarités; on pouvait se demander si cette simplification était légitime pour les systèmes envisagés qui ont des charges nettes assez importantes (le TCNE en particulier). Un calcul avec itération sur les polarités a été effectué sur le système TCNE-phényl-5 thiazole; pour le TCNE un nombre de cycle d'itération supérieur à 20 était nécessaire pour atteindre la convergence avec le programme original; nous l'avons accélérée en utilisant au  $i^{\text{ème}}$  cycle pour les coefficients des orbitales hybrides atomiques la demi-somme des valeurs obtenues aux cycles  $(i-2)$  et  $(i-1)$ . Les résultats avec ou sans itération sont sensiblement les mêmes:  $\Delta E_{\text{iter}} = -7,93 \text{ kcal mole}^{-1}$  (au lieu de  $-7,42 \text{ kcal mole}^{-1}$ ); nous constatons une diminution de l'énergie de polarisation mais le «poids» relatif des différentes contributions énergétiques à l'énergie de stabilisation est conservé, de ce fait le processus itéraitif n'a pas été retenu pour les autres calculs.

#### 4. Conclusion

Notre but n'était pas d'obtenir des résultats quantitatifs, mais de voir dans quelle mesure les méthodes actuelles permettent de rendre compte de la géométrie d'un complexe.

L'analyse des ordres relatifs, comparés aux valeurs estimées montrent que la méthode PCILO semble mieux appropriée à l'étude du problème d'interactions à moyenne distance et se révèle par sa remarquable rapidité un précieux outil de travail dans les problèmes de conformation.

Le problème intéressant était aussi de rendre compte de la nature des forces mises en jeu dans de tels complexes; la méthode CNDO/2 donne un résultat énergétique global, difficile à relier à des notions structurales. La méthode PCILO, au contraire permet d'interpréter physiquement les différentes contributions énergétiques jusqu'au 2<sup>ème</sup> ordre. Mais, du fait qu'elle est limitée par des approximations, elle ne rend pas compte des termes de polarisation, de dispersion intermoléculaires, mais seulement de la contribution de transfert de charge.

Notons que quelle que soit la méthode de calcul variationnelle (CNDO/2 ou diverses approches SCF) ou perturbative (PCILO), les résultats conduisent toujours à une énergie de stabilisation trop élevée. Aussi se pose le problème suivant important: cet abaissement d'énergie  $\Delta E$  calculé théoriquement représente-il uniquement l'énergie d'interaction correspondant à l'expérience ( $\Delta E = E_{AD} - (E_A + E_D)$ ), ou tient-il compte aussi d'un abaissement d'énergie dû au fait que chaque molécule composante A et D dans le système moléculaire A-D profite de la présence de sa voisine pour améliorer sa description propre.

*Remerciements.* Les auteurs remercient Messieurs G. Berthier et J. P. Malrieu pour les fructueuses discussions concernant ce travail.

## Références

1. Dewar, M. J. S., Thompson, C. C. Jr.: *Tetrahedron Suppl.* **7**, 97 (1966)
2. Claverie, P., Malrieu, J. P.: *J. Chim. Phys.* **65**, 735 (1968)
3. Mantione, M. J.: Dans: Pullman, B. (Ed.): *Molecular association in biology*, p. 411. New York: Academic Press 1968
4. Lippert, J. L., Hanna, M. W., Trotter, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4035 (1969)
5. Mantione, M. J.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **15**, 141 (1969)
- 6a. Sundaram, K., Prucell, W. P.: *Int. J. Quant. Chem.* **5**, 107 (1971)
- 6b. Flurry, R. L.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **23**, 1 (1971)
- 6c. Yoshida, Z., Kobayashi, T.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **23**, 67 (1971)
- 6d. Chesnut, D. B., Moseley, R. W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 230 (1969)
- 6e. Chesnut, D. B., Wormer, P. E. S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **20**, 250 (1971)
7. Arnaud, R., Bonnier, J. M.: *J. Chim. Phys.* **66**, 954 (1969)
8. Bonnier, J. M., Arnaud, R.: *J. Chim. Phys.* **68**, 1519 (1971)
9. Diner, S., Malrieu, J. P., Claverie, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 1 (1969)
10. Malrieu, J. P., Claverie, P., Diner, S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 18 (1969)
11. Diner, S., Malrieu, J. P., Jordan, F., Gilbert, M.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **15**, 100 (1969)
12. Hoffmann, R.: *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); **40**, 2475 (1964)
13. Pople, J. A., Beveridge, D. L.: *Approximate molecular orbital theory*. New York: McGraw-Hill 1970
14. Allen, L. C., Russell, J. D.: *J. Chem. Phys.* **46**, 1029 (1967)
15. Dobosh, P. A.: *Quantum chemistry program exchange*. University of Indiana, Bloomington, Indiana
16. Perahia, D., Pullman, A.: *Chem. Phys. Letters* **19**, 73 (1973)
17. Malrieu, J. P.: *Communication personnelle*.
18. Schwartz, F.: *J. Chem. Phys.* **51**, 4182 (1969)
19. Hillier, I. H., Saunders, V. R., Wyatt, J. P.: *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2665 (1970)
20. Bekoe, D. A., Trueblood, K. N.: *Z. Krist.* **113**, 1 (1960)
21. Bonnier, J. M., Arnaud, R.: *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **270**, 885 (1970)

22. Bodor, N., Farkas, M., Trinajstić, N.: *Croat. Chem. Acta* **43**, 107 (1971)
23. Galasso, V., Trinajstić, N.: *Tetrahedron* **28**, 2799 (1972)
24. Wold, S.: *Acta Chem. Scand.* **20**, 2377 (1966)
25. Murthy, A. S. N., Davis, R. E., Rao, C. N. R.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **13**, 81 (1969)
26. Schuster, P.: *Int. J. Quant. Chem.* **3**, 851 (1969)
27. Gropen, O., Seip, H. M.: *Chem. Phys. Letters* **11**, 445 (1971)
28. Baud, D.: Thèse 3ème cycle, Grenoble 1972
29. Kroll, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1097 (1968)
30. Briegleb, G., Czekalla, J., Reuss, G.: *Z. Physik. Chem. (Neue Folge)* **30**, 334 (1961)

Dr. M. Gelus  
Université Scientifique et Médicale de Grenoble  
Laboratoire de Chimie Générale  
B.P. n° 53 – Centre de Tri  
F-38041 Grenoble-Cedex, France