

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

## Structure électronique de la formamide et de l'urée

Méthode L.C.A.O. améliorée

Par

ANDRÉ JULG et PIERRE CARLES

La structure électronique de la formamide et de l'urée est étudiée par la méthode L.C.A.O. améliorée. L'énergie de transition  $N \rightarrow V$  obtenue pour la formamide (7,3 eV) est en bon accord avec la valeur expérimentale (7,2 eV). La première transition  $N \rightarrow V$  de l'urée se situe vers 7,5 eV. Expérimentalement la valeur de celle-ci n'est pas connue, cependant ce résultat paraît correct par comparaison avec les énergies de transition dans la série des dérivés *thio* correspondants.

Die Elektronenstruktur des Formamids und des Harnstoffs wird mit Hilfe des verbesserten LCAO-Verfahrens untersucht. Die für den  $N \rightarrow V$ -Übergang des Formamids berechnete Energie (7,3 eV) stimmt gut mit dem experimentellen Wert (7,2 eV) überein. Der erste  $N \rightarrow V$ -Übergang des Harnstoffs sollte bei 7,5 eV liegen. Ein experimenteller Wert dafür fehlt; jedoch scheint der Wert im Vergleich mit den Anregungsenergien der entsprechenden *Thioderivate* vernünftig zu sein.

The electronic structure of formamide and urea is studied by the improved LCAO method. The  $N \rightarrow V$  transition energy obtained for formamide (7,3 eV) agrees well with the experimental value (7,2 eV). The first urea  $N \rightarrow V$  transition should lie at 7,5 eV. An experimental value for it is not known, but this result seems to be correct in view of the transition energies in the corresponding *thio* derivatives.

Poursuivant nos recherches sur la conjugaison du doublet de l'azote avec des systèmes insaturés [7] nous avons abordé le problème de la structure électronique de la formamide et de l'urée par la méthode L.C.A.O. améliorée proposée par l'un de nous. Nous ne reviendrons pas sur son principe, renvoyant le lecteur intéressé à des articles antérieurs [5, 6].

### Structure de la formamide

Les calculs ont été faits en adoptant la géométrie suivante:

$$d_{C-N} = 1,34 \text{ \AA}, d_{C-O} = 1,24 \text{ \AA}, \widehat{OCN} = 123^\circ [9].$$

Bien que la molécule ne soit pas tout à fait plane [2] nous avons négligé le défaut de planéité, estimant que sa prise en considération n'apporterait que des modifications non significatives sur les résultats numériques obtenus. Si bien que nous avons réduit le problème à celui des seuls électrons  $\pi$ .

Pour orbitales atomiques nous avons choisi des fonctions hydrogénoïdes, les charges effectives de celles-ci étant déterminées par essais successifs pour être suffisamment cohérentes avec les charges trouvées. Aucune déformation des orbitales  $\sigma$  n'a été introduite.

Charges effectives des orbitales atomiques :

$$Z_C = 3,30; Z_N = 3,95; Z_O = 4,45.$$

Les fonctions d'onde moléculaires construites sur les orbitales atomiques orthogonalisées et les énergies associées sont :

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0,8477 \chi_1 + 0,4766 \chi_2 + 0,2330 \chi_3 \\ \varphi_2 = -0,4595 \chi_1 + 0,4399 \chi_2 + 0,7716 \chi_3 \\ \varphi_3 = 0,2653 \chi_1 - 0,7611 \chi_2 + 0,5918 \chi_3 \end{cases} \begin{cases} e_1 = -18,744 \text{ eV} \\ e_2 = -14,979 \text{ eV} \\ e_3 = -1,656 \text{ eV} \end{cases}$$

Les atomes sont numérotés dans l'ordre azote, carbone, oxygène. Les charges électroniques  $\pi$  portées par les divers atomes sont :

$$q_1 = 1,870; q_2 = 0,825; q_3 = 1,304$$

correspondant aux charges effectives :  $Z_C = 3,31$ ,  $Z_N = 3,95$  et  $Z_O = 4,45$ .

Les longueurs de liaison calculées à partir des indices de liaison  $l$  par la formule :

$$d_{pq} = \sqrt{\frac{3,25}{\frac{1}{2}(Z_p + Z_q)}} (1,52 - 0,19 l_{pq}) [6]$$

sont :  $d_{CN} = 1,36 \text{ \AA}$  et  $d_{CO} = 1,24 \text{ \AA}$ . Elles sont donc en excellent accord avec la géométrie postulée.

L'énergie de la première transition  $N \rightarrow V$  est pour le singulet : 7,3 eV. Expérimentalement [12] elle vaut 7,2 eV.

### Structure de l'urée

Nous avons adopté la géométrie suivante : molécule plane,  $d_{CN} = 1,37 \text{ \AA}$ ,  $d_{CO} = 1,26 \text{ \AA}$  et  $\widehat{OCN} = 120^\circ$  [3]. Les charges effectives utilisées sont :  $Z_C = 3,31$ ,  $Z_N = 3,94$  et  $Z_O = 4,41$ .

Les fonctions d'onde moléculaires correspondant aux orbitales atomiques orthogonalisées et les énergies associées correspondantes sont :

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0,5382 \chi_1 + 0,5786 (\chi_2 + \chi_4) + 0,2021 \chi_3 \\ \varphi_2 = 0,7071 (\chi_2 - \chi_4) \\ \varphi_3 = 0,4048 \chi_1 - 0,3262 (\chi_2 + \chi_4) + 0,7859 \chi_3 \\ \varphi_4 = -0,7392 \chi_1 + 0,2426 (\chi_2 + \chi_4) + 0,5795 \chi_3 \end{cases} \begin{cases} e_1 = -18,998 \text{ eV} \\ e_2 = -15,765 \text{ eV} \\ e_3 = -14,003 \text{ eV} \\ e_4 = -0,569 \text{ eV} \end{cases}$$

Les atomes sont numérotés :

1 carbone; 2 et 4 azote; 3 oxygène.

Les charges électroniques  $\pi$  sont :

$$q_C = 0,884, q_N = 1,891, q_O = 1,333$$

correspondant aux charges effectives pour les orbitales atomiques :

$$Z_C = 3,29, Z_N = 3,94 \text{ et } Z_O = 4,43.$$

Les longueurs de liaison déduites des indices de liaison sont :

$$d_{CN} = 1,37 \text{ \AA} \text{ et } d_{CO} = 1,25 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs sont en excellent accord avec les valeurs postulées.

Les deux premiers singulets excités  $N \rightarrow V$  se situent à 7,5 et 8,8 eV au dessus de l'état fondamental. La première transition  $N \rightarrow V$  de l'urée se situerait donc au delà de celle de la formamide.

Expérimentalement — à notre connaissance — la position des bandes d'absorption  $N \rightarrow V$  de l'urée n'a pas été déterminée. On sait toutefois que la première bande se situe bien au delà de 181 m $\mu$  soit 6,8 eV [10]. Cependant nous pouvons rapprocher notre résultat du fait que la thiourée absorbe vers 5,25 eV, c'est-à-dire au delà de la thioacétamide qui absorbe vers 4,75 eV [4]. Même si l'on admet un déplacement bathochrome dû au méthyle dans la thioacétamide d'environ 0,3 eV par analogie avec la formamide et l'acétamide [13], la bande d'absorption de la thiourée doit se situer à 0,2 eV environ au dessus de celle de la thioformamide. Si bien que notre résultat est très vraisemblable.

### Note sur le calcul des intégrales de coeur

Dans le calcul s'introduisent des intégrales de coeur du type  $(A^+, ab)$  portant sur des orbitales de charges effectives  $Z$  différentes. Bien que ces intégrales soient en principe calculables exactement à partir des formules données par KOTANI et coll. [8], nous les avons évaluées au moyen de formules approchées plus faciles à manier. Cela était nécessaire car nous avons dû reprendre plusieurs fois tous les calculs pour obtenir la cohérence entre les charges effectives postulées et les charges électroniques obtenues en fin de calcul. Deux approximations s'offraient à nous. D'une part nous avons celle de MULLIGAN [11] qui remplace le produit  $a_\alpha b_\beta$  des orbitales  $a$  et  $b$  correspondant respectivement à des charges effectives  $\alpha$  et  $\beta$  par l'expression :

$(a_\alpha b_\alpha) \frac{S_{a_\alpha b_\beta}}{S_{a_\alpha b_\alpha}}$  où  $S_{ab}$  est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales  $a$  et  $b$ .

Les intégrales électroniques qui entrent dans le terme  $(A^+, ab)$  portent alors sur les orbitales de même charge effective; elles sont toutes tabulées. D'autre part nous avons l'approximation de MULLIKEN :

$$a_\alpha b_\beta = \frac{1}{2} (a_\alpha^2 + b_\beta^2) S_{a_\alpha b_\beta}$$

qui nous ramène aussi à des intégrales tabulées. Systématiquement l'approximation de MULLIGAN sousestime les intégrales alors que celle de MULLIKEN les surestime. Nous avons adopté la *moyenne* des valeurs données par ces deux approximations. Cette façon un peu arbitraire de procéder est justifiée par le fait suivant. G. BERTHIER et M. SENDBER [1] ont calculé *rigoureusement* pour le groupement carbonyle les intégrales qui interviennent dans les termes de coeur. La somme des intégrales :

$$(s_C^2, \pi_C \pi_O) + (s_C^2, \pi_C \pi_O) + (\pi_C^2, \pi_C \pi_O)$$

vaut dans leur cas 0,317 u. a. L'approximation de MULLIKEN donne 0,324 et celle de MULLIGAN 0,308. La moyenne de ces deux valeurs est 0,316.

*Note ajoutée aux épreuves:* On remarquera que la distance C—O obtenue pour la formamide (1,24 Å), si elle est en accord avec l'hypothèse faite, c'est-à-dire avec la valeur expérimentale donnée dans la référence [9], ne coïncide pas avec celle donnée dans la référence [2]: 1,19 Å. Un calcul préliminaire qui partait de la valeur 1,21 nous avait conduit à la valeur 1,24. Comme d'autre part la conjugaison doit affaiblir la liaison C—O, nous pensons que la valeur 1,24 est plus probable que celle donnée dans la référence [2].

## Bibliographie

- [1] BERTHIER, G., et M. SENDER: J. Chim. physique **55**, 384 (1958).
- [2] COSTAIN, C. C., et J. M. DOWLING: J. chem. Physics **32**, 158 (1960).
- [3] DAVIES, M., et L. HOPKINS: Trans. Faraday Soc. **53**, 1563 (1957).
- [4] HOSOYA, H., J. TANAKA et S. NAGAKURA: Bull. chem. Soc. Japan **33**, 850 (1960).
- [5] JULG, A.: J. Chim. physique **57**, 19, 434 (1960).
- [6] — Symposium Tetrahedron 1962 (sous presse).
- [7] —, et P. CARLES: J. Chim. physique **59**, 852 (1962).
- [8] KOTANI, M., A. AMEMIYA, E. ISHIGURO et T. KIMURA: Table of Molecular Integrals. Tokyo: Maruzen 1955.
- [9] KURLAND, R. J., et E. B. WILSON: J. chem. Physics **27**, 585 (1957).
- [10] LEY, H., et B. ARENDS: Z. phys. Chem. **B 17**, 192, 203 (1932).
- [11] MULLIGAN, J. F.: J. chem. Physics **19**, 347 (1951).
- [12] NAGAKURA, S.: Mol. Phys. **3**, 105 (1960).
- [13] TURNER, D. W.: In: NACHOD et PHILLIPS; Determination of organic Structures by physical Methods, Vol. 2, 397 New York: Acad. Press 1962.

(Manuscrit reçu Novembre 16, 1962)