

Structure électronique du formaldéhyde et de l'ion formiate

JEAN-CLAUDE BÉRY

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France

Reçu le 22 Décembre, 1966

Dans le cadre de nos recherches sur les molécules contenant le groupement carbonyle [2, 8] nous avons appliqué les récents perfectionnements de la méthode L.C.A.O. améliorée [9, 10, 12] à l'étude du formaldéhyde et de l'ion formiate. Nous avons introduit dans les calculs les modifications successives suivantes:

Calcul des termes W_p d'après A. JULG [9].

Evaluation du facteur de réduction des intégrales du type (A^+, ab) selon le procédé décrit par A. JULG et P. CARLES [10] lorsque A^+ est un coeur Oxygène, toutes les autres intégrales restant réduites par le facteur λ calculé classiquement [1, 5]. Nous avons ainsi été conduits à adopter un facteur de réduction de $0,96 \lambda$ pour l'intégrale $(O^+, \pi_{O_2} \pi_{C_3})$ du formaldéhyde et de $0,97 \lambda$ pour celle de l'ion formiate.

Calcul des intégrales tricentriques du type (A^+, bc) selon la méthode de J. ČÍŽEK et utilisée par M. BÉNARD dans le cas des hydrocarbures conjugués [1, 3]. Dans le cas de l'ion formiate les valeurs de ces intégrales calculées respectivement par la méthode de ČÍŽEK et celle de MULLIKEN sont les suivantes (Tab. 1).

Tableau 1

Intégrales (eV)	ČÍŽEK	MULLIKEN
$(O_1^+, \pi_{O_2} \pi_{C_3})$	-1,646	-1,763
$(C_3^+, \pi_{O_1} \pi_{O_2})$	-0,121	-0,087

Structure électronique du formaldéhyde

Nous avons adopté pour distance C—O la distance obtenue après essais successifs: $1,22 \text{ \AA}$ calculée en utilisant la formule

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

Cette distance postulée est en bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement et qui se situent entre $1,21$ et $1,23 \text{ \AA}$ [4, 11]. Nous avons supposé que les atomes de carbone et d'oxygène étaient hybridés en sp_2 symétrique sauf dans le dernier essai ou nous avons postulé un angle de 140° entre les deux doublets libres de l'atome d'oxygène.

Tableau 2

	essai I	essai II	essai III	essai IV
Loi de variation $W_p = f(Z_p)$	parabolique	linéaire	linéaire	linéaire
Facteur de réduction de (O^+ , π_O , π_C)	λ	λ	$0,96 \lambda$	$0,96 \lambda$
Hybridation de l'oxygène	sp_2 symétrique $\theta = 120^\circ$	sp_2 symétrique $\theta = 120^\circ$	sp_2 symétrique $\theta = 120^\circ$	sp_2 dissymétrique $\theta = 140^\circ$

Tableau 3

	essai I	essai II	essai III	essai IV	expérience
Charges π calculées	$q_O = 1,13$ $q_C = 0,87$	$q_O = 1,24$ $q_C = 0,76$	$q_O = 1,23$ $q_C = 0,77$	$q_O = 1,25$ $q_C = 0,75$	—
Distance calculée (Å)	1,219	1,221	1,220	1,220	1,21—1,23
Moment dipolaire (Debye)	2,31	2,97	2,92	2,58	2,34
$E_{N \rightarrow \nu}$ (eV)	8,26	8,19	7,98	8,04	7,9

Les différentes hypothèses de calcul sont rassemblées dans le Tab. 2. Les résultats relatifs à ces divers essais à la cohérence entre les charges postulées et calculées sont les suivants (Tab. 3).

Discussion des résultats. Comparaison avec l'expérience

Géométrie, charges électroniques, moment dipolaire: On constate que les différentes hypothèses utilisées conduisent pratiquement à la même distance interatomique. Par contre les charges électroniques π sont modifiées par l'introduction de la loi de variation linéaire pour le terme W_p . Il en résulte une variation importante du moment dipolaire calculé (0,6 Debye). Il faut cependant noter qu'une valeur correcte du moment dipolaire n'est pas un critère de validité d'un calcul portant uniquement sur les électrons π . En effet au moment π calculé, s'ajoute le moment dû aux liaisons σ . Si on admet que la polarité de la liaison C-O est faible, il reste à évaluer la contribution des doublets électroniques portés par l'oxygène. La composante suivant la liaison C-O du moment de ces doublets fait intervenir l'angle des deux doublets qui, du fait, de leur répulsion mutuelle doit être supérieur à 120° . Dans un calcul antérieur [6] l'étude du formaldéhyde avait été faite en attribuant à cet angle les valeurs $\theta = 120^\circ$ et $\theta = 180^\circ$. Les valeurs du moment calculé, soit respectivement 2,84 et 1,68 Debye, encadraient la valeur expérimentale de 2,34 Debye [14] qui pouvait ainsi être interprété comme la conséquence d'une hybridation sp_2 dissymétrique de l'atome d'oxygène. Nous avons repris un calcul en fixant *a priori* la valeur de θ égale à 140° . Ce procédé permet de déterminer une valeur du moment dipolaire en bon accord avec l'expérience (2,58 Debye) sans modifier de manière significative les autres caractéristiques électroniques de la molécule.

Spectre électronique, transition $N \rightarrow V$: Expérimentalement l'énergie de la transition $N \rightarrow V$ du formaldéhyde se situe à 7,9 eV [13—16]. Le calcul le plus élaboré (essai III) fournit donc une excellente valeur. La comparaison des différentes valeurs calculées permet de montrer que la modification de la loi de variation du terme W_p a peu d'influence sur la valeur de l'énergie de transition calculée (écart de 0,07 eV). Par contre l'introduction d'une correction du facteur de réduction de l'intégrale (O^+ , $\pi_O \pi_C$) abaisse la valeur de cette énergie de 0,21 eV.

Structure électronique de l'ion formiate

La géométrie adoptée est la suivante: $d_{C-O} = 1,27 \text{ \AA}$ \sphericalangle $O_1 C O_2 = 124^\circ$ [17]. Tous les atomes sont supposés hybridés en sp_2 symétrique. Ils sont respectivement numérotés 1 et 2 pour les atomes d'oxygène; 3 pour le carbone. Les hypothèses de calcul figurent dans le Tab. 4. Les résultats correspondants sont résumés dans le Tab. 5.

Tableau 4

	essai I	essai II	essai III
Loi de variation $W_p = f(Z_p)$	linéaire	linéaire	linéaire
Reduction de (O^+ , $\pi_O \pi_C$)	λ	λ	0,97 λ
Intégrales tricentriques	MULLIKEN	ČÍŽEK	ČÍŽEK

Tableau 5

	essai I	essai II	essai III	Expérience
Charges électroniques	$q_O = 1,55$ $q_C = 0,90$	$q_O = 1,56$ $q_C = 0,88$	$q_O = 1,56$ $q_C = 0,88$	— —
Distance C O (\AA)	1,278	1,279	1,278	1,27
$E_{N \rightarrow V}$ (eV)	7,76	7,56	7,41	(7,17)

Discussion. Comparaison avec l'expérience

Comme dans le cas du formaldéhyde, la valeur de l'énergie de la transition $N \rightarrow V$ est améliorée par l'introduction des nouvelles méthodes de calcul alors que les charges et la distance C O varient peu. Nous remarquerons sur ce cas particulier l'effet important (0,2 eV) produit par l'introduction de l'approximation de ČÍŽEK. L'essai le plus élaboré fournit la valeur de 7,4 eV. Expérimentalement la transition se situe vers 7,2 eV avec une incertitude difficilement appréciable car, s'agissant d'un ion, cette mesure est réalisée dans l'eau, solvant fortement polaire [15]. Dans le cas de l'oxyde de mésityle on observe un effet de solvant très important: la première transition $N \rightarrow V$ se situe à 5,46 eV en phase vapeur et à 5,08 eV dans l'eau [7]. L'ion formiate étant beaucoup plus petit on doit s'attendre à un effet moindre mais non négligeable. L'écart de 0,2 eV observé

entre la valeur expérimentale et la valeur obtenue en introduisant tous les perfectionnements de la méthode n'est donc pas significatif.

Cette étude nous montre l'influence des diverses modifications apportées à la méthode initiale. L'amélioration obtenue lorsque l'on tient compte de tous ces perfectionnements justifie leur introduction et nous incite à étendre ce procédé à des molécules plus complexes.

Je remercie Monsieur le professeur ANDRÉ JULG qui m'a suggéré cette étude et a bien voulu relire le manuscrit.

Bibliographie

- [1] BÉNARD, M.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. [Paris] (sous presse).
- [2] BÉRY, J. C.: Theoret. chim. Acta [Berlin] **3**, 363 (1965).
- [3] ČÍŽEK, J.: Molecular Physics **6**, 19 (1963).
- [4] DAVIDSON, D. W., B. P. STOICHEFF, and H. J. BERNSTEIN: J. chem. Physics **22**, 289 (1954).
- [5] FRANCOIS, PH.: Communication personnelle.
- [6] JULG, A., et M. BONNET: J. Chim. physique **57**, 434 (1960).
- [7] — Chimie Théorique. Paris: Dunod 1964.
- [8] —, M. Bonnet et J. C. BÉRY: Tetrahedron **20**, 2237 (1964).
- [9] — Theoret. chim. Acta [Berlin] **6**, 26 (1966).
- [10] —, et P. CARLES: Theoret. chim. Acta [Berlin] **7**, 103 (1967).
- [11] LAWRENCE, R. B., and M. W. P. STRANDBERG: Physic. Rev. **83**, 363 (1951).
- [12] PELLÉGATTI, A.: Theoret. chim. Acta [Berlin] **6**, 109 (1966).
- [13] PRICE: J. chem. Physics **3**, 256 (1935).
- [14] SHOOLERY, J. M., and A. H. HARBAUGH: Physic. Rev. **82**, 95 (1951).
- [15] SIMPSON, W. T.: Communication personnelle.
- [16] WALSH, A. D.: Proc. Roy. Soc. A **185**, 176 (1946).
- [17] ZACHARIENSEN, W. H.: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1011 (1940).

Dr. J. C. BÉRY
Laboratoire de Chimie Théorique
Faculté des Sciences
Place Victor Hugo
Marseille, France