

Rôle de la polarisation dans les moments dipolaires des complexes dits « de transfert de charge »*

MARIE-JOSÉ MANTIONE

Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre Curie, Paris 5e

Reçu le 12 Février 1968

The Role of Polarization in the Dipole Moments of the "Charge Transfer Complexes"

We show that the effects of *mutual polarization* of the constituents allow us to account for the experimental observations related to the dipole moments of π -charge transfer complexes: the existence of a dipole moment in a complex formed between two non-polar components, or changes of the moment of a component when it associates with a non-polar component.

Nous montrons que les effets de la *polarisation mutuelle* des constituants permettent de rendre compte des observations relatives au moment dipolaire des complexes avec transfert de charge, de type π - π : apparition d'un moment dipolaire dans un complexe formé entre deux constituants apolaires, ou modification du moment dipolaire d'un composé lorsqu'il s'associe avec un composé apolaire.

Es wird gezeigt, daß die Auswirkungen der *gegenseitigen Polarisation* es gestatten, jene experimentellen Beobachtungen, die mit dem Dipolmoment von CT-Komplexen zusammenhängen, zu erklären, nämlich die Existenz eines Dipolmomentes in einem Komplex, der sich aus nichtpolaren Komponenten zusammensetzt, bzw. die Änderung des Momentes einer Komponente, wenn sie mit einem nichtpolaren Partner assoziiert ist.

Introduction

Les propriétés des complexes avec transfert de charge, relatives à leur état fondamental (telles que leur stabilité, leur moment dipolaire, ...), étaient habituellement interprétées dans un modèle de résonance entre une structure sans liaison et une structure ionique [1, 2].

Or la validité de ce modèle peut être contestée [3], et son application se heurte à de sérieuses difficultés [4]. Il semble donc nécessaire de réexaminer l'ensemble des propriétés de ces complexes dans le cadre d'une théorie générale des interactions moléculaires.

Dans une telle théorie, où les différents termes d'interaction peuvent être obtenus par un développement de perturbation¹, il est prévisible [4] que, parmi les termes au second ordre, les contributions de type « transfert de charge » doivent être, en règle générale, d'un ordre de grandeur nettement *inférieur* aux contributions de polarisation et dispersion. Ceci incite à mettre en doute l'importance du rôle que peut jouer le transfert de charge dans les propriétés de ces complexes à l'état fondamental.

* Ce travail a bénéficié de la Convention n° 67-00-532 de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et technique (Comité de Biologie Moléculaire).

¹ Nous excluons donc le cas de certains types de complexes, de nature probablement ionique, où les très courtes distances intermoléculaires (inférieures à la somme des rayons de Van der Waals) rendent inapplicable un traitement de perturbation.

Nous avons effectivement montré [5] que, dans l'énergie de stabilisation des complexes $\pi-\pi$, le rôle essentiel était joué par les énergies électrostatique, de polarisation et de dispersion, ainsi que Dewar et Thompson l'avaient suggéré [3].

Nous nous proposons maintenant de voir comment les effets de la polarisation mutuelle peuvent rendre compte des observations relatives au *moment dipolaire* des complexes $\pi-\pi$: apparition d'un moment dipolaire dans des complexes formés entre deux constituants apolaires, ou modification du moment dipolaire d'un composé par complexation avec un composé apolaire.

Moment dipolaire des complexes $\pi-\pi$ formés entre deux constituants apolaires

L'apparition d'un moment dipolaire peut être observée dans les complexes formés entre deux corps apolaires: tel est le cas, en particulier, des complexes $\pi-\pi$ formés entre les hydrocarbures aromatiques ou leurs dérivés substitués symétriques, et des accepteurs conjugués symétriques comme le tétracyanoéthylène (TCNE), le trinitrobenzène, ou le chloranil.

Or dans ces complexes les constituants ne sont pas dépourvus de charges nettes atomiques. Dans les hydrocarbures aromatiques ces charges, de nature σ , sont certainement faibles, mais les atomes de leurs partenaires portent d'importantes charges nettes $\sigma+\pi$, et l'effet de la polarisation de ces charges sur les liaisons, très polarisables, des hydrocarbures aromatiques, n'est pas négligeable à priori.

Nous avons calculé la grandeur des dipôles induits par polarisation mutuelle de chacun des constituants par son partenaire, dans les complexes formés entre le TCNE et les hydrocarbures aromatiques pour les deux cas où la valeur expérimentale du moment dipolaire est connue: pour le complexe naphthalène-TCNE, la valeur observée est de 1,28 D [6] (en solution dans CCl_4 et à 20°C), et pour le complexe pyrène-TCNE, la valeur récemment mesurée [7] est de $2,0 \pm 0,3$ D (également dans CCl_4).

Procédé de calcul du moment dipolaire induit par une molécule A dans une molécule polarisable B

Considérons l'effet de la polarisation due à une répartition de charges nettes atomiques q_i d'une molécule A sur une liaison L_1L_2 de la molécule B (Fig. 1).

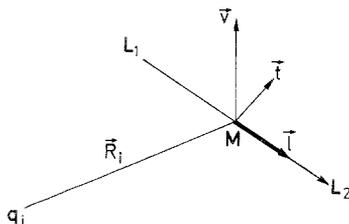


Fig. 1. Notations utilisées dans le calcul du moment dipolaire induit par une charge q_i sur la liaison L_1L_2 .

Si R_i désigne la distance entre le milieu M de la liaison et l'atome i , le champ électrique créé au point M est:

$$E = \sum_i q_i \frac{R_i}{|R_i|^3}.$$

Le dipôle induit en ce point est:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\ell} \mathbf{E}$$

où $\boldsymbol{\ell}$ désigne le « tenseur polarisabilité » (tenseur du second ordre) de la liaison considérée.

Prenons comme axes intermédiaires les vecteurs unitaires \mathbf{l} , \mathbf{t} , \mathbf{v} dirigés suivant la liaison et suivant deux directions transversales; le tenseur $\boldsymbol{\ell}$ sera représenté par la simple matrice diagonale

$$\begin{pmatrix} b_L & 0 & 0 \\ 0 & b_T & 0 \\ 0 & 0 & b_V \end{pmatrix}$$

où b_L , b_T et b_V sont les trois polarisabilités principales longitudinale, transversale, et verticale.

Le dipôle induit sur une liaison de B est:

$$\boldsymbol{\mu} = b_L(\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})\mathbf{l} + b_T(\mathbf{E} \cdot \mathbf{t})\mathbf{t} + b_V(\mathbf{E} \cdot \mathbf{v})\mathbf{v}$$

ou, pour ne définir que deux vecteurs \mathbf{l} et \mathbf{v} :

$$\boldsymbol{\mu} = b_T \mathbf{E} + (b_L - b_T)(\mathbf{E} \cdot \mathbf{l})\mathbf{l} + (b_V - b_T)(\mathbf{E} \cdot \mathbf{v})\mathbf{v}.$$

Le calcul du champ électrique et du dipôle induit par les charges de A sur chaque liaison de B, puis du moment dipolaire résultant, pour l'ensemble des liaisons, est programmé sur ordinateur.

Nous utilisons pour la molécule A les charges nettes atomiques *totales* $\sigma + \pi$, et pour la molécule B les valeurs *expérimentales*² des polarisabilités anisotropes des liaisons [8].

En pratique, comme il est nécessaire d'envisager tout un ensemble de configurations du complexe, les coordonnées des atomes des molécules A et B sont données une fois pour toutes, dans un système d'axes de référence, liés à A par exemple, et l'emploi de matrices de rotation-translation permet de faire varier la position de B selon les principaux degrés de liberté du complexe.

Complexe naphthalène-TCNE

Dipôle induit par le TCNE. La répartition de charges nettes atomiques $\sigma + \pi$ utilisées pour le TCNE est indiquée sur la Fig. 2. Les charges σ sont obtenues par la méthode de Del Re [9] avec des paramètres adaptés pour les systèmes conjugués [17], et les charges π par la méthode SCF dans l'approximation de Pariser et Parr.

Quant aux polarisabilités anisotropes des liaisons du naphthalène, nous avons utilisé, dans notre calcul, les valeurs qui ont été obtenues expérimentalement pour le benzène [8], c'est à dire, pour les liaisons C-C aromatiques, les valeurs $b_L = 2,24 \text{ \AA}^3$, $b_T = 0,21 \text{ \AA}^3$ et $b_V = 0,59 \text{ \AA}^3$, et pour les liaisons C-H, la valeur $b_L = b_T = b_V = 0,64 \text{ \AA}^3$.

² On peut penser que le fait d'utiliser pour la polarisabilité d'une molécule les valeurs *expérimentales* des polarisabilités de ses liaisons revient à tenir compte de l'ensemble complet de ses états excités y compris les états éventuels de transfert de charge. Mais en réalité, dans notre modèle, les effets de la polarisation restent localisés au voisinage des liaisons de la molécule, de sorte que les contributions des états excités *locaux* sont pratiquement seules représentées. Ceci semble d'ailleurs confirmé par le fait que le calcul *ab initio*, dans une base minimale [12], de la polarisabilité des molécules diatomiques, conduise à des valeurs du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales.

Mais l'emploi de ces valeurs pour les liaisons C-C d'un hydrocarbure aromatique quelconque sous-estime, en fait, leurs polarisabilités; en effet, au fur et à mesure que le nombre de cycles croît, dans la série des hydrocarbures aromatiques, la polarisabilité des liaisons croît également, approximativement en raison inverse des énergies d'excitation des molécules, qui sont elles-mêmes à peu près proportionnelles aux potentiels d'ionisation. C'est pourquoi les polarisabilités de liaison d'un hydrocarbure aromatique quelconque, doivent être corrigées relativement à celles du benzène, par un facteur dont une valeur approchée est donnée par le simple rapport des potentiels d'ionisation $\frac{I_{\text{benzène}}}{I}$.

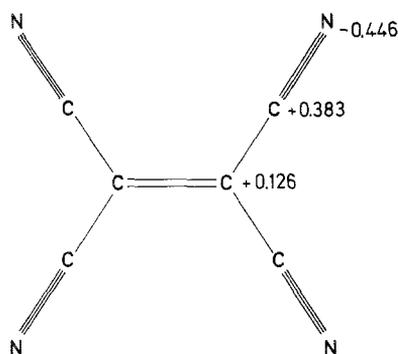


Fig. 2. Diagramme des charges nettes $\sigma + \pi$ du TCNE

Nous indiquerons donc, dans tous les cas où nous aurons à évaluer la grandeur d'un moment dipolaire induit dans un *hydrocarbure aromatique*, deux valeurs différentes:

la valeur calculée, $\mu_{\text{calculé}}$, obtenue en utilisant pour les polarisabilités des liaisons de l'hydrocarbure les valeurs expérimentales observées dans le cas du benzène,

la valeur corrigée, $\mu_{\text{corrigé}}$, obtenue en multipliant la valeur calculée par le rapport des potentiels d'ionisation:

$$\mu_{\text{corrigé}} = \mu_{\text{calculé}} \frac{I_{\text{benzène}}}{I}$$

Dans les complexes formés entre le naphthalène et le TCNE les deux constituants sont dans des plans parallèles distants de 3,3 à 3,4 Å [10, 11]. La structure du complexe naphthalène-TCNE à l'état cristallin est d'ailleurs connue [11], mais il est évident que ce n'est pas nécessairement la configuration la plus stable en solution, où, de toutes façons, l'agitation thermique (énergie moyenne de 0,58 kcal/mole à 20° C) permet d'assez larges écarts à la configuration la plus stable. Il est donc nécessaire d'envisager le calcul du moment dipolaire induit pour un ensemble de configurations du complexe.

Pour les deux configurations les plus symétriques, de symétrie C_{2v} , représentées dans le Tableau 1, et à la distance de 3,4 Å, les valeurs calculées du dipôle induit par le TCNE sur le naphthalène sont de 1,20 et 1,08 D; les valeurs corrigées

par le facteur $\frac{I_{\text{Benzène}}}{I_{\text{Naphthalène}}} \simeq 1,12$ sont de 1,33 et 1,19 D.

Lorsque l'un des constituants subit une translation dans son plan, la distance entre les plans restant constante, la grandeur du dipôle induit croît jusqu'à un maximum obtenu pour une translation d'environ 2 Å à partir de la configuration symétrique, puis décroît (Fig. 3 a).

Dipôle induit par le naphthalène. Les charges nettes σ portées par les atomes du naphthalène, obtenues par la méthode de Del Re [9] avec les paramètres adaptés pour les systèmes conjugués [17] sont de -0.053 sur les carbones, et $+0.053$ sur les hydrogènes; elles induisent dans le TCNE un faible moment dipolaire. Pour les deux configurations les plus symétriques, la valeur obtenue est de 0,14 D, et le dipôle a même direction et même sens que le dipôle induit par le TCNE.

Moment dipolaire total induit. Dans le cas particulier des deux configurations symétriques (Tableau 1), les valeurs obtenues sont de 1,34 et 1,22 D. pour les valeurs calculées, tandis que les valeurs corrigées sont de 1,47 et 1,33 D.

Tableau 1. *Moment dipolaire induit (en Debye) pour deux configurations symétriques du complexe naphthalène-TCNE à la distance de 3,4 Å*

Configuration	Dipôle induit par le TCNE		Dipôle induit par le naphthalène	Dipôle résultant	
	$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{corrigé}}$		$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{corrigé}}$
	1,20	1,33	0,14	1,34	1,47
	1,08	1,19	0,14	1,22	1,33

Valeur quadratique moyenne. La grandeur des dipôles induits dépend fortement de la configuration du complexe, et le « poids » des diverses configurations n'est évidemment pas constant; il est nécessaire, pour connaître la *valeur moyenne* du carré $\overline{\mu^2}$ du moment dipolaire induit (qui est la quantité mesurée expérimentalement), d'évaluer la quantité:

$$\overline{\mu^2} = \frac{\int \mu^2(\tau) e^{-\frac{E(\tau)}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{E(\tau)}{kT}} d\tau}$$

où $\mu(\tau)$ et $E(\tau)$ sont les valeurs du moment dipolaire et de l'énergie intermoléculaire du complexe pour une configuration déterminée. Les valeurs de l'énergie E ont été évaluées précédemment [5], dans une approximation dite « monopôles-polarisabilités de liaisons » [18].

Nous utilisons un domaine d'intégration limité, ce qui est nécessaire pour ne pas avoir d'intégrale divergente; nous considérons quatre degrés de liberté du complexe, c'est-à-dire, à partir de la configuration symétrique la plus favorable (première configuration du Tableau 1):

rotation autour de l'axe de symétrie du complexe; les courbes obtenues pour μ et E peuvent se ramener à des portions de sinusoides;

deux translations x et y dans des plans parallèles distants de $3,4 \text{ \AA}$, parallèlement et perpendiculairement à la liaison centrale du naphthalène, entre 0 et 3 \AA ; la Fig. 3 indique les variations obtenues pour μ et E dans la translation parallèle à cette liaison. Nous avons assimilé la variation de E dans l'intervalle considéré à une parabole, et celle de μ à des portions de droites;

translation z parallèle à l'axe de symétrie du complexe, entre 3 et 4 \AA . Les variations de μ et E peuvent être représentées par des sommes de fonctions du type $Cte. z^{-n}$ (n entier).

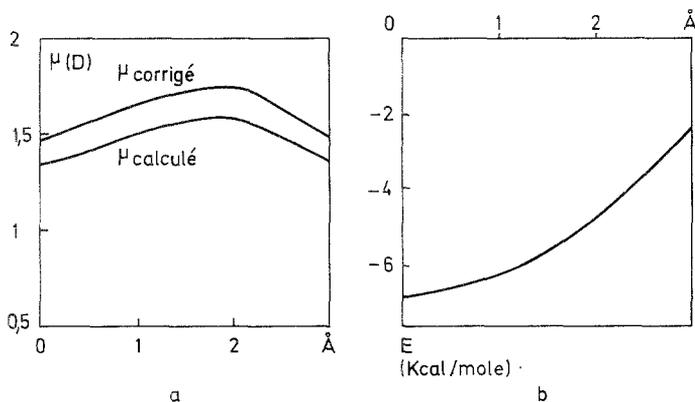


Fig. 3 a et b. Variations (a) du moment dipolaire induit μ et (b) de l'énergie intermoléculaire E dans le complexe naphthalène-TCNE, pour une translation dans des plans parallèles distants de $3,4 \text{ \AA}$

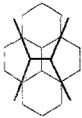
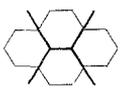
Lorsque ces fonctions ne sont pas intégrables, l'intégration a été faite graphiquement.

Les valeurs ainsi déterminées pour $\sqrt{\mu^2}$ sont de $1,30 \text{ D}$ pour $\mu_{\text{calculé}}$ et $1,40 \text{ D}$ pour $\mu_{\text{corrigé}}$.

Complexe pyrène-TCNE

Nous avons calculé de façon tout à fait analogue au cas du complexe naphthalène-TCNE la grandeur du dipôle induit par le TCNE dans le pyrène (valeur calculée et valeur corrigée par le facteur $I_{\text{Benzene}}/I_{\text{Pyrene}} \simeq 1,23$), celle du dipôle induit par le pyrène dans le TCNE, et celle du dipôle résultant. Le Tableau 2 indique les

Tableau 2. Moment dipolaire induit (en Debye) pour deux configurations symétriques du complexe pyrène-TCNE, à la distance de $3,4 \text{ \AA}$

Configuration	Dipôle induit par le TCNE		Dipôle induit par le pyrène	Dipôle résultant	
	$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{corrigé}}$		$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{corrigé}}$
	1,12	1,38	0,18	1,30	1,56
	1,23	1,51	0,19	1,42	1,70

valeurs obtenues pour les deux configurations les plus symétriques et à la distance de 3,4 Å.

Valeur quadratique moyenne. Les valeurs obtenues pour la quantité $\sqrt{\mu^2}$ sont de 1,45 D. pour la valeur calculée et de 1,80 D. pour la valeur « corrigée ».

Moment dipolaire des complexes π - π formés entre un constituant polaire et un constituant apolaire

Lorsqu'un composé polaire se complexifie avec un corps apolaire, on peut observer une modification de la valeur du moment dipolaire initial.

Dans le cas des complexes π - π , formés entre le nitrobenzène ou le méta-dinitrobenzène, et le naphthalène, on observe une *diminution* du moment dipolaire initial: alors que la valeur du moment dipolaire du nitrobenzène est de 4,22 [13] à 4,28 D [14], elle n'est plus que de 3,78 D dans le complexe formé avec le naphthalène [15].

Or cette diminution ne peut pas s'expliquer si on l'attribue à un transfert de charge entre les constituants. En effet [4], pour ce type de complexes « en sandwich » où les constituants sont approximativement superposés dans des plans parallèles, la composition vectorielle d'un moment dipolaire de transfert de charge avec le moment permanent du nitrobenzène (ou du méta-dinitrobenzène) ne peut pas donner un moment résultant inférieur au moment initial (Fig. 4a).

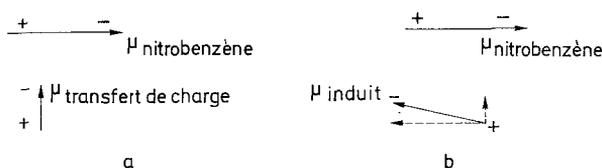


Fig. 4. a et b. Directions du moment de transfert de charge et du moment dipolaire induit par le nitrobenzène dans le complexe naphthalène-nitrobenzène

Par contre il est prévisible que la polarisation par les charges atomiques du nitrobenzène (ou du méta-dinitrobenzène) sur les liaisons du naphthalène aura pour effet d'induire un dipôle dont la composante principale est dans le plan du naphthalène, et de sens opposé au moment inducteur (Fig. 4 b).

C'est ce que nous avons voulu vérifier sur l'exemple du complexe naphthalène-nitrobenzène.

Complexe naphthalène-nitrobenzène

La répartition des charges du nitrobenzène utilisée dans notre calcul a été obtenue par la méthode de Del Re pour les charges σ , et, pour les charges π , par la méthode SCF dans l'approximation de Pariser et Parr, avec un jeu de paramètres récemment déterminés par H. Berthod [16]. Le moment dipolaire fourni par cette répartition de charges est de 4,24 D, donc en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons indiqué dans le Tableau 3 la grandeur des dipôles induits (valeurs calculées et éventuellement corrigées de la même façon que précédemment) pour deux configurations symétriques particulières et à la distance de 3,4 Å.

Le dipôle induit par le nitrobenzène a sa principale composante dans le plan du naphthalène, de sens opposé au moment inducteur: le moment dipolaire initial du nitrobenzène est ainsi assez fortement diminué.

Le dipôle induit par le naphthalène a l'effet inverse (sa direction est, pour les configurations du Tableau 3, presque perpendiculaire au plan des molécules). Cependant la valeur de ce dipôle reste toujours faible.

Tableau 3. Moment dipolaire induit (en Debye) pour deux configurations particulières du complexe naphthalène-nitrobenzène à la distance de 3,4 Å

Configuration	Dipôle induit par le nitrobenzène		Dipôle induit par le naphthalène	Dipôle résultant	
	$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{corrigé}}$		$\mu_{\text{calculé}}$	$\mu_{\text{corrigé}}$
	0,49	0,55	0,19	3,83	3,79
	0,53	0,59	0,21	3,77	3,73

Au total, la composition vectorielle du dipôle initial du nitrobenzène avec les deux dipôles induits se traduit par une *diminution* du moment dipolaire du nitrobenzène libre.

Valeur quadratique moyenne. L'évaluation de la quantité $\sqrt{\mu^2}$ donne, pour le moment dipolaire résultant, les valeurs $\mu_{\text{calculé}} = 3,80$ D et $\mu_{\text{corrigé}} = 3,76$ D.

Ces valeurs encadrent la valeur expérimentale de 3,78 D.

Conclusion

Les résultats obtenus, rassemblés dans le Tableau 4, montrent que l'apparition d'un moment dipolaire dans un complexe formé entre deux corps apolaires, ou la modification du moment dipolaire d'un composé lors de sa complexation avec un corps apolaire, peuvent très bien s'interpréter par le seul effet de la polarisation mutuelle des constituants, tout au moins pour la catégorie des complexes $\pi-\pi$.

Tableau 4. Comparaison des valeurs expérimentales μ_{exp} (en Debye) et des valeurs moyennes obtenues pour les moments dipolaires induits

Complexe	μ_{exp}	$\sqrt{\mu^2}$	
		valeur calculée	valeur corrigée
Naphtalène-TCNE	1,28	1,30	1,40
Pyrène-TCNE	$2,0 \pm 0,3$	1,45	1,80
Naphtalène-nitrobenzène	3,78	3,80	3,76

Ces résultats, concernant les moments dipolaires, rapprochés de ceux relatifs aux énergies de stabilisation [5] de ce type de complexes, nous permettent de considérer que l'ensemble des propriétés de tels complexes pourront très probablement s'interpréter dans le cadre de la théorie des interactions moléculaires. Ainsi seraient éliminées les diverses difficultés [4] rencontrées dans l'application du modèle de Mulliken, telles que l'incohérence des évaluations du « pourcentage

de transfert de charge» à partir des moments dipolaires et des moments de transition.

La situation est sans doute différente dans le cas des complexes de nature plus ou moins ionique, allant jusqu'à la véritable paire d'ions. Ces complexes ioniques présentent tout un ensemble de propriétés très particulières: courte distance intermoléculaire (nettement inférieure à la somme des rayons atomiques de Van der Waals), conductivité anormale, très grand moment dipolaire, forte chaleur de formation leur conférant une très grande stabilité. Pour ce type particulier de complexes, la polarisation mutuelle, qui est un phénomène *général*, doit encore jouer un rôle, mais ce ne sera peut-être plus le rôle essentiel.

Remerciements. L'auteur remercie Monsieur le Professeur B. Pullman qui l'a encouragée dans ce travail, ainsi que J. P. Malrieu pour les nombreuses discussions dont il l'a fait bénéficier.

References

1. Mulliken, R. S.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 811 (1952).
2. — J.Chim.physique **61**, 20 (1964).
3. Dewar, M. J. S., et C. C. Thomson: Tetrahedron Sup. **7**, 97 (1966).
4. Malrieu, J. P.: J. Chim.physique, sous presse (1968).
5. Mantione, M. J., dans "Molecular Associations in Biology", B. Pullman ed., p. 411. New York: Academic Press 1968.
6. Briegleb, G., J. Czekalla et G. Reuss: Z. physik. Chem. N.F. **30**, 333 (1961).
7. Kuroda, H., T. Amano, I. Ikemoto et H. Akamatu: J. Amer. chem. Soc. **89**, 6056 (1967).
8. Le Fevre, R. J. W.: Dans Advances in Physical Organic Chemistry 3. New York: Academic Press 1965.
9. Del Re, G.: J. chem. Soc. (London) **1958**, 4031.
10. Merrifield, R. E., et W. D. Philips: J. Amer. chem. Soc. **80**, 2778 (1958).
11. Williams, R. M., et S. C. Wallwork: Acta Crystallogr. **22**, 899 (1967).
12. Kolker, H. J., et M. Karplus: J. chem. Physics **39**, 2011 (1963).
13. Mc Alpine, K. B., et C. P. Smyth: J. chem. Physics **3**, 55 (1935).
14. Le Fevre, R. J. W., et P. Russel: J. chem. Soc. (London) **1936**, 491.
15. McGlynn, S. P.: Chem. Rev. **58**, 1130 (1958).
16. Berthod, H.: Communication privée (1967).
17. Berthod, H., et A. Pullman: J.Chim.physique **62**, 942 (1965).
18. Claverie, P.: Dans "Molecular Associations in Biology", B. Pullman ed., p. 115. New York: Academic Press 1968.

Dr. Marie-José Mantione
Université de Paris
Laboratoire de Chimie quantique
13, rue Pierre Curie, Paris V^e/France