

## Calculs non empiriques sur une réaction $SN_2$ typique

### Structure électronique du fluorure de méthyle et de l'état de transition $(FCH_3F)^-$

G. BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences  
13, rue Pierre Curie, 75-Paris Vè, France

D.-J. DAVID

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S., 24, rue Lhomond, 75-Paris Vè, France

A. VEILLARD

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

Reçu le 14 mars 1969

#### *Ab initio Calculations on a Typical $SN_2$ Reaction*

#### *Electronic Structure of Methyl Fluoride and of the Transition State $(FCH_3F)^-$*

The electronic structure of the initial and transition states of the substitution reaction  $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$  have been calculated by the SCF molecular orbital method in the Gaussian approximation. It is found that the energy of the transition state is lower than the sum of the energies of the separated systems  $CH_3F$  and  $C^-$ . However, this negative contribution to the activation energy is balanced by the variation of solvation energies.

On a calculé la structure électronique de l'état initial et de l'état de transition de la réaction de substitution  $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$  par la méthode des orbitales moléculaires SCF dans l'approximation gaussienne. On trouve que l'énergie de l'état de transition est inférieure à la somme des énergies des produits séparés  $CH_3F$  et  $F^-$ . Cependant, cette contribution négative à l'énergie d'activation est contrebalancée par la variation des énergies de solvation.

Die Elektronenstruktur des Ausgangs- und des Übergangszustandes der Substitutionsreaktion  $F^- + CH_3F \rightarrow FCH_3 + F^-$  wurden mit einer SCF-MO-Methode mit Gaußfunktionen berechnet. Die Energie des Übergangszustandes ist niedriger als die Summe der Energien der separierten Systeme  $CH_3F$  und  $F^-$ . Dieser negative Beitrag zu der Aktivierungsenergie wird allerdings ausgeglichen durch eine Änderung der Solvatationsenergie.

### 1. Introduction

Les mécanismes des réactions de substitution ont donné lieu à de nombreuses recherches expérimentales [1]. Certaines de ces réactions ont fait l'objet de beaucoup de travaux théoriques, qui n'ont pu être réalisés pendant longtemps que grâce à l'introduction d'éléments empiriques dans les calculs [2]. La plus étudiée fut certainement la réaction:



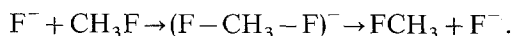
dont le calcul quantique de la surface de potentiel a été repris récemment [3].

Il est intéressant d'effectuer des travaux de ce genre sur des exemples plus compliqués en utilisant les possibilités actuelles des grands ordinateurs. Déjà,

Ritchie et King [4] ont étudié la réaction:



Nous nous sommes intéressés à la substitution nucléophile du second ordre car son mécanisme est un des mieux connus [1] et, pour conserver des temps de calcul raisonnables, nous avons choisi le système



En effet cette réaction ne fait intervenir que des atomes de la première ligne de la classification périodique. D'autre part, la symétrie du problème réduit le nombre de paramètres nécessaires pour définir l'état de transition. Du point de vue expérimental, une telle réaction pourrait s'étudier à l'aide d'isotopes radioactifs, comme c'est le cas [1] pour les réactions



avec des groupes R et R' plus volumineux que CH<sub>3</sub>

### *Géométrie de l'état de transition*

Nous avons supposé que la réaction se fait les trois atomes F<sub>1</sub>, C et F<sub>2</sub> étant alignés. On montre que cette disposition rend minimale l'énergie potentielle pour un système à trois atomes porteurs d'électrons *s* [2]. Nous avons admis la généralité de ce résultat.

Comme les deux atomes de fluor jouent un rôle symétrique dans la réaction, nous avons supposé que l'état de transition possède lui-même le maximum d'éléments de symétrie [5]. Par définition, au passage par l'état de transition, la réaction a autant de chances de se poursuivre que de rétrograder [2]. Les trois liaisons C-H seront alors à 120° dans le plan médiateur des deux atomes de fluor [5], [2]. C'est la seule structure compatible avec un mécanisme conduisant à l'inversion de Walden et à la racémisation des composés optiquement actifs. C'est donc la géométrie qu'il faut considérer en premier lieu.

### *Méthode de calcul*

La méthode employée est celle du champ self-consistant limitée à une configuration; les orbitales moléculaires utilisées sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques gaussiennes (SCF LCGO MO) [6, 7].

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur CDC 3600 de l'Institut Blaise Pascal (CNRS), à l'aide du programme IBMOL [8, 9].

La base de gaussiennes choisie est de (9*s*, 5*p*) pour les fluors et le carbone et de (4*s*) pour les hydrogènes [10]. Par contraction, les orbitales du carbone et du fluor ont été réduites à (5*s*, 3*p*) et celles de l'hydrogène à (3*s*) (voir Réf. [8] et [18]).

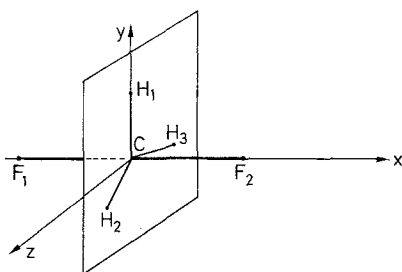
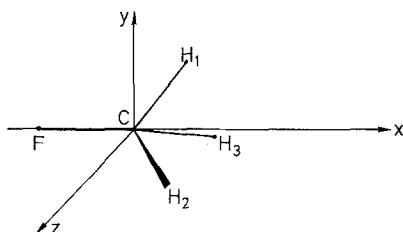
## **2. Résultats**

### *Détermination de la structure géométrique optimale*

Les axes adoptés sont donnés dans les Fig. 1 et 2. La structure géométrique d'énergie minimale de l'état de transition supposé symétrique a été déterminée par deux interpolations paraboliques (Tableau 1): fixant  $r(\text{C-H}) = 1,106 \text{ \AA}$ ,

on a déterminé  $r(C-F)$  (calculs 1 à 4), puis fixant  $r(C-F) = 1,8778 \text{ \AA}$  on a déterminé  $r(C-H)$  (calculs 5 à 7) et jugé inutile de refaire varier  $r(C-F)$ . On obtient au minimum d'énergie (calcul 6):  $r(C-F) = 1,8778 \text{ \AA}$  et  $r(C-H) = 1,06 \text{ \AA}$ , une énergie totale de  $-238,46393 \text{ U.A.}$  qui se décompose en:

répulsion nucléaire:	$\overline{64,950\ 60 \text{ U.A.}}$ ,
énergie monoélectronique	$-469,606\ 36 \text{ U.A.}$ ,
énergie biélectronique:	$166,191\ 83 \text{ U.A.}$ ,
énergie cinétique:	$238,454\ 86 \text{ U.A.}$ ,
énergie potentielle:	$-476,918\ 79 \text{ U.A.}$ ,
(coefficient du viriel: $2,000\ 038$ ).	

Fig. 1. Géométrie de  $(FCH_3F)^-$ Fig. 2. Géométrie de  $CH_3F$ Tableau 1. Optimisation de la géométrie de  $(FCH_3F)^-$ 

Calcul	$r(C-F)$ (Å)	$r(C-H)$ (Å)	Energie totale (U.A.)	Observations
1	1,6	1,106	$-238,425\ 58$	
2	1,8	1,106	$-238,458\ 60$	
3	2,0	1,106	$-238,454\ 47$	
4	1,8778	1,106	$-238,459\ 95$	
5	1,8778	1,15	$-238,449\ 20$	
6	1,8778	1,06	$-238,463\ 93$	Optimum

La structure géométrique optimale du fluorure de méthyle a été déterminée par trois interpolations paraboliques (Tableau 2). On a supposé – ce qui est justifié par les faibles différences d'énergie trouvées – que les variations des trois paramètres étaient assez indépendantes pour pouvoir poser

$$r(\text{C-F}) = 1,42 \text{ \AA} \quad (\text{résultant des calculs 1, 2 et 3});$$

$$\widehat{\text{FCH}} = 107^{\circ}30' \quad (\text{résultant des calculs 1, 4 et 5});$$

$$r(\text{C-H}) = 1,08 \text{ \AA} \quad (\text{résultant des calculs 1, 6 et 7}).$$

On obtient alors (calcul 8) une énergie totale de  $-139,03421$  U.A. qui se décompose en:

$$\text{répulsion nucléaire:} \quad 36,855 \ 58 \text{ U.A.},$$

$$\text{énergie monoélectronique:} \quad -265,339 \ 39 \text{ U.A.},$$

$$\text{énergie biélectronique:} \quad 89,449 \ 59 \text{ U.A.},$$

$$\text{énergie cinétique:} \quad 138,955 \ 53 \text{ U.A.},$$

$$\text{énergie potentielle:} \quad -277,989 \ 74 \text{ U.A.},$$

(coefficient du viriel: 2,000 566).

Tableau 2. Optimisation de la géométrie de  $\text{CH}_3\text{F}$

Calcul	$r(\text{C-F})$ (Å)	$r(\text{C-H})$ (Å)	$\widehat{\text{FCH}}$ (°)	Energie totale (U.A.)	Observations
1	1,385 <sub>2</sub>	1,106	108°54'	-139,032 34	géométrie expérimentale
2	1,3	1,106	108°54'	-139,024 02	
3	1,6	1,106	108°54'	-139,013 66	
4	1,385 <sub>2</sub>	1,106	100°	-139,021 84	
5	1,385 <sub>2</sub>	1,106	113°	-139,027 06	
6	1,385 <sub>2</sub>	1,06	108°54'	-139,032 52	
7	1,385 <sub>2</sub>	1,05	108°54'	-139,031 30	
8	1,42	1,08	107°30'	-139,034 21	optimum

On constate que la géométrie optimale n'est pas très différente de la géométrie expérimentale [11]. De fait, les calculs SCF fournissent des géométries qui ne s'écartent pas trop des valeurs expérimentales [12, 13], tant pour les distances que pour les angles [14].

L'énergie obtenue dans la géométrie expérimentale (calcul 1), est un peu meilleure que celle de  $-138,949 \ 79$  U.A. obtenue par Krauss [15]. La différence peut s'expliquer par la présence de 4 orbitales *s* sur les hydrogènes dans notre calcul contre 3 dans celui de Krauss. D'autre part la réduction du nombre d'orbitales par contraction n'est pas la même dans les deux calculs.

On obtient pour la géométrie expérimentale un moment dipolaire de  $2,53 \ D$  orienté selon les *x* positifs, alors que la valeur expérimentale est  $1,856 \ D$  [16]. L'écart vient sans doute de ce qu'on n'a pas utilisé la meilleure base *sp* possible et qu'on n'a pas mis d'orbitales de polarisation:  $2p$  sur les hydrogènes,  $3d$  sur C et F [17]. Dans la géométrie optimale on obtient  $2,71 \ D$ , l'augmentation venant de l'éloignement du fluor.

On voit que lorsqu'on passe de  $\text{CH}_3\text{F}$  à  $(\text{FCH}_3\text{F})^-$ , l'atome de fluor qui appartenait à  $\text{CH}_3\text{F}$ , s'éloigne de  $0,46 \text{ \AA}$ , ce qui est conforme aux  $0,4 \text{ \AA}$  prévus par Ingold [5]. La distance C-H a, au contraire, diminué, mais très peu ( $0,02 \text{ \AA}$ ).

## Analyse de population

Les résultats SCF complets sont donnés dans la Réf. [18]. Nous donnons ici les résultats de l'analyse de population selon Mulliken [19]. Le Tableau 3 donne les populations atomiques et les recouvrements pour CH<sub>3</sub>F, ainsi que les contributions des orbitales moléculaires. Le Tableau 4 donne les résultats analogues pour (FCH<sub>3</sub>F)<sup>-</sup>. Ces résultats correspondent dans les deux cas à la géométrie

Tableau 3. Analyse de population pour CH<sub>3</sub>F

O.M. (C <sub>3v</sub> )	Populations							Recouvrements		
	Atome et type							Liaison		Total
	H <sup>a</sup>	C			F			C-H <sup>a</sup>	C-F	
s	s	x	y <sup>b</sup>	s	x	y				
1a <sub>1</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	2,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2a <sub>1</sub>	0,000	2,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3a <sub>1</sub>	0,002	0,103	0,054	0,000	1,811	0,028	0,000	0,002	0,202	0,209
4a <sub>1</sub>	0,155	1,192	0,046	0,000	0,098	0,198	0,000	0,189	-0,029	0,561
5a <sub>1</sub>	0,058	0,032	0,477	0,000	0,040	1,276	0,000	0,057	0,200	0,318
1e	0,205	0,000	0,000	0,517	0,000	0,000	1,109	0,185	0,190	0,488
3e	0,414	0,000	0,000	0,584	0,000	0,000	0,861	0,326	-0,206	0,067
Total	0,834	3,326	0,578	1,101	3,949	1,502	1,970	0,759	0,341	
		6,106			9,391					

<sup>a</sup> Les trois hydrogènes jouant le même rôle, on a donné les résultats concernant H<sub>1</sub>.

<sup>b</sup> Les orbitales 2e et 4e jouent pour la composante z le même rôle que 1e et 3e pour y.

Tableau 4. Analyse de population pour (FCH<sub>3</sub>F)<sup>-</sup>

O.M. (D <sub>3h</sub> )	Populations							Recouvrements		
	Atome et type							Liaison		Total
	H <sup>a</sup>	C			F <sup>b</sup>			C-H	C-F	
s	s	x	y <sup>c</sup>	s	x	y				
1a' <sub>1</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2a' <sub>1</sub>	0,000	2,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3a' <sub>1</sub>	0,002	0,077	0,000	0,000	0,957	0,001	0,000	0,002	0,043	0,098
4a' <sub>1</sub>	0,188	1,277	0,000	0,000	0,034	0,046	0,000	0,220	-0,021	0,640
5a' <sub>1</sub>	0,036	0,031	0,000	0,000	-0,001	0,931	0,000	0,032	-0,049	-0,190
1a'' <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2a'' <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,066	0,000	0,966	0,001	0,000	0,000	0,056	0,111
3a'' <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,292	0,000	0,007	0,847	0,000	0,000	0,131	0,258
1e'	0,541	0,000	0,000	1,034	0,000	0,000	0,077	0,465	0,025	0,699
3e'	0,058	0,000	0,000	0,086	0,000	0,000	0,913	0,054	-0,019	-0,045
1e''	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Total	0,826	3,384	0,358	1,120	3,962	1,826	1,990	0,774	0,171	
		5,983			9,769					

<sup>a</sup> Les trois hydrogènes jouant le même rôle on a donné les résultats concernant H<sub>1</sub>.

<sup>b</sup> Les deux fluors jouent le même rôle.

<sup>c</sup> Les orbitales 2e', 4e' et 2e'' jouent pour la composante z le même rôle que 1e', 3e' et 1e'' pour y.

optimale. Il est à noter qu'ils varient peu lorsque, pour  $\text{CH}_3\text{F}$ , on passe de la géométrie optimale à la géométrie expérimentale [18].

Le Tableau 5 donne, pour les deux composés, les énergies des orbitales moléculaires et leur interprétation qualitative.

Tableau 5. *Interprétation des orbitales moléculaires de  $\text{CH}_3\text{F}$  et  $(\text{FCH}_3\text{F})^-$*

Orbitale	Energie (U.A.)	Orbitales atomiques constituantes <sup>a</sup>	Caractère
$\text{CH}_3\text{F}$			
$1a_1$	-26,268 2	$1s(\text{F})$	non liante
$2a_1$	-11,317 2	$1s(\text{C})$	non liante
$3a_1$	-1,568 6	$2s(\text{F}), 2s(\text{C}), x(\text{F})$	liante pour C-F
$4a_1$	-0,967 2	$2s(\text{C}), s(\text{H})^b, 2s(\text{F}), x(\text{F}), x(\text{C})$	{ liante pour C-H antiliante pour C-F
$1e$	-0,687 1	$y(\text{F})^c, s(\text{H}), y(\text{C})$	liante pour C-H et C-F
$5a_1$	-0,648 6	$x(\text{F}), x(\text{C}), [s(\text{H})]$	{ liante pour C-F légèrement liante pour C-H
$3e$	-0,538 1	$y(\text{F}), y(\text{C}), s(\text{H})$	{ liante pour C-H antiliante pour C-F
$(\text{FCH}_3\text{F})^-$			
$1a'_1$	-25,913 7	$1s(\text{F})^d$	non liante
$1a''_2$	-25,913 7	$1s(\text{F})$	non liante
$2a'_1$	-11,129 8	$1s(\text{C})$	non liante
$3a'_1$	-1,185 0	$2s(\text{F}), 2s(\text{C}); [s(\text{H}), x(\text{F})]$	{ un peu liante pour C-F très peu liante pour C-H
$2a''_2$	-1,180 8	$2s(\text{F}), x(\text{F}), x(\text{C})$	un peu liante pour C-F
$4a'_1$	-0,752 1	$2s(\text{C}), s(\text{H}); [x(\text{C}), 2s(\text{F})]$	{ liante pour C-H antiliante pour C-F
$1e'$	-0,441 8	$s(\text{H}), y(\text{C}), y(\text{F})$	{ liante pour C-H un peu liante pour C-F
$3a''_2$	-0,325 8	$x(\text{F}), x(\text{C}); [2s(\text{F})]$	liante pour C-F
$3e'$	-0,267 3	$s(\text{H}), y(\text{C}), y(\text{F})$	{ légèrement liante pour C-H antiliante pour C-F
$1e''$	-0,260 8	$y(\text{F})$	non liante
$5a'_1$	-0,221 4	$x(\text{F}), x(\text{C}), 2s(\text{C}), s(\text{H})$	{ antiliante pour C-F légèrement liante pour C-H

<sup>a</sup> On a souligné les contributions dominantes, mis entre crochets les contributions faibles.

<sup>b</sup> On a traité symétriquement les trois hydrogènes.

<sup>c</sup> cf. note <sup>b</sup> du Tableau 3, ou note <sup>c</sup> du Tableau 4.

<sup>d</sup> On a traité symétriquement les deux fluors.

Examinons d'abord les populations atomiques totales. Dans  $\text{CH}_3\text{F}$ , les hydrogènes portent une charge positive de 0,166 U.A., le carbone porte un excès de charge négative de 0,106 U.A., le fluor un excès de charge négative de 0,391 U.A. C'est là une manifestation de l'électronégativité du fluor, accompagnée d'un effet inductif sur le carbone. Dans  $(\text{FCH}_3\text{F})^-$ , ces effets sont augmentés: non seulement les deux atomes de fluor se partagent l'électron supplémentaire apporté par  $\text{F}^-$ , mais encore on constate un transfert supplémentaire d'électrons des autres atomes. Les deux fluors portent chacun un excès de charge négative de

0,769 U.A., tandis que le carbone porte une charge légèrement positive, cette fois, de 0,017 U.A.; les hydrogènes portent une charge positive de 0,174 U.A. L'état de transition apparaît donc sous la forme limite:  $F^{-\delta}(CH_3)^{+\delta}F^{-\delta}$ . Cependant, les liaisons C-F ne sont pas totalement ioniques puisqu'elles ont une population de recouvrement différente de zéro, quoique faible.

Lorsqu'on passe de  $CH_3F$  à  $(FCH_3F)^-$ , le carbone passe de l'hybridation  $sp^3$  à l'hybridation  $sp^2$ . Cela se voit sur les contributions aux populations atomiques des fonctions de type  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  du carbone, qui sont respectivement: 1,326; 0,578; 1,101; 1,101 pour  $CH_3F$  et: 1,384; 0,358; 1,120; 1,120 pour  $(FCH_3F)^-$  (on a attribué une population de 2,0 U.A. aux fonctions  $1s$  car elles restent pratiquement identiques à ce qu'elles sont dans les atomes libres, comme le montrent les résultats SCF). On voit qu'on peut admettre une hybridation entre les quatre types de symétrie pour  $CH_3F$  alors que pour  $(FCH_3F)^-$  on n'a hybridation qu'entre  $2s$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ . Ce fait est encore plus visible lorsqu'on examine la contribution de l'orbitale  $2s(C)$  à la liaison C-F: d'importante pour  $CH_3F$  (orbitale moléculaire  $3a_1$ ), elle devient faible pour  $(FCH_3F)^-$  (orbitale  $3a_1'$ ) où les liaisons C-F sont presque exclusivement dues à l'orbitale  $2p_x(C)$ . En revanche, dans les deux cas, l'orbitale  $2s(C)$  joue un grand rôle dans les liaisons C-H.

Le transfert de charge qui se produit lorsqu'on passe de  $CH_3F$  à  $(FCH_3F)^-$  peut être scindé en deux étapes:

1°) Le carbone perd des charges négatives (prises par les fluors) d'où appauvrissement des populations en  $2s$  et  $2p_x$  (symétries  $a$ );

2°) Le carbone gagne des charges négatives (prises aux hydrogènes) d'où accroissement des populations en  $2p_y$  et  $2p_z$  (symétries  $e$ ).

Les orbitales  $1s$  du fluor et du carbone ne jouent aucun rôle dans les liaisons: elles forment des couches  $K$  de nature atomique. Les orbitales  $2p_y$  et  $2p_z$  du fluor (dont les populations voisines de 2,0 U.A. ne varient pratiquement pas) sont antiliantes et représentent des paires libres. La population de  $2s(C)$  croît de 1,326 U.A. à 1,384 U.A. tandis que celle de  $2p_x(C)$  décroît de 0,578 U.A. à 0,358 U.A. Pour le fluor, le changement le plus important est celui de  $2p_x(F)$ : de 1,502 U.A. à 1,826 U.A. Ces variations sont caractéristiques du changement d'hybridation.

La population de recouvrement de la liaison C-F diminue fortement de 0,341 U.A. à 0,171 U.A. La principale contribution à ce changement est l'interaction avec le deuxième fluor (remarquons que 0,171 est égal à la moitié de 0,341) Une autre cause en est l'augmentation de la distance C-F.

Des deux orbitales auxquelles l'orbitale  $5a_1$  de  $CH_3F$  donne naissance lorsqu'on passe du groupe de symétrie  $C_{3v}$  au groupe  $D_{3h}$  de  $(FCH_3F)^-$ , l'une d'entre elles  $3a_2''$ , est liante entre C et F, et l'autre  $5a_1'$  est antiliante. C'est pourquoi  $3a_2''$  est stabilisée par rapport à  $5a_1'$  (énergie de -0,325 U.A. contre -0,221 U.A.). Les orbitales  $a''$  jouent donc un grand rôle dans la stabilisation de l'état de transition.

### 3. Discussion

Pour prédire le cours d'une transformation chimique, il est nécessaire de connaître le chemin de la réaction, ce qui exige dans le cas présent de calculer les variations d'énergie du système  $F^- + CH_3F$  depuis l'état initial (ou final) jusqu'à l'état de transition. Comme les calculs théoriques concernent des molécules

soustraites à l'influence du milieu, on doit tenir compte éventuellement des effets de solvants, qu'on peut ramener ici à une différence entre l'énergie de solvata-tion des produits isolés et celle de l'état de transition.

A titre indicatif, nous avons calculé l'énergie du système d'une part dans l'état initial (I), d'autre part dans un état intermédiaire (II) situé approximativement sur le chemin de la réaction (Fig. 3). L'état (II) choisi est constitué par la juxtaposition à distance finie du fluorure de méthyle et de l'ion fluor; la distance  $r(\text{C-F})$  entre le carbone de la première molécule et le second fluor  $\text{F}^-$  a été prise égale à 3,0 Å, c'est à dire à une distance un peu inférieure à la somme des rayons de Van der Waals du groupement méthyle (2,04 Å) et de l'anion fluor (1,35 Å) [20]. Des calculs supplémentaires destinés à préciser le tracé de la surface de potentiel du système  $(\text{F-CH}_3\text{-F})^-$  sont en cours.

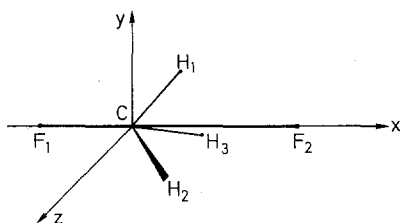


Fig. 3. Etat intermédiaire II

La base de fonctions gaussiennes utilisée dans ce travail fournit pour l'ion  $\text{F}^-$  une énergie  $E_{\text{SCF}}$  égale à  $-99,4160$  U.A. Il en résulte que l'énergie totale des produits séparés dans l'état initial (I) est  $E_I = -238,448$  U.A. ou bien  $-238,450$  U.A., selon que les distances et angles adoptés pour  $\text{CH}_3\text{F}$  sont les valeurs expérimentales ou bien les valeurs optimales du calcul SCF. D'après la méthode du champ self-consistant, l'énergie  $E_I$  des produits séparés serait donc supérieure de 0,014 U.A. (8,8 kcal/mol) à l'énergie  $E_{\text{III}}$  de l'état de transition. Une situation analogue se présente pour la réaction  $\text{H}^- + \text{HF} \rightarrow (\text{H-H-F})^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{F}^-$ : en effet, l'état  $(\text{H-H-F})^-$  présente un minimum d'énergie pour  $r(\text{F-H}) = 3,60$  Å et  $r(\text{H-H}) = 1,45$  Å, qui se trouve inférieur de 0,012 U.A. à celui du système  $\text{H}_2 + \text{F}^-$  [4].

Pour l'état intermédiaire, on obtient une énergie totale  $E_{\text{II}} = -238,475$  U.A., en conservant à l'intérieur du groupement  $\text{CH}_3\text{F}$  les distances et angles trouvées expérimentalement pour le fluorure de méthyle. Cette valeur est inférieure de 0,011 U.A. (6,9 kcal/mol) à l'énergie de l'état de transition (III) et de 0,027 U.A. (16,9 kcal/mol) à celle de l'état initial (I). L'abaissement d'énergie produit par la juxtaposition des groupements  $\text{CH}_3\text{F}$  et  $\text{F}^-$  peut être attribué à la variation de l'interaction charge-dipôle qui se produit lorsqu'on rapproche l'ion  $\text{F}^-$  de la molécule fortement polaire  $\text{CH}_3\text{F}$ . Classiquement, on a pour un dipôle  $p$  et une charge  $q$  qu'on rapproche de l'infini à une distance  $r$  une variation d'énergie  $\Delta W = p \cdot q/r^2$ ; en posant  $r = 5,7$  U.A. (3,0 Å),  $q = 1$  et  $p = 2,71 D$  (valeur théorique du moment dipolaire de  $\text{CH}_3\text{F}$ ), on trouve  $\Delta W = 0,31$  U.A. au lieu de 0,27 U.A. par le calcul direct de la différence  $E_{\text{III}} - E_{\text{II}}$ . Cette dernière valeur doit d'ailleurs être considérée comme une estimation par défaut, car la configuration géométrique conduisant



au minimum de l'énergie SCF pour un fluorure de méthyle et un anion fluor à distance finie est nécessairement un peu différente de celle attribuée à l'état intermédiaire (II).

Pour autant qu'on puisse réellement évaluer une énergie d'activation en faisant le bilan des énergies électroniques et nucléaires données par la méthode du champ self-consistant, c'est à dire en considérant l'énergie de corrélation électronique comme constante entre l'état initial et l'état de transition, il résulte des calculs précédents que l'énergie d'activation nécessitée par la substitution du fluor contient une partie d'origine moléculaire négative (produits initiaux à l'infini) ou au mieux faiblement positive (produits initiaux à distance finie). Du point de vue chimique, ce résultat ne signifie pas que la réaction de substitution se fait sans apport appréciable d'énergie, car les variations d'énergie de solvation auxquelles on doit s'attendre sont beaucoup plus grandes que celles de l'énergie interne du système. Si l'on applique la formule de Born généralisée en considérant les atomes du système  $(\text{F}-\text{CH}_3-\text{F})^-$  comme des ions dont la charge serait égale à leur population atomique nette [21], on trouve que l'énergie de solvation décroît de l'état initial (I) à l'état intermédiaire (II) et à l'état de transition (III), du fait que la charge de l'anion  $\text{F}^-$  se répartit entre tous les atomes du système. De l'état (I) à l'état (III), la variation de l'énergie de solvation est environ trois fois plus grande que celle de l'énergie propre du système et de signe opposé, ce qui conduit à une énergie d'activation positive de l'ordre de 20 kcal/mol.

*Remerciements.* Nous remercions bien sincèrement M. A. Rassat (CEN, Grenoble) de nous avoir suggéré ce problème et M. Ph. Millie (ENS, Paris) de nous avoir apporté des éléments de discussion constructifs.

## Références

1. Ingold, C. K.: Structure and mechanism in organic chemistry. New York: Cornell Univ. Press 1953.
2. Glasstone, S., K. J. Laidler, and H. Eyring: The theory of rate processes. New York: Mc Graw Hill Co. 1941.
3. Conroy, H., and B. L. Bruner: J. chem. Physics **47**, 921 (1967).
4. Ritchie, C. D., and H. F. King: J. Amer. chem. Soc. **88**, 1069 (1966).
5. The transition state (symposium). London: Univ. of Sheffield and the Chemical Society 1962.
6. Clementi, E.: J. chem. Physics **46**, 3842 (1967).
7. Roothaan, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
8. Clementi, E., and D. R. Davis: J. comput. Physics **1**, 223 (1966).
9. Veillard, A., D. J. David, and Ph. Millie: IBMOL CDC 3600 version. Paris: Laboratoire de Chimie de l'E.N.S. 1967.
10. Huzinaga, S.: J. chem. Physics **42**, 1293 (1965).
11. Anderson, F. A., B. Bak, and S. Brodersen: J. chem. Physics **24**, 989 (1956).
12. Nesbet, R. K.: J. chem. Physics **43**, S 30 (1965).
13. Clementi, E.: J. chem. Physics **36**, 33 (1962).  
Harrison, M. C.: J. chem. Physics **41**, 499 (1964).  
Nesbet, R. K.: J. chem. Physics **41**, 100 (1964).  
— J. chem. Physics **43**, 4403 (1965); voir aussi [17]
14. Krauss, M.: J. Res. natl. Bur. Standards A **68**, 635 (1964).
15. — Communication personnelle.

16. Larkin, D. M., and W. Gordy: J. chem. Physics **38**, 2329 (1963).
17. Nesbet, R. K.: J. chem. Physics **36**, 1518 (1962).  
McLean, A. D.: J. chem. Physics **39**, 2653 (1963).
18. David, D. J.: Thèse de 3<sup>e</sup> cycle. Paris: Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure 1967
19. Mulliken, R. S.: J. chem. Physics **23**, 1833 (1955).
20. Pascal, P.: Chimie générale I, 268. Paris: Masson et Cie 1949.
21. Daudel, R.: Théorie quantique de la réactivité chimique, p. 89. Paris: Gauthier-Villars 1967.

Dr. G. Berthier  
Université de Paris  
Faculté des Sciences  
Laboratoire de Chimie Quantique  
13, Rue Pierre Curie, Paris V<sup>e</sup>, France