

## Relation générale entre l'indice de liaison et la distance interatomique dans les molécules conjuguées, planes et linéaires

ANDRÉ JULG ET ODETTE JULG

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Reçu le 22 février 1971

### *General Relation between Bond Order and Bond Distance in Conjugated Planar and Linear Molecules*

Two general relation between bond order  $l$  and bond distance  $d$  (Å) are proposed:

1. between atoms  $sp_2$ -hybridised of second and third row:

$$d_{PQ} = [0,731 + 0,3181 (n_P + n_Q) - 0,1477 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,020 + 0,0523 (\zeta_P + \zeta_Q)] l_{PQ}$$

( $\zeta = Z/n$ ,  $Z$  = Slater's effective nuclear charge of the  $\pi$ -orbital).

2. between atoms  $sp$ -hybridised of the second row:

$$d_{PQ} = [1,904 - 0,123 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,075 + 0,023 (\zeta_P + \zeta_Q)] l_{PQ}$$

( $l$  = total bond order  $\pi + \pi'$ ).

Deux formules générales entre l'indice de liaison  $l$  et la distance interatomique  $d$  (Å) sont proposées:

1. entre atomes des lignes  $n = 2$  et 3, hybridés en  $sp_2$ :

$$d_{PQ} = [0,731 + 0,3181 (n_P + n_Q) - 0,1477 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,020 + 0,0523 (\zeta_P + \zeta_Q)] l_{PQ}$$

( $\zeta = Z/n$ ,  $Z$  = charge effective de Slater de l'orbitale  $\pi$ ).

2. entre atomes de la ligne  $n = 2$ , hybridés en  $sp$ :

$$d_{PQ} = [1,904 - 0,123 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,075 + 0,023 (\zeta_P + \zeta_Q)] l_{PQ}$$

( $l$  = indice total  $\pi + \pi'$ ).

Zwei allgemeine Beziehungen zwischen Bindungsindex  $l$  und Bindungsabstand  $d$  (Å) werden vorgeschlagen:

1. zwischen  $sp_2$ -hybridisierten Atomen der zweiten und dritten Reihen ( $n = 2, 3$ ):

$$d_{PQ} = [0,731 + 0,3181 (n_P + n_Q) - 0,1477 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,020 + 0,0523 (\zeta_P + \zeta_Q)] l_{PQ}$$

( $\zeta = Z/n$ ,  $Z$  = Slater's effective Kernladung der  $\pi$ -Orbitale).

2. zwischen  $sp$ -hybridisierten Atomen der zweiten Reihe:

$$d_{PQ} = [1,904 - 0,123 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,075 + 0,023 (\zeta_P + \zeta_Q)] l_{PQ}$$

( $l$  = Gesamt- $\pi + \pi'$ -Bindungsindex).

La prévision de la distance interatomique dans les molécules conjuguées à partir de l'indice de liaison  $\pi$  est certainement une des possibilités les plus remarquables par sa simplicité, offertes par la Mécanique Quantique. De nombreuses formules empiriques ont été proposées. Ces formules sont de types divers: homographique [1], parabolique [2], linéaire [3 à 9] ou autre [10]. Toutefois, il semble que, de plus en plus, on s'oriente vers des relations linéaires entre la distance  $d$  et l'indice  $l$ :  $d = a - bl$ , les constantes  $a$  et  $b$  dépendant de la liaison considérée. Une telle approximation peut d'ailleurs être justifiée [11].

A l'heure actuelle, il semble que l'on soit en possession de jeux convenables de constantes  $a$  et  $b$  susceptibles de bien reproduire les phénomènes pour les diverses liaisons: CC, CO, CN, NO [3 à 9], CS [12]. Ces diverses formules sont en général obtenues indépendamment les unes des autres, pour chaque type de liaison. A notre connaissance, si l'on excepte la formule générale de Coulson [1], la seule formule numérique qui essaie de regrouper les diverses relations est celle proposée par l'un de nous (A.J.) pour les atomes de la seconde ligne [5]:

$$d = \sqrt{3,25/Z} (1,52 - 0,19 l)$$

où  $Z$  est la demi-somme des charges effectives de Slater des atomes liés, et sa généralisation aux liaisons entre un atome de la seconde ligne et un de la troisième (CS, CCl):

$$d = (2,390 - 0,283 l) \zeta^{-1/2},$$

$\zeta$  étant la demi-somme des coefficients des exponentielles  $Z/n$  des orbitales atomiques [12, 13].

De plus cette formule a l'avantage d'essayer de tenir compte des modifications des constantes  $a$  et  $b$  pour une liaison donnée quand les atomes ne sont pas neutres.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus à partir de cette formule unique sont très corrects, sauf pour les liaisons CO longues, comme dans le phénol où la valeur trouvée (1,35 Å) [14] est nettement inférieure à la valeur expérimentale (1,38). De toutes façons, quelles que soient les formules utilisées jusqu'à ce jour, aucune n'est absolument générale et on est même parfois en présence d'expressions assez différentes donnant des résultats sensiblement équivalents [9]. Une formule unique, susceptible de couvrir avec une bonne précision tous les cas, serait beaucoup plus souhaitable, en particulier pour les calculs systématiques sur ordinateur. C'est elle que nous avons essayée d'obtenir dans le présent travail.

#### *Remarque préliminaire*

Si nous considérons les longueurs des liaisons simples entre un atome de carbone et un atome X quelconque à sous-couche  $d$  vide ou complètement remplie, tous deux hybridés en  $sp_3$ , [15]:

CC 1,54 Å	CSi 1,91–1,92
CN 1,48	CP 1,87–1,88
CO 1,42–1,43	CS 1,81–1,82
C $\bar{F}$ 1,36	CCl 1,77–1,78

on constate que ces longueurs varient linéairement en fonction du  $Z$  de Slater de l'atome X, se groupant en deux familles  $X = C, N, O, F$  et  $X = Si, P, S, Cl$ . Mais de plus, si au lieu d'utiliser  $Z$  comme variable, on prend  $\zeta = Z/n$ , on s'aperçoit que les droites relatives aux deux familles sont parallèles. Ce résultat d'ailleurs est plus général que les règles de Slater, il suffit que la charge  $Z$  varie de la même quantité quand on passe d'un atome au suivant dans la même ligne.

L'expérience nous montre donc que la longueur d'une liaison simple CX est représentable par une relation générale de la forme:

$$d = A - B\zeta,$$

$B$  étant une constante indépendante de l'atome X considéré, et  $A$  une constante dépendant à la fois de l'atome X et de l'atome de carbone. D'une façon plus générale, nous aurons pour une liaison simple quelconque PQ:

$$d_{PQ} = (A_P + A_Q) - B(\zeta_P + \zeta_Q). \quad (1)$$

Dans la formule  $d = a - bl$ ,  $a$  représente la longueur de la liaison  $\sigma$  pure entre atomes hybridés en  $sp_2$ , en l'absence de toute liaison  $\pi$  ( $l = 0$ ). Nous sommes donc dans une situation analogue à celle rencontrée pour les liaisons simples. Il n'est donc pas déraisonnable de penser que  $a$  suit une loi de variation analogue à (1) en fonction de  $\zeta$ . Nous écrivons donc:

$$a = a_P + a_Q = x_P + x_Q - \alpha(\zeta_P + \zeta_Q), \quad (2)$$

$x$  étant un coefficient ne dépendant que du numéro  $n$  de la couche à laquelle appartient l'orbitale entrant dans la liaison et  $\alpha$  une constante.

De même pour le coefficient  $b$ , qui est petit devant  $a$ , nous adopterons la loi:

$$b = b_P + b_Q = y_P + y_Q - \beta(\zeta_P + \zeta_Q), \quad (3)$$

le paramètre  $y$  ne dépendant que de la couche considérée.

#### Détermination des paramètres $a$ et $b$

Nous prendrons comme point de départ, la relation:

$$d = 1,523 - 0,190l \quad (4)$$

valable entre atomes neutres de carbone, obtenue à partir des indices et des distances dans l'éthylène, le benzène et le graphite: 1,333 Å pour  $l = 1$ ; 1,396 pour  $l = 2/3$  et 1,421 pour  $l = 0,535$ . Pour les liaisons CO, nous utiliserons les valeurs obtenues par la méthode L.C.A.O. améliorée, pour le formaldéhyde [16] et le phénol, dont les géométries sont connues [9]:

Formaldéhyde:	$d = 1,21 \text{ \AA}$	$l = 0,97$
Phénol:	1,38	0,21 .

Dans ces molécules, les sommes  $\zeta_C + \zeta_O$  sont pratiquement les mêmes, si bien que les coefficients  $a$  et  $b$  sont égaux. D'où la relation:

$$d = 1,427 - 0,224l. \quad (5)$$

Combinée à la relation (4) relative à la liaison CC, la relation (5) fournit:

$$a_2 = 1,0015 - 0,1477 \zeta \quad (6)$$

et

$$b_2 = 0,0010 + 0,0523 \zeta \quad (7)$$

c'est-à-dire pour une liaison entre deux atomes de la ligne  $n = 2$ :

$$d_{PQ} = [2,003 - 0,1477(\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,020 + 0,0523(\zeta_P + \zeta_Q)] l.$$

Cette relation s'écrit pour des liaisons où la somme des  $\zeta$  n'est pas très différente de celle correspondant aux atomes neutres:

$$\begin{aligned} \text{CC} &: 1,523 - 0,190 l \\ \text{CN} &: 1,475 - 0,207 l \\ \text{CO} &: 1,427 - 0,224 l \\ \text{NO} &: 1,379 - 0,242 l. \end{aligned}$$

(on comparera ces valeurs avec celles proposées dans les références 8 et 9). On notera que la longueur 1,427 obtenue pour la liaison  $\sigma$  pure entre un atome de carbone et un atome d'oxygène hybridés en  $sp_2$  est tout à fait raisonnable. En effet, le passage de l'hybridation  $sp_3$  à  $sp_2$  réduit la longueur de la liaison simple CC de 1,540 à 1,523, soit de 0,008 Å par atome de carbone. D'autre part, dans l'atome d'oxygène hybridé en  $sp_3$ , comme dans une molécule d'éther-oxyde R-O-R', si on prend  $107^\circ$  pour l'angle  $\overline{\text{COC}}$ , l'orbitale atomique hybride assurant la liaison, qui est de la forme:  $t = as + \sqrt{1 - a^2} p$ , correspond à  $a = 0,22$  [17]. Dans une liaison  $\text{C}_{sp_2} - \text{O}_{sp_2}$  du type phénolique, où l'angle  $\overline{\text{COH}}$  est voisin de  $107^\circ$ , l'hybridation n'est pas modifiée. Dans une molécule de type cétonique, si on admet que l'angle des axes des paires libres est de l'ordre de  $130^\circ$  [16], on obtient encore pour  $a$ : 0,22. Ce qui montre que, dans tous les cas, le rayon de l'oxygène est le même et égal à celui qu'il possède dans la liaison simple  $sp_3 - sp_3$ . Par conséquent, la longueur de la liaison  $\sigma$  pure  $\text{C}_{sp_2} - \text{O}_{sp_2}$  doit être inférieure de 0,010 à 0,005 Å à la valeur correspondant à la liaison  $\text{C}_{sp_3} - \text{O}_{sp_3}$ . On remarquera d'ailleurs que la valeur que nous obtenons est pratiquement celle proposée par Häfflinger [9].

Pour atteindre les valeurs relatives à la couche 3, nous utiliserons les résultats obtenus pour la liaison CS du thiophène [12] qui mesure 1,714 Å:  $\zeta_{\text{C}} = 1,602$ ;  $\zeta_{\text{S}} = 1,859$  et  $l = 0,477$ .

Si nous supposons que la loi de variation de  $b$  est la même (7) pour toutes les couches ( $y = \text{Cte}$ ), nous obtenons pour la liaison CS:  $b = 0,201$ , ce qui correspond à:

$$d_{\text{CS}} = 1,810 - 0,201 l. \quad (8)$$

La valeur 1,810 obtenue est tout à fait en accord avec la remarque faite pour la liaison CO qui s'applique encore. Elle est en effet légèrement inférieure à la valeur correspondant à une liaison CS simple. On remarquera de plus, que la formule obtenue, fournit pour le groupement thiocarbonyle isolé où la somme  $\zeta_{\text{C}} + \zeta_{\text{S}}$ , est très peu différente de celle correspondant au thiophène, la distance: 1,61 Å, qui est en accord avec la discussion des données spectroscopiques [12].

De la valeur:  $a_{\text{CS}} = 1,810 = a_{\text{C}} + a_{\text{S}}$ , fournie par (8), on tire:

$$a_3 = 1,320 - 0,1477 \zeta, \quad (9)$$

valable pour un atome quelconque de la ligne 3.

#### Relation générale

Les valeurs de  $a$  obtenues pour les atomes des périodes  $n = 2$  et 3, (6) et (9), se regroupent dans une formule unique:

$$x_n = 0,3653 + 0,3181 n.$$

D'où la formule générale:

$$d_{PQ} = [0,731 + 0,3181 (n_P + n_Q) - 0,1477 (\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,020 + 0,0523 (\zeta_P + \zeta_Q)] l. \quad (10)$$

### Quelques vérifications

A titre d'application et de vérification, nous donnons les géométries d'un certain nombre de molécules, déduites de la méthode L.C.A.O. améliorée [5], en cherchant par essais itératifs, d'une part des charges effectives  $Z$  cohérentes avec les charges électroniques  $\pi$  au sens de Slater et d'autre part, des distances satisfaisant la relation (10). Les molécules ont été choisies dans des types divers, de façon à avoir un échantillonnage à la fois varié et équilibré pour les divers types de liaisons (Tableau).

Tableau

Molécule	Liaison	$d_{calculée}$ [18]	$d_{exp.}$ [9, 15]
Ethylène	C=C	1,333	1,333
Benzène	CC	1,396	1,396
Butadiène	C=C	1,341	1,34
	C-C	1,472	1,48
Formaldéhyde	C=O	1,210	1,208
Acroléine	C=O	1,221	1,220
Furanne	C-O	1,351	1,362
	C-C	1,434	1,431
	C=C	1,362	1,361
Phénol	C-O	1,380	1,379
	3CC	1,396	1,396
Pyridine	CN	1,338	1,340
	CC	1,395	1,396
	CC	1,394	1,394
Pyrazine	CN	1,337	1,334
	CC	1,395	1,378
s-triazine	CN	1,338	1,338
Pyrrôle	CN	1,378	1,374
$ClCH=CH_2$	CCl	1,728 [13]	1,726
tr. $ClCH=CHCl$	CCl	1,715 [13]	1,71-1,72
Thiophène	CS	1,714	1,714

Le coefficient de corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues théoriquement est supérieur à 0,99.

### Remarque importante

La formule précédente (10) ne s'applique pas à des couples d'atomes portant chacun une paire libre située du même côté de la liaison. En effet, dans ce cas, la répulsion entre ces paires vient augmenter la distance d'équilibre  $a$  correspondant à la liaison  $\sigma$  pure. L'énergie totale de la liaison peut alors être décomposée

[11] en la somme de l'énergie de la liaison  $\sigma$  :  $E^\sigma$ , de l'énergie  $\pi$  :  $E^\pi$  et de l'énergie de répulsion des paires:  $E^p$ . De plus, nous pouvons écrire l'énergie  $E^\sigma$  sous la forme:  $E_0^\sigma + \frac{1}{2}k(d-a)^2$ ,  $k$  désignant la constante de force de la liaison  $\sigma$  pure. A l'équilibre, on a donc:

$$k(d-a) + \frac{\partial E^\pi}{\partial d} + \frac{\partial E^p}{\partial d} = 0, \quad \text{soit: } d = a - \frac{1}{k} \frac{\partial E^p}{\partial d} - \frac{1}{k} \frac{\partial E^\pi}{\partial d}.$$

Le terme  $\frac{1}{k} \frac{\partial E^p}{\partial d}$  correspond à l'augmentation de la distance  $a$ . Pour calculer l'énergie de répulsion, nous assimilerons les deux paires à des dipôles de longueur  $r$ . Pour une hybridation symétrique, cette énergie vaut d'après [19]:  $(5/4)r_1 r_2 d^{-3}$ . Or,  $r = 2,83 a_0/Z$ , pour une hybridation  $sp_2$  symétrique [17]. D'où la valeur de  $E^p$  en fonction de la distance  $d$  et celle de sa dérivée.

Pour la liaison N-N dans la pyrazine, la distance calculée sans tenir compte de la répulsion entre les paires est 1,28 Å (indice de l'ordre de 0,66) [20]. Le calcul précédent fournit une correction d'environ 0,04 Å, ce qui porte la longueur calculée à 1,32. Expérimentalement, la distance est 1,334. Dans la mesure où les atomes d'azote ne sont pas trop chargés, nous aurions donc la formule:

$$d_{\text{N-N}} = 1,482 - 0,224 l.$$

#### *Relation entre atomes hybridés en sp*

La méthode précédente peut se généraliser aux liaisons entre atomes hybridés en  $sp$ , pour lesquels la structure de la relation indice-distance doit rester la même. Malheureusement, nous avons à notre disposition beaucoup moins de résultats théoriques sûrs. Nous savons cependant, indépendamment de tout calcul, que dans l'acétylène et la molécule  $\text{N}_2$  l'indice de liaison total,  $\pi + \pi'$ , est égal à 2. Ce qui fournit les deux relations:

$$(x - 3,25\alpha) - 2(y + 3,25\beta) = d_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,204 \quad [15]$$

$$(x - 3,90\alpha) - 2(y + 3,90\beta) = d_{\text{N}\equiv\text{N}} = 1,094 \quad [15].$$

D'où l'on tire:

$$x - 2y = 1,754 \quad \text{et} \quad \alpha + 2\beta = 0,169.$$

Pour les liaisons simples entre atomes hybridés en  $sp_3$ , le coefficient  $\alpha$  est de l'ordre de 0,18; pour les liaisons purement  $\sigma$  entre atomes  $sp_2$  il vaut environ 0,15. Ceci nous suggère pour les atomes hybridés en  $sp$ , une valeur voisine de 0,12. D'où il résulterait pour  $\beta$  une valeur voisine de 0,025.

D'autre part, par analogie avec les longueurs trouvées pour les liaisons simples pures  $sp_3$  et  $sp_2$  pour les couples CC et CN: 1,54; 1,52 et 1,48; 1,47, on doit s'attendre à des valeurs de l'ordre de 1,50 et 1,46 pour l'hybridation  $sp$ . Ces valeurs correspondent à la valeur  $\alpha = \Delta d / \Delta \zeta = 0,123$  et par conséquent à  $\beta = 0,023$  qui est en accord avec la valeur estimée précédemment. Ce sont ces nombres que nous adopterons:  $\alpha = 0,123$  et  $\beta = 0,023$ .

Un certain nombre de travaux [21] avaient abouti pour les liaisons entre carbones aux relations provisoires:

$$d = 1,45 - 0,12l \quad \text{ou} \quad d = 1,46 - 0,13l.$$

Les valeurs 1,45 ou 1,46 semblent nettement trop faibles, puisque nous devons nous attendre plutôt à 1,50. En l'absence de données théoriques plus précises, nous adopterons provisoirement la valeur 1,504, qui correspond à la formule:

$$d = 1,504 - 0,150l.$$

D'où la relation finale, valable entre atomes de la ligne  $n = 2$ :

$$d_{PQ} = [1,904 - 0,123(\zeta_P + \zeta_Q)] - [0,075 + 0,023(\zeta_P + \zeta_Q)] l.$$

Cette formule s'écrit en particulier pour les liaisons CN:

$$d = 1,464 - 0,157l.$$

Or dans la molécule HCN, la distance est 1,154 Å [15], c'est-à-dire pratiquement la demi-somme des distances CC dans l'acétylène et NN dans l'azote: 1,149. On en conclut que dans un groupement CN isolé, l'indice de liaison doit être très voisin de 2. Pour l'évaluer avec plus de précision, nous pouvons faire appel au moment dipolaire. En effet, les fonctions  $\pi$  et  $\pi'$  qui décrivent les électrons dans l'état fondamental ne dépendent que d'un seul paramètre  $c$ :

$$\varphi = c\chi_N + \sqrt{1 - c^2}\chi_C.$$

D'où les charges nettes totales:  $Q_N = 2 - 4c^2$  et  $Q_C = -2 + 4c^2$  et l'indice total  $\pi + \pi' : l = 4c\sqrt{1 - c^2}$ . On peut donc, en fonction du paramètre  $c$  ou de l'indice  $l$ , calculer le moment  $\pi + \pi' : \mu_1$  ainsi que le moment  $\mu_2$  dû à la paire libre portée par l'atome d'azote [17]. On obtient les résultats suivants, en supposant que la liaison simple CN n'est pas polaire:

$l$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_{\text{total}}$ (Debye)
2,00	0,0	2,0	2,0
1,98	1,4	2,0	3,4
1,96	2,1	2,0	4,1
1,90	3,5	2,0	5,5

Expérimentalement, le moment des nitriles R-CN dans lesquels la liaison C-N n'est pratiquement pas polaire, se situe au voisinage de 3,4 D [22]. L'indice correspondant, 1,98, confirme le résultat prévu. D'une façon plus précise, il fournit la distance 1,153, en accord remarquable avec l'expérience.

### Bibliographie

1. Coulson, C. A.: Proc. Roy. Soc. (London) A **169**, 413 (1939).
2. Bernstein, H. J.: Trans. Faraday Soc. **57**, 1649 (1961).
3. Longuet-Higgins, H. C., Salem, L.: Proc. Roy. Soc. (London) A **172** (1959).
4. Julg, A., François, Ph., Mourre, R.: J. Chim. physique **59**, 363 (1962).
5. — Tetrahedron **19**, supp. 2, 25 (1963).

6. Nishimoto, K., Forster, L.S.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 155 (1966).
7. den Boer-Veenendaal, P.C., den Boer, D.H.W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 354 (1966).
8. Gopen, O., Skancke, P.N.: *Acta chem. Scand.* **24**, 1768 (1970).
9. Häflinger, G.: *Chem. Ber.* **103**, 2902, 2922, 2941 (1970).
10. Gordy, W.: *J. chem. Physics* **15**, 305 (1947).  
Jenkins, H.O.: *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3168 (1955).
11. Julg, A.: *J. chim. physique* **65**, 541 (1968).
12. — Bonnet, M., Ozias, Y.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 49 (1970).
13. Pellegatti, A., et coll.: à paraître.
14. Julg, A., Bonnet, M.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **1**, 6 (1962).
15. Wells, A.F.: *Structural inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press 1950.  
Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions, Special Publication.  
London: The Chemical Society 1958.
16. Béry, J.C.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **7**, 249 (1967).
17. Julg, A., Julg, O.: *Exercices de chimie quantique*. Paris: Dunod 1967.
18. Bénard, M., Julg, A.: à paraître.
19. Julg, A., Carles, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 301 (1970).
20. Pujol, L.: *Tetrahedron* **24**, 3635 (1968).
21. Julg, A., Pellégatti, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **2**, 202 (1964).  
Pellégatti, A., Julg, A., Liautard, J.C.: *J. chim. physique* **62**, 1311 (1965).
22. Le Fèvre, R.J.W.: *Dipole Moments*. London: Methuen 1953.

Prof. André Julg  
Laboratoire de Chimie Théorique  
Faculté des Sciences  
Place Victor Hugo  
F-13 Marseille 3e, France