

## Commentationes

# Etude quantitative de la distinction entre une liaison de covalence et une liaison de coordination: les molécules de borazane et d'aminoborane

CLAUDE ASLANGUL, ALAIN VEILLARD  
RAYMOND DAUDEL et FERNAND GALLAIS

Centre de mécanique ondulatoire appliquée, 23, Rue du Maroc, Paris 19<sup>ème</sup>; Institut de chimie, F-67 Strasbourg; Laboratoire de chimie générale et minérale, 38, Rue des 36 Ponts, F-31 Toulouse

Reçu le 8 avril 1971

### *Quantitative Studies of the Difference between a Covalence and a Coordination Bond: The Molecules of Amine-Borane and Aminoborane*

An illustration of the distinction between these two types of chemical bonds is proposed, which is based on the properties of the molecule once built. Bond energies, overlap populations and group charges vary considerably from one compound to the other; more, a recent criterion given by two of the authors seems to be particularly suitable for describing the character of the bond. Lastly, one tries to give an explicit signification to the usual chemical symbols.

On propose un exemple quantitatif de la distinction entre une liaison de covalence et une liaison de coordination; cette différenciation, fondée sur les propriétés de la molécule une fois formée, semble très nette pour les énergies de liaison, les populations de recouvrement et les charges des groupes; en particulier, un critère récent, proposé par deux des auteurs, est remarquablement vérifié. Enfin, on essaie de préciser la signification des symboles chimiques traditionnels.

Es wird ein quantitatives Beispiel der Unterscheidung zwischen einer kovalenten und einer koordinativen Bindung angegeben, die auf den Eigenschaften des vorliegenden Moleküls beruht. Sie erscheint sehr günstig für die Bindungsenergien, die Überlagerungspopulationen und die Gruppenladungen. Insbesondere wird ein Kriterium, das kürzlich von zwei der Autoren angegeben wurde, gut verifiziert. Schließlich wird versucht, die üblichen chemischen Symbole zu präzisieren.

### **1. La distinction liaison de covalence — liaison de coordination en chimie quantique**

La restauration en Mécanique Quantique, de la notion de liaison chimique est une entreprise difficile qui ne peut suivre un chemin continu à partir des notions de l'ancienne chimie: d'une part l'aspect corpusculaire de l'électron n'est qu'une projection de notre réalité, d'autre part le postulat d'antisymétrisation interdit formellement toute discrimination à l'intérieur de l'ensemble d'électrons. D'une façon générale, toutes les images à caractère anthropomorphique doivent laisser place aux descriptions pragmatiques déduites, qualitativement ou quantitativement, d'une représentation du vecteur d'état.

De nombreuses théories ont été présentées, visant la formulation d'un modèle quantique de la liaison chimique; la plupart d'entre elles posent une équivalence entre les caractères de ce modèle et diverses fonctions mathématiques

résultant exclusivement de la forme de la fonction d'onde approchée utilisée: il en va ainsi de la théorie de la mésomérie [1], des orbitales moléculaires [2] et plus récemment des fonctions de paires, géminales et biorbitales [3]. Une seule démarche fait exception, la théorie des loges [4] dont le formalisme ne contient que la fonction d'onde exacte et qui rétablit dans un cadre quantique rigoureux les notions familières de zones de cœurs, zones de liaisons localisées ou délocalisées, zones de paires libres, etc...: ces notions étant acquises dans un contexte ne contenant aucune hypothèse supplémentaire par rapport aux quatre postulats de la mécanique quantique, forment le support pour des images des atomes et des molécules qu'il est alors loisible de rapprocher des descriptions de l'ancienne chimie; on peut en particulier calculer les grandeurs attachées aux loges, qu'il s'agisse de positions moyennes ("centre de gravité"), de population ou de moments dipolaires.

Le traitement numérique exact suivant la théorie des loges est impossible puisque l'on ne sait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système polyélectronique. L'espoir du théoricien est alors l'obtention d'une description approchée qualitativement exacte des loges.

Nous avons choisi le schéma conventionnel de Hartree-Fock développé sur une base «atomique» de fonctions de Gauss; la fonction d'onde obtenue représente donc un collectif d'électrons «quasi-indépendants», composé de deux fluides de spins contraires sans interaction et où la corrélation à l'intérieur des électrons de même spin est introduite sous forme de moyenne; dans un tel modèle, le comportement spécifique des  $n$  «corps» ne peut apparaître dans son intégrité [5].

Une difficulté provient de la délocalisation complète des orbitales canoniques de Hartree-Fock qui, en tant que représentations de vecteurs propres d'un opérateur hermitique, engendrent un espace support de représentation du groupe ponctuel de la molécule et sont de ce fait complètement délocalisées dans l'espace  $\mathbb{R}^3$  de celle-ci. De plus, la non-univocité des orbitales, par rapport à n'importe quelle observable moléculaire interdit l'attribution d'un sens physique à ces fonctions prises individuellement. Cette double difficulté peut être contournée en injectant dans le formalisme SCF un critère d'inspiration physique qui d'une part lèvera la dégénérescence ci-dessus, et qui, d'autre part donnera de la molécule une image conforme — au moins qualitativement — à la théorie des loges et, de ce fait, plus ou moins équivalente aux descriptions de l'ancienne chimie. Le critère de localisation de Boys [6] a été choisi en raison de sa simplicité technique. Dans le traitement numérique suivant nous postulons donc une correspondance biunivoque entre l'ensemble des loges et l'ensemble des orbitales moléculaires localisées; le Tableau 2 précise cette application.

La notion de liaison chimique étant précisée — rigoureusement au plan qualitatif et conceptuel, approximativement au plan quantitatif et technique — il est possible d'essayer de retrouver la distinction entre liaison dative et liaison covalente. Plusieurs grandeurs peuvent servir de base à cette différenciation: il en va ainsi de l'énergie de liaison, des positions électroniques moyennes dans les loges et des diverses populations d'atome, de cœurs ou de liaisons. Parmi ces grandeurs, certaines peuvent être considérées comme ayant un sens absolu; d'autres par contre ne représentent que des variations de structure d'un composé à l'autre et non pas des caractéristiques intrinsèques de ces structures.

## 2. La comparaison des molécules de borazane et d' amino-borane au plan des propriétés électroniques

Lorsque l'on veut se livrer à une étude comparative des deux types de liaison chimique, la première difficulté consiste à trouver deux composés aussi voisins que possible, présentant chacun l'un des deux types. Cet obstacle provient de ce qu'il n'est pas toujours possible de former l'une et l'autre liaison entre deux atomes donnés. Une exception notable est constituée par le couple bore-azote qui a de plus l'intérêt, au point de vue chimique, d'être isoélectronique du couple carbone-carbone. On considère généralement le borazane  $BH_3NH_3$  comme un archétype de liaison de coordination, l'atome d'azote «donnant les deux électrons» de la liaison  $B-N$ , ce que traduit classiquement le schéma  $B \leftarrow N$ . Par ailleurs, l'un des composés les plus simples où cette même liaison apparaît comme covalente est probablement l' amino-borane  $BH_2NH_2$ . En raison de la forte tendance à la polymérisation que présente cette molécule, elle n'est isolable qu'à basse-pression. Mais, dans ces conditions, sa stabilité thermique est étonnamment supérieure à celle de  $BH_3NH_3$  [7].

Ces deux molécules présentent donc, à priori, les qualités requises pour une comparaison valable des deux types de liaison. De plus, deux d'entre nous (R. Daudel et A. Veillard) ont obtenu récemment [8] une fonction électronique dite «*ab initio*» pour le borazane; il restait donc à calculer une fonction semblable de l' amino-borane et, à partir de ces représentations approchées, se

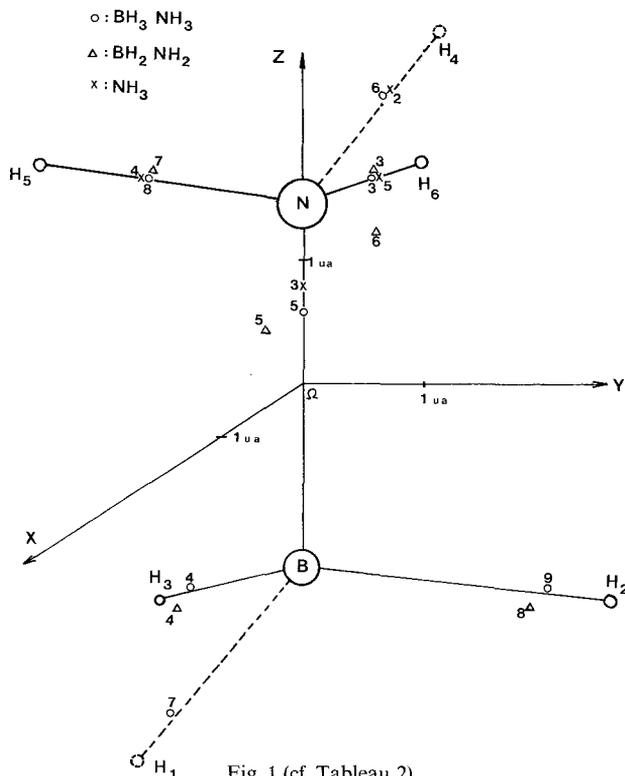


Fig. 1 (cf. Tableau 2)

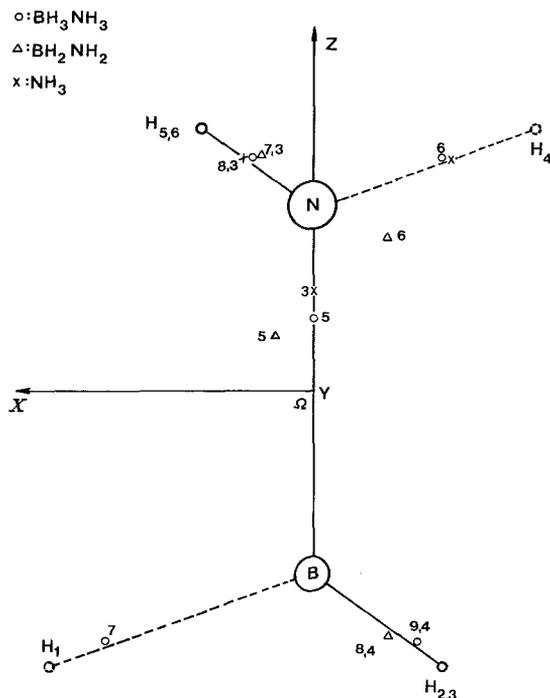


Fig. 2 (cf. Tableau 2)

livrer aux manipulations conduisant d'une part à une description en termes de loges, d'autre part au calcul de modules relatifs à ces loges.

La base atomique de  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  a donc été prise semblable à celle utilisée dans l'étude préliminaire mentionnée ci-dessus [8].

Afin de comparer des loges BN situées dans des environnements aussi analogues que possible et pour réduire les phénomènes de délocalisation nous avons pris, pour  $\text{BH}_2\text{NH}_2$ , une configuration nucléaire se déduisant de  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  par la suppression des atomes  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_4$  coplanaires aux noyaux B et N (Figs. 1 et 2). Cette conformation ne correspond donc pas au minimum de l'énergie [16]. Le calcul auto-cohérent et l'analyse de population au sens de Mulliken ont été effectués suivant les instructions du programme IBMØL IV [9] par une machine IBM 360/75; la transformation unitaire conduisant à des orbitales moléculaires localisées a été déterminée en fonction du critère de Boys, suivant un programme aimablement mis à notre disposition par les Docteurs Berthier et Millié.

### 3. Résultats

#### a) Résultats énergétiques

Pour l'amino-borane, l'énergie moléculaire totale est de  $-81.249$  ua, soit supérieure de  $0.063$  ua ( $40$  kcal/mole) à celle de la configuration d'équilibre obtenu théoriquement par Armstrong et Coll [16]. Une première estimation de l'énergie d'atomisation est donnée par la différence des énergies SCF de la

molécule et des atomes à l'infini les uns des autres (Tableau 1). L'énergie ainsi obtenue doit être corrigée pour tenir compte de la corrélation résultant de la formation de nouvelles paires d'électrons [10, 11], corrélation qu'un calcul SCF ne peut restituer; cette correction s'élève à 0.320 et 0.455 ua pour  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  et  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  respectivement. On obtient finalement des énergies d'atomisation se montant à 470 et 730 kcal/mole.

La valeur correspondant à  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  est compatible avec celle que donne McKelvie [12]; si de plus on admet que l'écart à la configuration d'équilibre ne perturbe pas trop les énergies des différentes liaisons, on peut utiliser les données de cet auteur et estimer l'énergie de la liaison B-N à 70 kcal/mole; pour  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  [8] cette même liaison a une énergie de 42 kcal/mole; il semble que cette différence d'ordre de grandeur puisse être considérée comme une première distinction entre liaison covalente et liaison dative [14].

Tableau 1

	$E_{\text{SCF}}$ (u. a.)	Energie de liaison (u. a.) <sup>a</sup>	
		non corrigée	corrigée
B + N + 4H [22]	- 80.925		
$\text{BH}_2\text{NH}_2$	- 81.349	0.424	0.74
B + N + 6H [22]	- 81.925		
$\text{BH}_3\text{NH}_3$	- 82.630 [8]	0.705	1.16

<sup>a</sup> 1 u. a. = 628 kcal/mole.

Tableau 2

Loge	N° de l'orbitale moléculaire localisée	
	$\text{BH}_3\text{NH}_3$	$\text{BH}_2\text{NH}_2$
C (B)	2	2
C (N)	1	1
B - H <sub>1</sub>	7	-
B - H <sub>2</sub>	9	8
B - H <sub>3</sub>	4	4
N - H <sub>4</sub>	6	-
N - H <sub>5</sub>	8	7
N - H <sub>6</sub>	3	3
B - N	5	5
N̄	-	6

### b) Analyse des orbitales moléculaires localisées

Cette analyse concerne la densité électronique, les diverses quantités définies par Mulliken [13] et les centres de gravité, c'est-à-dire les positions moyennes des électrons dans les loges.

### 1. La densité électronique

La densité de  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  (Fig. 3) ne présente pas de changements considérables par rapport à celle de  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  (Fig. 4) en dehors de ceux résultant de la suppression des centres  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_4$ . Pour les orbitales de loge B-N (Figs. 5 et 6), on note

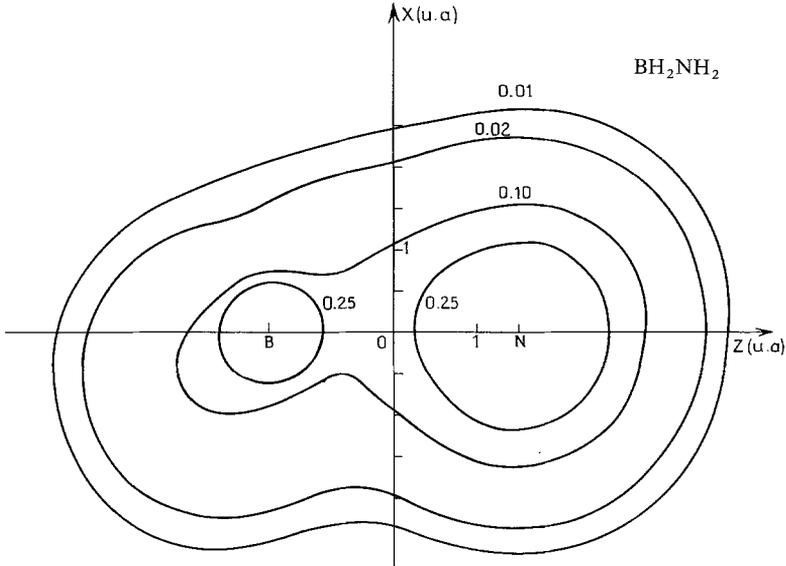


Fig. 3. Densité totale dans le plan XOZ

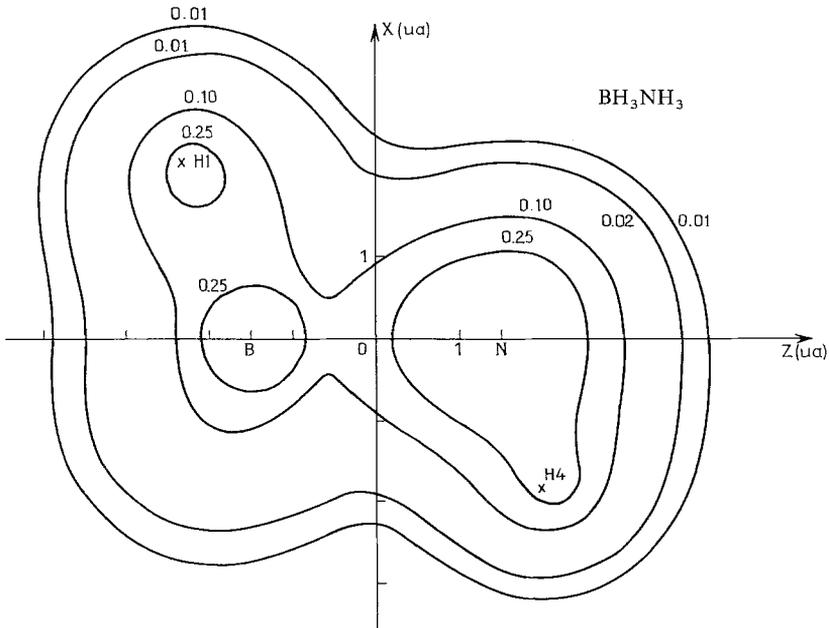


Fig. 4. Densité totale dans le plan XOZ

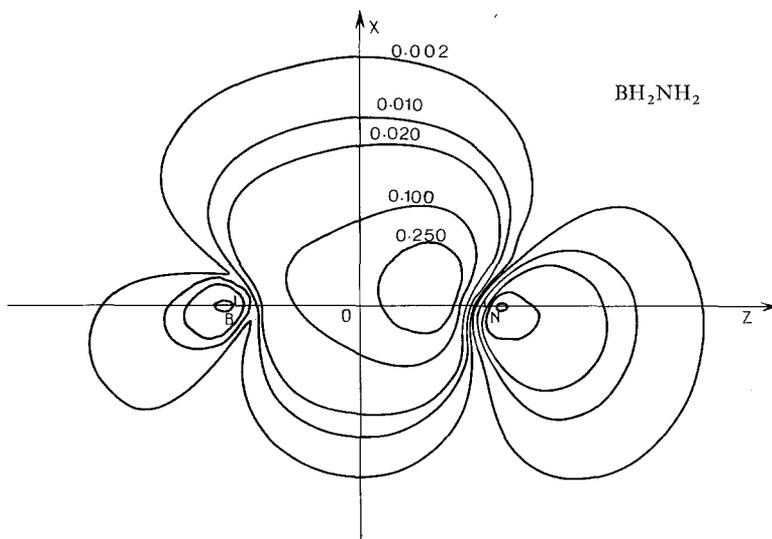


Fig. 5. Densité de l'orbitale localisée n° 5

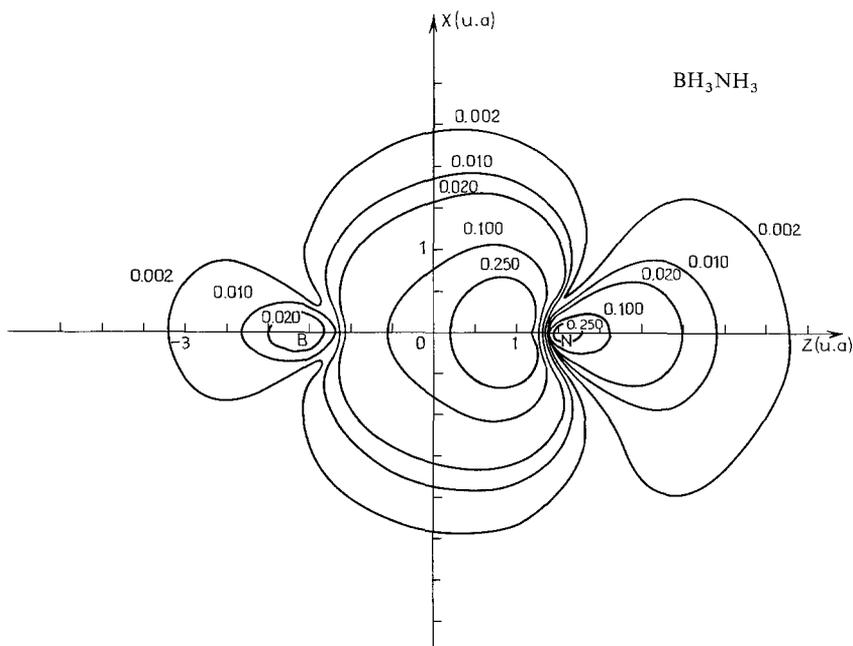


Fig. 6. Densité de l'orbitale localisée n° 5

une première différence provenant de la symétrie différente des deux molécules; quand on passe de  $BH_3NH_3$  à  $BH_2NH_2$  les deux basculements des lobes issus des centres de liaison évoquent la disparition de certaines contraintes d'ordre stérique; on remarque également un déplacement de la courbe 0.100 vers l'atome

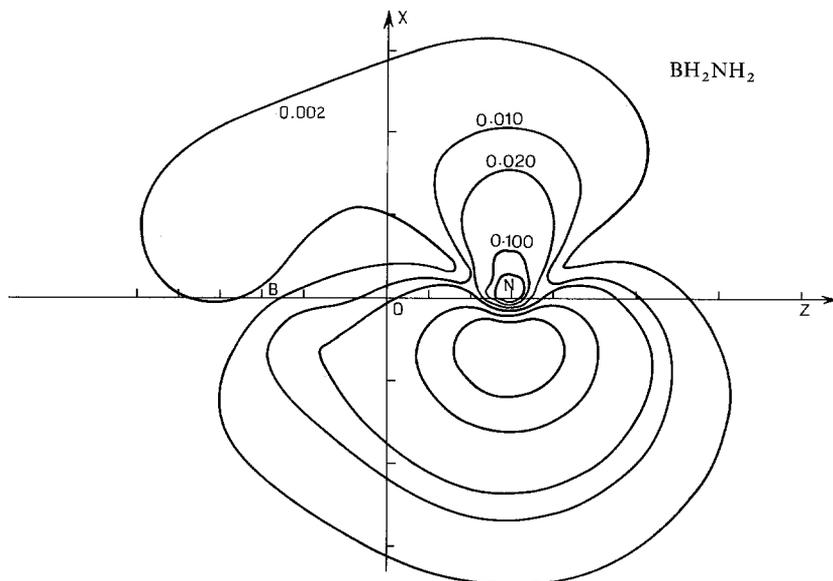


Fig. 7. Densité de l'orbitale localisée n° 6

de bore, qui sera chiffré globalement dans l'étude des centres de gravité. Enfin, la densité de l'orbitale N° 6 de  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  (Fig. 7) suggère une faible « délocalisation de la < paire libre > de l'azote », contribuant partiellement à la liaison totale B–N.

## 2. L'analyse de population

Cette analyse porte essentiellement sur les populations de recouvrement et les populations atomiques; on sait que seules les grandeurs associées à la fonction déterminant sont invariantes dans toute transformation unitaire de l'espace occupé; néanmoins, notre postulat d'équivalence entre loges et orbitales localisées, accorde implicitement un privilège unique à ces dernières, dont il est intéressant de considérer les contributions individuelles.

Suivant Mulliken [13], la population de recouvrement est une mesure de la force de liaison entre deux centres. Les matrices de recouvrement total apparaissent sur les Tableaux 3 et 4 et montrent une très nette différence en ce qui concerne les atomes de bore et d'azote: égale à  $-0.062$  dans le borazane, la population atteint  $+0.342$  dans l'amino-borane; cette constatation rejoint les résultats de Millié et Berthier [14] et argue en faveur du caractère covalent de la liaison B–N de  $\text{BH}_2\text{NH}_2$ <sup>1</sup>. L'étude de cette même population réduite à l'orbitale de loge B–N (Tableaux 5 et 6) conduit aux mêmes conclusions;

<sup>1</sup> La faible valeur de la population de recouvrement paraît donc être une caractéristique de la liaison dative entre atomes de la deuxième période. Toutefois, ce caractère semble disparaître pour les liaisons datives faisant intervenir des atomes de la troisième période, à en juger du moins par les résultats obtenus pour les molécules de phosphineborane [17], de phosphineoxyde [17] et de trifluorophosphineoxyde [18].



Tableau 6

	BH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>					
	1	3	4	2	5	6
1 B	0.205	0.003	0.003	0.240	-0.005	-0.005
3 H2		0.002	-0.000	-0.001	-0.000	-0.000
4 H3			0.002	-0.001	-0.001	-0.000
2 N				1.426	-0.034	-0.034
5 H5					0.013	0.004
6 H6						0.013

Tableau 7. Population de recouvrement de l'orbitale N° 6 (BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)

	1	3	4	2	5	6
	B	H2	H3	N	H5	H6
1 B	0.065	-0.001	-0.001	0.088	-0.001	-0.001
3 H2		0.000	0.000	-0.000	-0.000	-0.000
4 H3			0.000	-0.000	-0.000	-0.000
2 N				1.764	-0.003	-0.003
5 H5					0.004	0.001
6 H6						0.004

remarquons toutefois que la population du borazane est légèrement positive: l'environnement peut donc être considéré comme quelque peu déstabilisant. Notons enfin la contribution de l'orbitale N° 6 de BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (Tableau 7) au recouvrement entre B et N, ce qui permet de chiffrer à 25% environ la participation de la paire libre de l'azote à la liaison totale B - N.

Dans l'analyse de Mulliken, on répartit également le recouvrement entre les deux atomes quelle que soit la personnalité de ceux-ci; cette façon d'opérer est un peu arbitraire et il est préférable de faire disparaître ce caractère en s'intéressant à des groupes d'atomes.

Il est néanmoins intéressant de suivre l'évolution des charges atomiques nettes, même si les valeurs absolues de ces charges sont quelques peu artificielles; on a reporté dans le Tableau 8 les résultats de l'analyse de population atomique.

L'étude des charges montre un transfert global du groupe NH<sub>2</sub> vers le groupe BH<sub>2</sub> lorsqu'on passe de l'aminoborane au borazane: l'atome de bore gagne 0, 23 é alors que celui d'azote perd 0, 19 é; les atomes H<sub>B</sub> gagnent 0, 09 é, les atomes H<sub>N</sub> perdent 0, 06 é. Cette migration correspond bien à ce que l'on attend du passage d'une covalence à une liaison dative.

Récemment deux d'entre nous [8] ont proposé un critère pour distinguer entre liaison de covalence et liaison dative. Il consiste à examiner la charge des groupes entre lesquels se trouve installée la loge de liaison considérée. On trouve que dans le borazane la loge de liaison BN unit un groupe (BH<sub>3</sub>) de charge - 0, 10 à un groupe (NH<sub>3</sub>) de charge + 2, 10. Pour l'aminoborane la loge

Tableau 8. Populations atomiques nettes

Centre	BH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>
B	4.46	4.69
N	7.81	7.62
H <sub>B</sub>	1.10	1.19
H <sub>N</sub>	0.77	0.71
Groupe <sup>a</sup>		
(BH <sub>2</sub> )	0.8	—
(NH <sub>2</sub> )	1.2	—
(BH <sub>3</sub> )	—	-0.1
(NH <sub>3</sub> )	—	2.1
Population totale des centres d'une même loge.		
C (N)	2.00	2.00
C (B)	2.00	2.00
B-H	1.98	2.05
N-H	1.98	2.04

<sup>a</sup> = (somme des populations atomiques nettes  
sur chacun des centres)  
- (contribution de l'orbitale moléculaire  
localisée n° 5).

de liaison BN git entre un groupe (BH<sub>2</sub>) de charge + 0, 80 et un groupe (NH<sub>2</sub>) de charge + 1, 20.

*Le critère précité est remarquablement vérifié: dans le borazane, la liaison considérée comme dative réunit des groupes de charge très voisines de 0 et + 2. Dans l'aminoborane la liaison dite covalente se trouve entre deux groupes de charges voisines de + 1. L'écart à l'unité provient d'ailleurs presque exclusivement de la délocalisation de la paire libre.*

### 3. Les positions moyennes des électrons dans les loges

Les résultats du calcul des centres de gravité des charges électroniques des loges sont reportés sur le Tableau 9 et représentés sur les Figs. 1 et 2; à titre de comparaison, on donne les grandeurs correspondantes dans NH<sub>3</sub>.

Les variations de ces points sont pratiquement négligeables pour les loges N-H: l'écart maximum (0.05 ua  $\simeq$  0.03 Å) survient pour leurs coordonnées X. Il n'en est pas de même pour les liaisons B-H, dont le centre de gravité se rapproche nettement du bore (0.25 ua  $\simeq$  0.13 Å) quand on passe du borazane à l'aminoborane. Ces deux constatations figurent bien la mutation coordinance-covalence: il faut essentiellement pour cela une participation active du bore à la liaison, et donc une déformation sensible de la densité électronique au voisinage de ce centre. De façon imagée, on peut dire que, dans BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, l'azote a «déjà» fourni une partie de la covalence; celle-ci est achevée lorsque le bore, à son tour, contribue à l'accumulation de densité de probabilité de présence entre les noyaux.

Tableau 9. Centres de gravité des orbitales moléculaires localisées (en unités atomiques)

Coordonnée	Loge	Molécule		
		BH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
X	C (N)	0.00	0.00	0.00
	C (B)	0.00	0.00	—
	B-H1	—	1.68	—
	B-H2	-0.66	-0.84	—
	B-H3	-0.66	-0.84	—
	N-H4	—	-1.04	-1.07
	N-H5	0.49	0.52	0.54
	N-H6	0.49	0.52	0.54
	B-N	0.31	0.00	—
ou/et				
N:	-0.62	—	0.00	
Y	C (N)	0.00	0.00	0.00
	C (B)	0.00	0.00	—
	B-H1	—	0.00	—
	B-H2	1.43	1.45	—
	B-H3	-1.43	-1.45	—
	N-H4	—	0.00	0.00
	N-H5	-0.90	-0.90	-0.93
	N-H6	0.90	0.90	0.93
	B-N	0.00	0.00	—
ou/et				
N:	0.00	—	0.00	
Z	C (N)	1.47	1.48	1.48
	C (B)	-1.47	-1.47	—
	B-H1	—	-2.02	—
	B-H2	-2.10	-2.02	—
	B-H3	-2.10	-2.02	—
	N-H4	—	1.88	1.90
	N-H5	1.90	1.88	1.90
	N-H6	1.90	1.88	1.90
	B-N	0.45	0.59	—
ou/et				
N:	1.29	—	0.80	

Une caractérisation encore plus nette de la nature de la liaison peut être recherchée dans la position du centre de gravité de l'orbitale de liaison B-N. Une difficulté survient pour la comparaison, à cause de la symétrie différente des deux molécules: dans le borazane ce point est nécessairement sur l'axe  $\Omega$  Z, alors qu'il n'y a aucune raison pour qu'il en soit ainsi dans l'amino borane. Cet obstacle n'est cependant pas très gênant: ce qui est significatif, c'est la projection du centre de gravité suivant la ligne des noyaux. On trouve ainsi ce point à 0.67 ua (0.36 Å), 0.88 (0.47) et 1.02 (0.54) du noyau d'azote dans NH<sub>3</sub>, BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> et BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Par rapport au milieu  $\Omega$  de la liaison B-N, la position moyenne est donc toujours du côté de l'atome d'azote, à une distance de 0.59 ua (0.31 Å) et 0.45 (0.24) dans le borazane et l'amino-borane respectivement.

Ce déplacement est qualitativement non surprenant: le centre de gravité d'une liaison covalente est en général voisin du milieu de la liaison, alors qu'il est nettement excentré vers l'atome donneur pour une liaison de coordination [14]. Néanmoins la distance de ce point au milieu de la liaison covalente est relativement élevée. En fait la position de  $G$  dépend essentiellement de deux facteurs non indépendants; d'une part la charge de cœurs formant l'extrémité de la liaison, d'autre part la charge des groupes entre lesquels est installée la liaison. Le premier terme correspond en quelque sorte à un modèle grossier de liaison, où l'on ne considère que les centres engagés dans cette liaison; le second affine le modèle précédent en incluant l'influence de l'environnement sur la nature de la liaison.

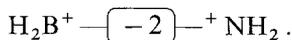
Dans les deux molécules qui nous intéressent, la liaison est installée entre deux cœurs dont les charges sont, respectivement pour le bore et l'azote, de  $+3$  et  $+5^2$ ; il est donc naturel de trouver le centre de gravité des charges électroniques de liaison assez sensiblement déplacé vers l'azote; à cette attraction résultant exclusivement des cœurs, vient s'ajouter l'influence des deux groupes qui, elle, est très différente suivant la molécule considérée.

En définitive, pour toutes les grandeurs déduites du schéma de Hartree-Fock, on observe une assez brutale variation d'un composé à l'autre: les énergies de liaisons sont très distantes, les centres de gravité se déplacent de façon corrélative sinon caractéristique, enfin les populations de recouvrement ou de groupes varient notablement et conformément aux images suggérées par la notation de Lewis: en dépit de l'identité qualitative des liaisons dative et covalente dans une étude en orbitales moléculaires, les grandeurs associées à ces liaisons présentent donc des modules très différents.

#### 4. Conclusion: Analyse des symboles chimiques en fonction de nos résultats

La liaison de covalence  $B-N$  de l'amino-borane paraît donc bien assurée par une loge à deux électrons de spins contraires établie entre deux groupes de loges de charge approximativement égale à  $+e$ .

Le trait de la notation classique  $B-N$  doit donc être maintenant compris, non pas comme représentant deux électrons *particuliers* localisés près du trait de liaison comme le pensait Lewis [19], mais comme évoquant un domaine de l'espace moléculaire s'étendant entre le cœur du bore et le cœur de l'azote où il existe une haute probabilité de rencontrer deux électrons de spins contraires (mais n'importe quels électrons). Etant donné que la loge  $B-N$  s'étend entre deux groupes de charge  $+e$  une notation plus explicite serait:



Le moment dipolaire électrique intrinsèque de la loge  $B-N$  doit être noté:



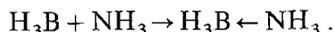
<sup>2</sup> C'est la différence de structure de ces cœurs qui en méthode *ab-initio* représente l'essentiel de la différence «d'électronégativité» entre les atomes correspondants.

en raison de nos résultats concernant la position du centre de gravité de la loge. Ce résultat est naturel puisque, nous l'avons fait remarquer, le cœur de l'azote possède une charge de  $+5e$  alors que celui du bore ne porte que la charge  $+3e$ .

L'examen des notations de la liaison de coordination B-N du borazane est plus délicat.

On peut, en effet, pour noter la liaison de coordination se placer à deux points de vue différents.

L'un d'eux est mécanistique. Il consiste à imaginer comment le «nuage électronique» se réorganise au cours de la formation de la liaison à partir de produits initiaux. Ce point de vue amène à de sérieuses difficultés car on peut souvent imaginer la formation d'une même liaison à partir de produits initiaux distincts. Il y a là une cause possible de non-invariance des résultats. Dans le cas du borazane on choisit presque sans hésiter comme produits initiaux les molécules  $\text{NH}_3$  et  $\text{BH}_3$  et l'on est alors conduit à la notation de Sidgwick [20]:

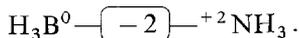


Nos résultats confirment bien l'existence d'un transfert d'électron entre les groupes  $\text{H}_3\text{N}$  et  $\text{BH}_3$  au cours de ce processus. Ce transfert est de l'ordre de 0,25 électron [8]. La construction de la densité différentielle a montré qu'il affecte à la fois les liaisons BH, NH et la loge de liaison BN elle-même [8]. L'étude présente met encore en lumière ce dernier point puisque le centre de gravité de la paire libre de l'azote s'écarte du noyau de celui-ci (de 0,11 Å) au cours de la formation de la liaison.

Le deuxième point de vue est structurel. Il consiste à examiner la structure de la liaison établie sans référence à son histoire. La notation de Lowry [21]:



qui attribue un caractère semi-polaire à la liaison de coordination se rapproche de ce point de vue puisqu'elle revient à considérer cette liaison comme une covalence installée entre deux ions. Cette notation s'accorde assez bien avec notre analyse puisque nous définissons la liaison de coordination simple comme une loge à deux électrons de spins contraires établie entre deux groupes de charge 0 et  $2e$ . Nous noterons:



Il apparaît alors clairement que la loge BN a, comme nous l'avons dit, deux raisons d'être polaire: la différence de charge des cœurs d'azote et de bore et la différence de charge des groupes  $\text{H}_3\text{B}$  et  $\text{NH}_3$ . Il se trouve ici que ces différences jouent dans le même sens<sup>3</sup>. C'est pourquoi le moment dipolaire de la liaison BN est plus grand dans le borazane que dans l'amino borane et reste dirigé dans le même sens:



Ce résultat montre bien que la flèche de la notation chimique  $\text{B} \leftarrow \text{N}$  ne doit être interprétée que comme un transfert au cours d'un mécanisme de formation et

<sup>3</sup> Il en va autrement dans le cas de:  $\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \\ \text{H} - \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \text{H} \diagup \end{array}$  (11)

non comme une polarité de liaison puisque dans notre exemple son sens est exactement contraire à celle-ci.

Enfin notre analyse, dont les résultats qualitatifs doivent s'étendre aux composés résultant de l'union d'une base et d'un acide de LEWIS, montre bien que la différence entre deux molécules contenant l'une une liaison de covalence A-B, l'autre une liaison de coordination A → B ne dépend pas que de la structure de la loge de liaison AB. Les transferts peuvent intéresser toute la molécule (liaisons BN et NH dans notre cas).

De plus, le fait que la liaison de coordination se trouve encadrée par deux groupes de loges de charge très différentes entraîne l'existence dans l'espace environnant d'un champ électrique bien différent de celui qui naît au voisinage d'une liaison de covalence.

Les auteurs tiennent à remercier très vivement M. M. Berthier et Millié d'avoir mis à leur disposition le programme de localisation indispensable à ce travail, ainsi que Mademoiselle Le Guen et le C.I.R.C.E. pour la réalisation des calculs sur l'ordinateur IBM 360-75.

### Bibliographie

1. Heitler, W., London, F.: *Z. Physik* **44**, 445 (1927).
2. Hund, F.: *Z. Physik* **40**, 742 (1927), **42**, 93 (1927).
3. Hurley, A. C., Lenhard-Jones, J., Pople, F. R. S., Pople, J. A.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **220**, 446 (1953);  
Parks, J. M., Parr, R. G.: *J. chem. Physics* **28** (2), 335 (1958);  
Bratos, S., Durand, P.: *J. chem. Physics* **43** (8), 2670 (1965);  
Durand, Ph., Daudel, R.: *Cahiers Ph.* **166** – **167**, 225 (1964).
4. Daudel, R.: *C. R. Acad. Sci., France*, **237**, 601 (1953);  
Daudel, R.: *Les fondements de la chimie théorique*, Paris: Gauthier-Villars (1956);  
Odiot, S.: Thèse, Paris (1958).
5. Berthier, G.: *Colloque International du C.N.R.S. n° 195*, Menton, 8/13 juillet, 1970.
6. Boys, S. F.: *Rev. mod. Physics* **32**, 296 (1960); — *Quantum Theory of atoms molecules and the solid stated.*, P. O. Löwdin, p. 253. New York: Academic Press 1966.
7. Kuznesof, P. M., Shriver, D. F., Stafford, F. E.: *J. Amer. chem. Soc.* **10**, 2557 (1968).
8. Veillard, A., Daudel, R.: *Colloque International du C.N.R.S. n° 191*, Paris 27/31 octobre 1969, p. 23, Ed. du C.N.R.S. (1970); — *ibidem* p. 15.
9. Veillard, A.: *IBMØL Version IV*, Special IBM Technical Report, San José (1968).
10. Clementi, E.: *Physic. Rev.* **133** (2A), 419 (1963).
11. Csizmadia, I. G., Harrison, M. C., Sutcliffe, B. T.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **6**, 217 (1966).
12. McKelvie, N.: *Chem. Engng. News* **42**, 47 (1964).
13. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23** (10), 1833, 1841 (1955).
14. Millie, Ph., Berthier, G.: *Colloque International du C.N.R.S. n° 191*, Paris 27/31 octobre 1969, p. 31 Ed. du C.N.R.S., Paris (1970).
15. Veillard, A., Levy, B., Daudel, R., Gallais, F.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 312 (1967).
16. Armstrong, D. R., Duke, B. J., Perkins, P. G.: *J. chem. Soc. (London)* **1966**, 2566.
17. Demuynck, J., Veillard, A.: *Chem. Comm.* **1970**, 873.
18. Serafini, A., Labarre, J. F., Veillard, A., Vinot, G.: à paraître.
19. Lewis, G. N.: *J. Amer. chem. Soc.* **33**, 762 (1916).
20. Sidgwick, N. V.: *The Electron Theory of Valency*, Oxford, Univ. Pr. 1927.
21. Lowry, T. M.: *Trans. Faraday Soc.* **18**, 825 (1923); *J. chem. Soc. (London)* **1923**, 822.
22. Salez, C., Veillard, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 441 (1968).

Prof. Dr. R. Daudel  
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée  
23, rue du Maroc  
F-75 Paris, 19 ième, France