

Le moment dipolaire dans les recherches sur la structure moléculaire

par Józef Hurwic

(Laboratoire de chimie des diélectriques, Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3)



1. Moment électrique dipolaire de la molécule

Chaque molécule non ionisée représente un ensemble électriquement neutre composé des noyaux atomiques plongés dans un nuage électronique dont la répartition dans l'espace est donnée par la fonction d'onde moléculaire [(1) et (2)].

La fonction d'onde représente la solution de l'équation différentielle de Schrödinger aux dérivées partielles. Malheureusement, cette équation n'est pas intégrable, sauf pour les cas les plus simples, comme par exemple, l'atome

d'hydrogène. La chimie quantique se contente donc de procéder par approximations. Les différentes approximations choisies sont à l'origine des divergences en ce qui concerne les résultats théoriques obtenus par les différents auteurs. Dans le présent article, nous ne nous occuperons pas de la fonction d'onde.

Déterminons la position d'un point courant P relatif à un référentiel Oxyz, choisi arbitrairement, par le rayon vecteur $\vec{OP} = \vec{r}$. Soit $\rho(\vec{r})$ la densité électronique au point P. Désignons par \vec{r}_i la position du noyau i dans la molécule et par Z_i son nombre atomique. Alors le moment électrique dipolaire de la molécule peut être exprimé par la formule :

$$\vec{\mu} = - \int_v \vec{r} \rho(\vec{r}) dv - e \sum_{i=1}^k r_i Z_i \quad (1.1)$$

v étant le volume de la molécule (bien qu'en toute rigueur le nuage électronique s'étend jusqu'à l'infini), e , la charge élémentaire positive, et k , le nombre de noyaux dans la molécule (3).

Soit le vecteur \vec{R}_{EI} définissant la position du centre de gravité C_{EI} du nuage électronique et \vec{R}_N le barycentre C_N des charges positives de tous les noyaux dans la molécule. En utilisant ces symboles la formule (1.1) se transforme en :

$$\vec{\mu} = ne(\vec{R}_{EI} - \vec{R}_N) \quad (1.2)$$

ou encore plus simplement :

$$\vec{\mu} = ne \cdot \vec{l} \quad (1.3)$$

où $\vec{l} = \vec{R}_{EI} - \vec{R}_N = \overline{C_N C_{EI}}$ et n est le nombre total des électrons dans la molécule. Il faut admettre que la valeur de \vec{l} , donc aussi celle de $\vec{\mu}$, sont indépendantes du système d'axes de coordonnées. Dans la molécule symétrique C_N et C_{EI} coïncident; alors $\vec{l} = 0$,

ce qui signifie que la molécule est non polaire. Dans la molécule non symétrique il n'y a pas de telle coïncidence, c'est-à-dire la molécule est polaire. Alors la mesure du moment dipolaire d'un composé étudié peut nous renseigner sur la symétrie de sa molécule, donc sur sa structure.

2. Moment dipolaire de la liaison

La molécule diatomique homonucléaire, qu'on peut symboliser par la formule A_2 , grâce à sa symétrie, est toujours non polaire. Au contraire, la molécule diatomique hétéronucléaire, qui peut être représentée par la formule du type AB, indépendamment du caractère de la liaison, est, à cause de sa dissymétrie, toujours polaire, c'est-à-dire possède un moment dipolaire permanent. En généralisant ce raisonnement on peut, comme Thomson l'a montré en 1923 (4), attribuer un certain moment dipolaire $\vec{\mu}_l$, appelé moment de la liaison, à chaque liaison entre les deux atomes différents dans une molécule polyatomique quelconque, compte tenu de l'électronégativité différente de ces deux atomes. On peut même parler d'un certain moment de la liaison entre deux atomes identiques mais liés à des atomes ou groupements différents. Dans ce schéma le moment total de la molécule représente la somme géométrique des moments de toutes les liaisons intramoléculaires :

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_l \quad (2.1)$$

Pour pouvoir calculer le moment dipolaire, suivant cette formule, il faut connaître la géométrie de la molécule et les moments des liaisons. Mais occupons-nous d'abord de la tâche inverse : décomposer le moment moléculaire en moments des liaisons qui, d'autre part, peuvent aussi être déterminées à partir d'intensité de raies de vibration dans le spectre d'absorption ou par les calculs quantiques. Prenons en considération la molécule d'eau (fig. 1). On trouve expérimentalement son moment dipolaire $\mu \approx 1,8$ D (5) et l'angle 105° entre les deux liaisons OH. D'après la simple relation géométrique

$$\mu_{H_2O} = 2\mu_{OH} \cdot \cos \frac{105^\circ}{2} \text{ on a } \mu_{OH} \approx 1,5 \text{ D.}$$

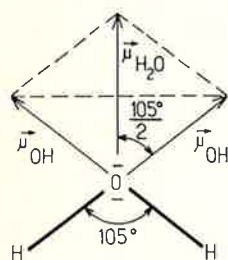


Figure 1.

La molécule de méthane, à cause de sa symétrie tétraédrique, est non polaire mais tous ses dérivés obtenus par substitution successive dans cette molécule des atomes de l'hydrogène par ceux du chlore, sont polaires, sauf le tétrachlorure de carbone qui rétablit la symétrie initiale et devient de nouveau non polaire. A partir des valeurs expérimentales du moment dipolaire de trois chlorodérivés :

$$\mu_{CH_3Cl} \approx 1,8 \text{ D, } \mu_{CH_2Cl_2} \approx 1,6 \text{ D et } \mu_{CHCl_3} \approx 1,2 \text{ D (5),}$$

en connaissant la géométrie des molécules considérées (angle entre les liaisons : $109^\circ 28'$) et en supposant que toutes les liaisons C — H et C — Cl sont identiques dans les molécules de ces trois composés, on trouve par calcul les moments des liaisons :

$$\mu_{C-H} \approx 0,4 \text{ D, } \mu_{C-Cl} \approx 1,5 \text{ D.}$$

Le moment dipolaire de la molécule non polaire de CH_4 peut être présenté comme la somme géométrique de deux vecteurs : $\vec{\mu}_{CH_3}$ et $\vec{\mu}_{CH}$ portés par la même droite. Alors :

$$\vec{\mu}_{CH_3} + \vec{\mu}_{CH} = 0; \vec{\mu}_{CH_3} = -\vec{\mu}_{CH}; \mu_{CH_3} = \mu_{CH} \approx 0,4 \text{ D.}$$

Le moment d'une liaison dépend, comme nous l'avons déjà dit, des autres liaisons dans lesquelles les atomes concernés sont engagés. L'exemple typique est la liaison C — H. Nous avons précédemment indiqué le moment de cette liaison dans des composés aliphatiques $\mu_{C_{al}-H} \approx 0,4$ D. Pour l'éthylène, à partir des données spectrales, on a trouvé $\mu_{C_{al}-H} \approx 0,7$ D (6), presque la même valeur pour $\mu_{C_{ar}-H}$ des composés aromatiques (7) et $\mu_{C_{ac}-H} \approx 1,1$ D de la liaison correspondante dans l'acétylène (8).

En étudiant un grand nombre de composés on arrive à dresser un tableau des moments de liaisons, comme en thermochimie on calcule l'énergie des liaisons (la différence est que dans ce dernier cas la grandeur cherchée est scalaire). A titre d'exemple, je donne l'extrait d'un tableau figurant dans l'ouvrage de Minkine, Ossipov et Jdanov (9).

Moments dipolaires des liaisons

(L'atome de gauche représente le pôle positif du dipôle; les liaisons avec l'atome de carbone concernent des composés aliphatiques.)

Liaison	μ (D)	Liaison	μ (D)
C — F	1,39	C = O	2,4
C — Cl	1,47	C = N	1,4
C — Br	1,42	C \equiv N	3,1
C — I	1,25	H — O	1,51
C — O	0,7	H — N	1,31
C — N	0,45	H — S	0,7

3. Addition vectorielle

Considérons quelques exemples du calcul du moment moléculaire par addition vectorielle des moments des liaisons.

Calculons de cette façon les moments dipolaires des dérivés disubstitués du benzène $C_6H_4X_2$, X étant un halogène. Il faut ajouter deux vecteurs $\mu_{C_{ar}-X}$ dont on connaît la valeur à partir de la mesure du moment dipolaire du dérivé C_6H_5X monosubstitué et en sachant que le noyau benzénique forme un hexagone régulier et que le vecteur $\mu_{C_{ar}-X}$ se trouve dans le même plan, dirigé de l'atome de carbone vers l'atome X suivant l'axe joignant cet atome de carbone au centre de l'hexagone. Pour l'isomère *ortho* la situation est représentée sur la figure 2. Un simple calcul donne :

$$\mu_{o-C_6H_4X_2} = \sqrt{2\mu_{C_{ar}-X}^2 - 2\mu_{C_{ar}-X}^2 \cdot \cos 120^\circ} = \mu_{C_{ar}-X} \sqrt{3}.$$

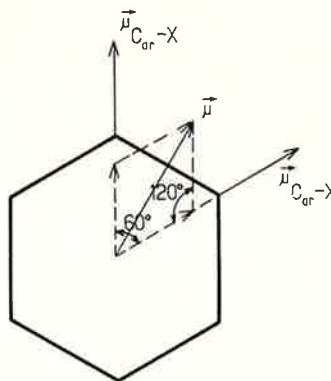


Figure 2.

Le calcul analogue pour des isomères *méta* et *para* conduit à : $\mu_{m-C_6H_4X_2} = \mu_{C_{ar}-X}$ et $\mu_{p-C_6H_4X_2} = 0$. Les résultats obtenus pour les isomères *méta* et *para* sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Pour l'isomère *ortho* on observe un certain écart bien compréhensible si on tient compte de l'interaction entre les deux atomes X très proches. Dans les deux autres isomères l'éloignement des atomes X empêche cette interaction.

Passons à la molécule d'ammoniac. On sait qu'elle possède la structure pyramidale avec l'angle 107° entre les liaisons N — H (figure 3).

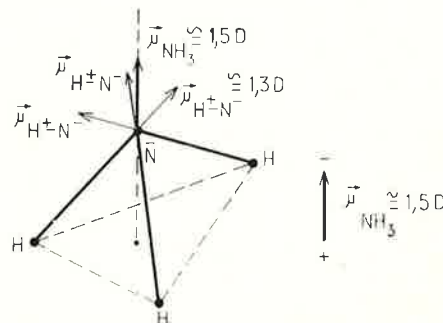


Figure 3.

Par addition des trois vecteurs $\vec{\mu}_{H^+-N^-}$ (cf. tableau) on obtient 1,5 D environ, en accord avec la valeur expérimentale. Dans cette construction la contribution $\vec{\mu}_{e1,1}$ du moment de la paire électronique libre (plus précisément : de ses composantes suivant les directions de trois liaisons N — H) est inclus dans les trois moments $\vec{\mu}_{H^+-N^-}$. Mais on peut séparer $\vec{\mu}_{e1,1}$ et alors prendre en considération quatre moments de liaisons : $\mu_{e1,1}$ et trois nouveaux moments des liaisons N — H. On a trouvé $\mu_{e1,1} \approx 3,6$ D (10) et les moments des trois

liaisons N — H changent de sens dans cette image et prennent la valeur $\mu_{N^+-H^-} \cong 1,9$ D. Le vecteur $\vec{\mu}_{\text{el.l.}}$ est dirigé selon la résultante des trois $\vec{\mu}_{N^+-H^-}$ dont la valeur est égale à 2,1 D environ (figure 4).

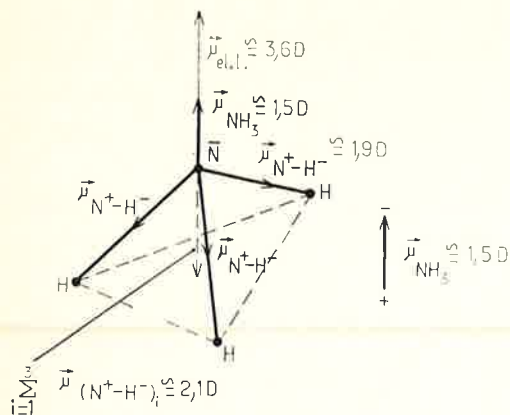


Figure 4.

Le résultat final $\mu_{NH_3} \cong 3,6$ D — 2,1 D $\cong 1,5$ D est naturellement identique à celui du traitement précédent.

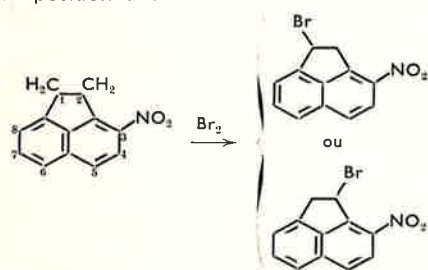
Les deux cas considérés représentent deux différentes façons de découpage du même moment moléculaire total. Le moment total de la molécule, ainsi que les positions des noyaux dans la molécule, sont une réalité physique objective déterminable directement. Les moments des liaisons, au contraire, n'ont pas de sens absolu, comme Julg l'a nettement expliqué dans le cadre de la théorie de la localisation des orbitales moléculaires (11), mais dépendent du découpage de la molécule (du nuage électronique), c'est-à-dire de purs artifices de calcul. C'est comme par exemple les composantes d'un vecteur quelconque, suivant trois axes de coordonnées, sont arbitraires parce qu'elles dépendent du référentiel choisi arbitrairement.

En calculant le moment dipolaire d'une molécule, par addition vectorielle, il faut traiter les moments des liaisons avec toute prudence.

4. Exemple d'une étude diélectrochimique complète de la structure moléculaire

Dans le cas des dérivés disubstitués du benzène, nous avons montré la possibilité de distinguer les trois isomères suivant la valeur du moment dipolaire. Cette méthode est applicable aussi aux autres types d'isomérisie. Considérons l'exemple d'un composé plus complexe.

Par bromation, dans certaines conditions (dans le tétrachlorure de carbone bouillant en présence de charbon actif comme catalyseur), du 3-nitroacénaphthène, on a introduit un atome de brome dans la molécule de ce composé (12). On a ensuite constaté, par voie chimique, que l'atome de brome se place dans la chaîne aliphatique — CH₂ — CH₂ — (13) mais il peut ici occuper soit la position 1 soit la position 2 :



Seulement il ne peut y avoir qu'une de ces deux possibilités : il faut trouver laquelle. Pour répondre à cette question on a fait appel à l'étude diélectrochimique (14) : on a calculé le moment dipolaire de chacun des deux isomères en question et on a comparé les résultats théoriques avec la valeur obtenue expérimentalement.

A partir des données stéréochimiques on peut supposer que le squelette de la molécule considérée, comportant les deux hexagones et un pentagone, est plan, les hexagones étant réguliers et $\widehat{C_{a1}C_{a1}C_{ar}} = 105^\circ 12'$ (figure 5). Dans ce plan on peut situer le plan xy des coordonnées en prenant le côté commun des deux hexagones comme axe y et le côté C_{a1} — C_{a1} du pentagone comme axe x.

En tenant compte du fait que les incréments des différentes liaisons dépendent de leur voisinage dans la molécule il faut, dans la mesure du possible, prendre en considération des grandes parties de la molécule étudiée. Ceci dit, on peut considérer le moment dipolaire de la molécule de bromonitroacénaphthène comme la résultante vectorielle des moments dipolaires partiels : 1) $\vec{A}\vec{C}$ de la molécule d'acénaphthène non substituée, 2) \vec{N} de la liaison C_{ar} — NO₂ et 3) $\vec{B}\vec{r}$ de la liaison C_{a1} — Br.

$$\vec{\mu} = \vec{A}\vec{C} + \vec{N} + \vec{B}\vec{r}. \quad (4.1)$$

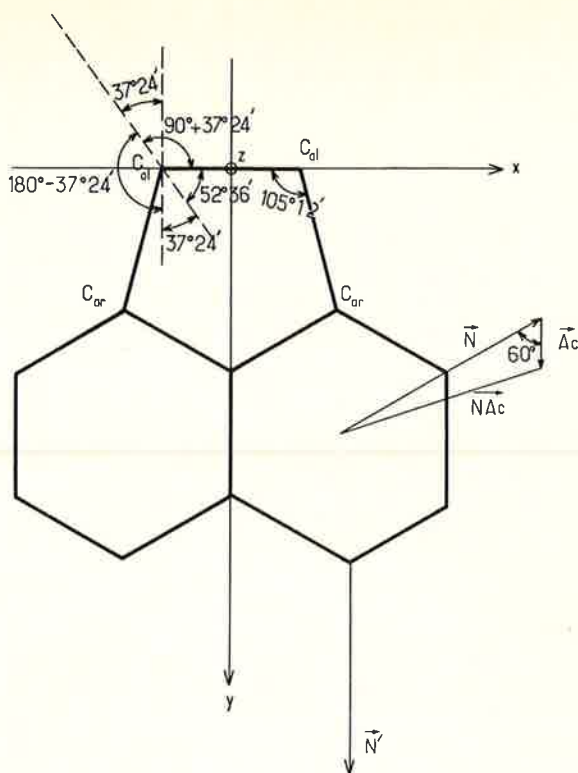


Figure 5.

Par mesure directe, on détermine la valeur $|A\vec{C}| = 0,86$ D. Il n'y a aucun doute que $\vec{A}\vec{C}$, à cause de la symétrie de la molécule d'acénaphthène, est porté par l'axe des y. Mais reste à déterminer le sens de ce vecteur. Expérimentalement on ne peut trouver que son module, parce que c'est μ^2 et non μ qui intervient dans la formule qu'on utilise pour calculer le moment dipolaire. Pour éliminer l'ambiguïté on peut trouver expérimentalement le moment dipolaire du 5-nitroacénaphthène (5 D environ). Le sens de \vec{N} dans la position 5, soit \vec{N}' , porté par la droite parallèle à l'axe y est connu : C⁺ — NO₂⁻ c'est-à-dire le sens de l'axe y. On peut déterminer expérimentalement la valeur de $|\vec{N}'|$ comme la valeur ~ 4 D du moment dipolaire de la molécule de l' α -nitronaphtalène



On voit donc que la valeur de $|\vec{N}'|$ s'ajoute à la valeur de $|A\vec{C}|$ pour donner la valeur du moment de la molécule de 5-nitroacénaphthène. Ce résultat conduit à la conclusion que $\vec{A}\vec{C}$ et \vec{N}' , en position 5, possèdent le même sens, notamment de l'axe y. Entre parenthèses, on pouvait soupçonner cela à partir des différentes électronégativités des C_{ar} et C_{a1}.

Naturellement, \vec{N} en position 3 qui nous intéresse est un peu différent de \vec{N}' (en position 5). Par mesure directe on trouve le moment dipolaire $|N\vec{A}\vec{C}| = 4,31$ D du 3-nitroacénaphthène. Mais (fig. 5) :

$$|N\vec{A}\vec{C}|^2 = |A\vec{C}|^2 + |\vec{N}|^2 - 2|A\vec{C}| \cdot |\vec{N}| \cdot \cos 60^\circ, \text{ d'où : } |\vec{N}| = 4,68 \text{ D.}$$

Il est un peu plus difficile de déterminer $\vec{B}\vec{r}$, parce que ce vecteur ne se trouve pas dans le plan xy. Dans la molécule d'acénaphthène les deux liaisons C_{a1} — H se trouvent dans le plan perpendiculaire bissecteur de l'angle $\widehat{C_{ar}C_{a1}C_{a1}}$, et forment l'angle tétraédrique $109^\circ 28'$, de telle façon qu'une des liaisons C — H se trouve au-dessus du plan xy sous l'angle $\frac{1}{2} \cdot 109^\circ 28' = 54^\circ 44'$ et l'autre au-dessous

avec le même angle $54^\circ 44'$. En substituant un des deux atomes d'hydrogène par l'atome de brome, on peut supposer que la direction de la liaison C_{a1} — Br demeure la même que celle de la liaison C_{a1} — H. Désignons par $\vec{B}\vec{A}$ le moment dipolaire du (1-)bromoacénaphthène. Décomposons ce vecteur en trois composantes suivant les trois axes des coordonnées, respectivement : $(\vec{B}\vec{A})_x$, $(\vec{B}\vec{A})_y$ et $(\vec{B}\vec{A})_z$. Alors :

$$\vec{B}\vec{A} = (\vec{B}\vec{A})_x + (\vec{B}\vec{A})_y + (\vec{B}\vec{A})_z$$

et

$$|\vec{B}\vec{A}|^2 = |(\vec{B}\vec{A})_x|^2 + |(\vec{B}\vec{A})_y|^2 + |(\vec{B}\vec{A})_z|^2. \quad (4.2)$$

Mais :

$$\begin{aligned} |(\vec{BA})_x| &= |\vec{Ac}_x| + |\vec{Br}_x| \\ &= 0 + |\vec{Br}| \cdot \cos 54^\circ 44' \cdot \cos (90^\circ + 37^\circ 24') \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} |(\vec{BA})_y| &= |\vec{Ac}_y| + |\vec{Br}_y| \\ &= |\vec{Ac}| + |\vec{Br}| \cdot \cos 54^\circ 44' \cdot \cos (180^\circ - 37^\circ 24') \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$|(\vec{BA})_z| = |\vec{Ac}_z| + |\vec{Br}_z| = 0 + |\vec{Br}| \cdot \sin 54^\circ 44' \quad (4.5)$$

On peut déterminer expérimentalement la valeur $|\vec{BA}| = 1,81$ D. En substituant les équations (4.3), (4.4) et (4.5) dans l'équation (4.2) on obtient alors l'équation du second degré avec une seule inconnue

$|\vec{Br}|$. La résolution de cette équation donne $Br = 2,04$ D. En revenant maintenant à l'équation (4.1) on trouve pour le 1-bromo-3-nitroacénaphène $\mu_1 = 4,44$ D. Un calcul analogue pour le 2-bromo-3-nitroacénaphène donne la valeur $\mu_2 = 5,60$ D. La détermination expérimentale du moment dipolaire du composé étudié conduit à la valeur $\mu = (4,43 \pm 0,02)$ D qui correspond à μ_1 , d'où la conclusion que ce composé représente le 1-bromo-3-nitroacénaphène. De cette façon la comparaison des valeurs calculées avec la valeur expérimentale a permis de choisir le véritable isomère ou dans ce cas, plus précisément, confirmer la supposition que le groupement électro-négatif NO_2 repousse l'atome électronégatif du brome dans la position 1 plus éloignée.

La méthode diélectrochimique est particulièrement efficace pour distinguer des isomères de conformation.

Naturellement, l'application de la détermination du moment dipolaire ne suffit pas toujours pour résoudre un problème structural et souvent il faut faire appel aussi aux autres méthodes physicochimiques.

Bibliographie

- (1) C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, 1942, 38, 433.
- (2) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1949, 46, 539.

- (3) J. Hurwic, *Actualité chim.*, 1975, 6, p. 5.
- (4) J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1923, 46, 497.
- (5) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963.
- (6) L. A. Gribov et E. M. Popov, *Dokl. A.N. S.S.S.R.*, 1962, 145, 761.
- (7) R. H. Cole et A. J. Michell, *Spectrochim. Acta*, 1964, 20, 739.
- (8) D. F. Hornig et D. C. McKean, *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, 1133.
- (9) V. I. Minkine, O. A. Ossipov et Y. A. Jdanov, *Dipolnye Momenty v organicheskoj khimii*, Khimia, Léningrad, 1968, p. 77.
- (10) L. Burnelle et C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, 1957, 53, 403.
- (11) A. Julg, *On the Description of Molecules using point Charges and electric Moments*, in : *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975, sous presse.
- (12) J. Woliński, J. Jurczak et M. Chmielewski, *Roczniki Chem.*, 1970, 44, 905.
- (13) J. Woliński, J. Trojnar, S. Sawicz, M. Chmielewski, A. Ejchart et J. Jurczak, *Ibid.*, 1970, 44, 1721.
- (14) J. Hurwic, W. Waclawek et W. Guzowski, *Ibid.*, 1969, 43, 191.

Littérature à consulter

- (1) C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955.
- (2) J. Barriol, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
- (3) M. Davies, *Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behaviour*, Pergamon Press Ltd., Oxford, London, 1965.
- (4) V. I. Minkin, O. A. Osipov and Yu. A. Zhdanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry* (Physical Methods in Organic Chemistry, vol. 1), traduit du russe, Plenum, New York, 1970.
- (5) H. A. Stuart, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952.
- (6) B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1952.
- (7) A. Julg, *Chimie quantique*, 2^e éd. augmentée du cours de Chimie théorique, Dunod, Paris, 1967.