

88/213

UNIVERSITE DE NANCY I
U.E.R. Sciences de la Matière

Sc N 88 /
209 A

THESE
Présentée à
l'UNIVERSITE DE NANCY I

Pour obtenir
le titre de Docteur de l'Université de Nancy I
option Chimie Informatique et Théorique

par
Noureddine RGUINI

(Maître en Chimie Physique)



Modélisation informatique de propriétés moléculaires

Soutenue publiquement devant la Commission d'examen
le 18 Juillet 1988

Membres du Jury : MM.	J.L. RIVAIL	Président
	J.M. CASES	Rapporteur
	A. MERLIN	Rapporteur
	A. ZOULALIAN	Examineur
	M.F. RUIZ LOPEZ	Examineur

BIBLIOTHEQUE SCIENCES NANCY 1



D

095 132713 7

UNIVERSITE DE NANCY I
U.E.R. Sciences de la Matière

THESE
Présentée à
l'UNIVERSITE DE NANCY I

Pour obtenir
le titre de Docteur de l'Université de Nancy I
option Chimie Informatique et Théorique

par
Noureddine RGUINI
(Maître en Chimie Physique)



Modélisation informatique de propriétés moléculaires

Soutenue publiquement devant la Commission d'examen
le 18 Juillet 1988

Membres du Jury :	MM. J.L. RIVAIL	Président
	J.M. CASES	Rapporteur
	A. MERLIN	Rapporteur
	A. ZOULALIAN	Examineur
	M.F. RUIZ LOPEZ	Examineur

Table des Matières

AVANT-PROPOS	2
1 INTRODUCTION GENERALE	3
2 RELATIONS STRUCTURE-BASICITE DES AMINES ET STRUCTURE-ACIDITE DES ALCOOLS	5
2.1 INTRODUCTION	5
2.2 METHODES ET PROGRAMMES UTILISES	6
2.2.1 Principes des méthodes semi-empiriques	6
2.2.2 Programmes	10
2.3 CALCUL DES DESCRIPTEURS DEDUITS DE LA FONCTION D'ONDE MOLECULAIRE	11
2.3.1 Descripteurs pouvant être déterminés à partir des calculs utilisant les méthodes semi-empiriques de la Chimie Quantique	11
2.3.2 Descripteurs utilisant les logiciels supplémentaires écrits au laboratoire	11
2.4 ETUDE DE QUELQUES SERIES DE MOLECULES	13
2.4.1 Etude de la série des amines aliphatiques	13
2.4.2 Etude de la série des pyridines	18
2.4.3 Etude de la série composée des amines aliphatiques et des dérivés de la pyridine	25
2.4.4 Etude de la série des alcools	26
2.5 ETUDE COMPARATIVE DES METHODES SEMI-EMPIRIQUE	29
2.5.1 Moment dipolaire	29
2.5.2 Potentiel d'ionisation vertical	30
2.5.3 Charge nette sur les atomes	31
2.5.4 Affinité protonique	34
2.6 CONCLUSION	35
2.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	36
3 ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE PAR LES METHODES SEMI-EMPIRIQUES	38
3.1 INTRODUCTION	38

3.2	METHODES SEMI-EMPIRIQUES ADAPTEES A L'ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE	40
3.3	CALCUL DES CHAMPS DE FORCE MOLECULAIRES PAR LA METHODE AM/1	44
3.3.1	Constantes de force	45
3.3.2	Fréquences de vibration	48
3.4	ETUDE DES COMPLEXES $H_nX...H_nY$ (X, Y = N, O, F)	55
3.4.1	Chaleurs de formation	55
3.4.2	Géométries	56
3.4.3	Constantes de force	59
3.4.4	Transfert de charge	61
3.5	ETUDE DU DIMERE $(H_2O)_2$	62
3.6	ETUDE DE LA SERIE FORMALDEHYDE, ACETALDEHYDE ET ACETONE LIEES A UNE MOLECULE D'EAU	64
3.6.1	Géométries d'équilibre	64
3.6.2	Champs de force	67
3.6.3	Fréquences de vibration	68
3.6.4	Discussion des résultats	70
3.7	CONCLUSION	70
3.8	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72
4	ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES ALUMINES	75
4.1	INTRODUCTION	75
4.2	METHODOLOGIE UTILISEE	76
4.2.1	Choix de la méthode de calcul	76
4.2.2	Choix du modèle	76
4.2.3	Structures de référence	77
4.3	ETUDE DES PROPRIETES DE L'ALUMINE ANHYDRE	79
4.3.1	Acidité de surface	79
4.3.2	Basicité de surface	82
4.4	ALUMINE HYDRATEE	83
4.4.1	Structure de l'hydrate $Al_2O_7X_5, H_2O$	83
4.4.2	Acidité de l'alumine hydratée	84
4.4.3	Basicité de l'aluminium hydratée	85
4.5	DISCUSSION ET CONCLUSION	87
4.6	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	89
5	CONCLUSION GENERALE	90

AVANT-PROPOS

Le travail rapporté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Nancy I (Unité Associée au C.N.R.S. n°. 510), sous la direction de Monsieur le Professeur J.L. Rivail. Il m'est agréable de lui exprimer ici mon attachement et ma sincère gratitude pour la grande bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur J.M. Cases, Directeur de recherches au CNRS d'avoir bien voulu être rapporteur de ce mémoire, et pour ses nombreuses suggestions et l'attention qu'il a accordée à ce travail.

Monsieur A. Merlin, Maître de Conférence, a accepté la même tâche. Je lui en suis très reconnaissant.

J'apprécie tout particulièrement l'honneur que me fait Monsieur le Professeur A. Zoulalian d'accepter de juger ce travail et ce, malgré de nombreuses occupations.

Monsieur le Docteur M.F Ruiz López, Chargé de Recherche au C.N.R.S, qui m'a constamment aidé dans la réalisation de ce travail a accepté de juger cette thèse. Je lui exprime ma profonde reconnaissance et mon amitié.

Je remercie vivement Mlle M.T.C. Costa, D. Rinaldi et A. Cartier qui m'ont fait beaucoup pour la réalisation de ce travail en me permettant d'utiliser leurs programmes de Chimie Quantique.

Enfin j'exprime ma reconnaissance et mon amitié à tous mes camarades du laboratoire

Chapitre 1

INTRODUCTION GENERALE

La compréhension d'une réaction chimique entre deux molécules repose sur la connaissance de la géométrie et de la structure électronique des partenaires. La Chimie Quantique permet la modélisation de ce problème.

Bien que les principes de base soient connus depuis l'avènement de la mécanique quantique, la Chimie Quantique ne s'est largement développée qu'avec l'apparition des ordinateurs en raison de la complexité des calculs mis en oeuvre.

Deux grandes voies se sont affirmées: d'une part, les calculs Hartree-Fock *ab initio*, très élaborés mais réservés aux très gros ordinateurs et limités à des systèmes chimiques de taille relativement petite et d'autre part, les calculs semi-empiriques, moins sophistiqués mais adaptables à des calculateurs de taille plus modeste et permettant d'étudier des systèmes plus complexes, plus proches des préoccupations des chimistes.

A l'heure actuelle, certains micro-ordinateurs permettent de supporter les programmes de Chimie Quantique, essentiellement les programmes de calculs semi-empiriques en raison des temps de calculs réduits et du peu d'espace mémoire disponible. Cette situation ouvre la perspective de grands développements dans l'étude des phénomènes chimiques sous réserve que la méthodologie d'utilisation des méthodes semi-empiriques soit au point.

Dans ce travail nous examinons les possibilités d'application des méthodes semi-empiriques de la Chimie Quantique à la résolution de problèmes pratiques d'intérêt physico-chimique.

La première partie est consacrée d'une part, à la détermination des critères simples reliant la basicité des dérivés de la pyridine et des amines aliphatiques à leur structure électronique et géométrique. Dans le même chapitre, nous avons corrélé l'acidité des alcools à ces mêmes propriétés. Nous avons pour cela considéré un grand nombre de descripteurs parmi lesquels l'utilisation d'un programme de régression linéaire multivariées nous a permis de dégager ceux qui étaient le mieux corrélés à l'activité considérée.

Nous avons ensuite procédé à une analyse comparative des méthodes semi-empiriques en vue de leur application à l'étude de systèmes moléculaires comportant des liaisons hydrogène qui jouent parfois un rôle décisif dans certaines réactions chimiques et biochimiques. Nous avons utilisé ici les méthodes (MNDO/H, AM1, etc...) plus spécifiquement conçues pour ce type de problème et nous avons étudié un certain nombre de complexes moléculaires contenant ce type de liaison. Un intérêt particulier a été consacré au calcul de champs de

force intermoléculaires. La comparaison des résultats obtenus entre eux et avec ceux des calculs *ab initio*, nous a permis d'analyser la qualité et les limites de ces méthodes en vue d'en éclaircir le choix pour l'étude d'un problème spécifique. Nous proposons, enfin, une voie possible pour améliorer la paramétrisation de ces méthodes.

Dans la dernière partie, nous avons élaboré un modèle pour le calcul des effets dus aux groupements hydroxyles présents à la surface de l'alumine amorphe, qui présente un intérêt particulier dans les processus de purification des eaux naturelles et dans le domaine de la catalyse, en représentant cette surface sous forme de petits agrégats prenant en compte l'effet des atomes sous-jacents. Un aspect intéressant de ce modèle est qu'il peut être facilement étendu à des édifices de plus grande taille. Nous avons utilisé ce modèle pour l'étude des propriétés acido-basiques de l'alumine hydratée.

Chapitre 2

RELATIONS STRUCTURE-BASICITE DES AMINES ET STRUCTURE-ACIDITE DES ALCOOLS

2.1 INTRODUCTION

Les progrès de la spectroscopie de masse avec ionisation chimique et de la résonance ionique cyclotronique ont permis d'étudier la basicité des amines⁽¹⁻⁶⁾ et l'acidité des alcools⁽⁷⁻⁹⁾ en phase gazeuse. Ces méthodes ont permis d'éliminer les effets du solvant⁽¹⁰⁾ dont l'intervention dans le déroulement d'une réaction est loin d'être négligeable.

Le développement de ces techniques a été accompagné de calculs théoriques utilisant les méthodes de la Chimie Quantique qui ont nettement contribué à éclaircir :

- L'influence des substituants sur la basicité et l'acidité des molécules⁽¹⁰⁻¹²⁾.
- la structure des espèces protonées dans le cas d'une base polydentate⁽¹³⁾.

En ayant recours à un traitement statistique sur des séries de molécules, on peut établir des relations entre la structure et l'activité dans lesquelles les structures moléculaires sont représentées par différents descripteurs. La Chimie Quantique nous permet de décrire les effets électroniques avec précision, en créant des descripteurs électroniques calculés directement à partir de la fonction d'onde. Ceux-ci, qui peuvent être globaux ou locaux, sont soit des "observables" moléculaires, soit des quantités théoriques qui se sont avérées être caractéristiques des propriétés de la structure électronique ou de la réactivité moléculaire. Les chimistes théoriciens ont développé une grande variété de tels indices. Certains descripteurs : charge nette sur les atomes ou groupes d'atomes^(14,15), l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO) et celle de la première orbitale moléculaire inoccupée (LUMO)^(16,17) sont très utilisés comme indices de réactivité. Cette liste peut être étendue en y ajoutant les densités électrophiles des électrons frontières^(18,19), le potentiel électrostatique moléculaire⁽²⁰⁾, les moments dipolaires et quadrupolaires et les tenseurs de polarisabilité⁽²¹⁾. Par exemple, des relations structure-activité ont été établies entre la charge nette calculée sur l'azote et l'affinité protonique mesurée pour des séries d'amines aliphatiques⁽²²⁾.

La recherche des relations entre la structure et l'activité a été déjà traitée de façon quantitative ou qualitative, soit en utilisant des paramètres empiriques (Taft *et al.*⁽²³⁻²⁶⁾), soit

en utilisant des descripteurs électroniques plus fins calculés à l'aide des méthodes "Extended Huckel" (Cammarata *et al.*⁽²⁷⁾), ou semi-empiriques (M.F. Ruiz *et al.*⁽²⁸⁾, J.W. Rabalais⁽²⁹⁾ et A.E. Brown *et al.*⁽³⁰⁾), ou enfin à l'aide des méthodes *ab-initio*^(31,32).

Jusqu'à ce jour, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des relations entre la structure et l'activité mais se sont limités dans la plupart des cas à la corrélation entre une propriété physico-chimique et un seul descripteur électronique (HOMO ou LUMO). Mais de récentes études^(33,34) ont utilisé des séries plus grandes de molécules tout en recherchant les meilleures corrélations entre une propriété physico-chimique et un ensemble de descripteurs électroniques à l'aide de régressions multivariées.

C'est cette dernière approche^(35a) que nous allons appliquer à notre problème, les propriétés physico-chimiques étudiées étant l'affinité protonique (A.P.) pour la basicité et l'enthalpie de déprotonation (ΔH) pour l'acidité. Nous avons utilisé les méthodes semi-empiriques de Chimie Quantique dans le but de minimiser le temps de calcul. Il convient de remarquer que ces méthodes sont connues pour donner une image réaliste des molécules et pour donner la représentation raisonnable de l'évolution de la structure électronique à l'intérieur d'une famille de molécules diversement substituées. Il a été prouvé dans de nombreux cas que les erreurs dues aux approximations introduites par les méthodes semi-empiriques sont largement transférables à l'intérieur d'une série de molécules de structure analogue, ainsi les variations des indices calculés conservent un sens, même si les valeurs absolues de ces derniers ne sont pas significatives^(35-b).

2.2 METHODES ET PROGRAMMES UTILISES

2.2.1 Principes des méthodes semi-empiriques

Les états stationnaires d'un système quelconque sont décrits par la fonction d'onde, solution de l'équation:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où H est l'hamiltonien d'interaction et E_i ses valeurs propres.

La résolution de cette équation ne peut se faire que pour des systèmes très simples et, en général, on doit tenir compte des différentes approximations.

Dans le cadre de la théorie SCF-LCAO, la fonction d'onde Ψ pour un système de couche fermée est un produit antisymétrisé de fonctions monoélectroniques ou spin orbitales qu'on représente par :

$$\Psi = |\Phi_1\alpha(1)\Phi_2(2)\dots\Phi_n\alpha(2n-1)\Phi_n(n)| \quad (2.2)$$

où chaque orbitale moléculaire Φ_i est exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques:

$$\Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.3)$$

où les coefficients $c_{\mu i}$ seront supposés réels.

Nous introduisons les notations suivantes:

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \phi_\mu(1) | H^c(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (2.4)$$

où H^c est l'hamiltonien de cœur (Hamiltonien monoélectronique dans lequel l'énergie potentielle est limitée à l'attraction par les noyaux).

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \int \int \phi_\lambda(1)\phi_\mu(1)(1/r_{12})\phi_\nu(2)\phi_\eta(2)dt_1dt_2 \quad (2.5)$$

sont les intégrales de répulsion électronique et l'élément $(\mu\nu)$ de la matrice de Hartree-Fock est défini par :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_\lambda \sum_\eta P_{\nu\eta} [(\mu\nu|\lambda\eta) - (1/2)(\lambda\mu|\nu\eta)] \quad (2.6)$$

où $P_{\nu\eta}$ sont les éléments de la matrice densité.

Les coefficients $c_{\mu i}$ sont déterminés d'après le calcul de variations par les équations de Roothaan:

$$\sum_\mu (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\mu} = 0 \quad (2.7)$$

où $F_{\mu\nu}$ sont les éléments de matrice de l'opérateur de Hartree-Fock, $S_{\mu\nu}$ et ϵ_i est l'énergie correspondante à l'orbitale moléculaire Φ_i . Les équations de Roothaan ne sont plus des équations différentielles, mais des équations algébriques, si bien qu'on doit les résoudre de façon itérative car les coefficients $c_{\mu i}$ interviennent dans l'opérateur de $F_{\mu\nu}$.

En résumé, le calcul de l'énergie de systèmes en couche fermée par la méthode SCF-LCAO, comprend trois étapes:

- (a)- Sélection des orbitales atomiques de bases.
- (b)- Calcul des intégrales mono et bi-électroniques intervenant dans la matrice de Hartree-Fock.
- (c)- Résolution des équations SCF.

On peut suivre plusieurs chemins pour le calcul des intégrales (phase b). Quand le calcul est accompli exactement pour toutes les intégrales, on parle des méthodes *ab-initio*. Dans ces méthodes, les orbitales atomiques sont d'habitude construites comme combinaison linéaire des fonctions gaussiennes qui permettent d'avoir des expressions analytiques pour les intégrales.

Les méthodes semi-empiriques⁽³⁶⁻⁴⁰⁾ ont été développées afin de réduire le temps de calcul des méthodes *ab-initio*. Elles reposent toutes sur les approximations suivantes :

- (1) La base d'orbitales utilisée est constituée des orbitales de Slater de la couche de valence.
 - (2) Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations S.C.F.
 - (3) Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles.
- En outre, certaines intégrales biélectroniques, à un ou deux centres, sont également négligées; leur nombre et leur nature dépend de la méthode utilisée.

(4) Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur sont estimés au moyen de relations empiriques qui reposent toutes sur l'hypothèse que ces intégrales sont proportionnelles à l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques concernées.

(5) La plupart des intégrales mono ou biélectroniques à un centre, sont souvent estimées à partir de données tirées de spectres électroniques des atomes ou des ions des éléments considérés que sont, entre autres, les paramètres de Slater-Condon.

2.2.1.1 Les méthodes du type NDDO

Le sigle, qui se traduit par Neglect of Diatomic Differential Overlap, signifie que l'on néglige toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux orbitales, c'est-à-dire le produit $\phi_\mu(1)\phi_\nu(1)$, si ces deux orbitales sont centrées sur deux atomes différents.

Les éléments de matrice de Hartree-Fock s'écrivent donc, pour une base s et p :

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_\nu P_{\nu\nu}((\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)) + \sum_B \sum_{\lambda,\eta} P_{\lambda\eta}(\mu\mu, \lambda\eta) \quad (2.8)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(3(\mu\lambda, \mu\lambda) - (\mu\mu, \nu\nu)) + \sum_B \sum_{\lambda,\eta} P_{\lambda\eta}(\mu\mu, \lambda\eta) \quad (2.9)$$

Où l'on fait l'hypothèse que les orbitales μ et ν appartiennent à l'atome A et λ, η appartiennent à l'atome B (différent de A). les termes intervenant dans la matrice de Fock sont:

(a) $U_{\mu\mu}$ qui représente la somme de l'énergie cinétique d'un électron dans l'orbitale atomique ϕ_μ centrée sur A, et de l'énergie potentielle d'attraction entre cet électron et le cœur de l'atome A.

(b) $\beta_{\mu\lambda}$ est l'intégrale de résonance, elle est monoélectronique mais bicentrique.

(c) $V_{\mu\nu B}$ est l'intégrale d'attraction monoélectronique à deux centres représentant l'énergie potentielle d'attraction d'un électron de la distribution $\phi_\mu\phi_\nu$ de l'atome A par le champ créé par l'atome B.

(e) $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ est l'intégrale de répulsion biélectronique à deux centres, entre deux électrons, l'un occupant une orbitale atomique de A et l'autre occupant une orbitale atomique de B.

Pour calculer l'énergie totale il suffit d'ajouter à l'énergie électronique, l'énergie de répulsion des noyaux des atomes A et B.

$$E_{totale}^{mol} = E_{el} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B E_{AB}^{cour} \quad (2.10)$$

La chaleur de formation ΔH_f^{mol} d'une molécule est donnée par la relation :

$$\Delta H_f^{mol} = E_{totale}^{mol} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (2.11)$$

où ΔH_f^A est la chaleur de formation de l'atome A.

Une version modifiée : MNDO^(39a) tire toutes les intégrales monocentriques $U_{\mu\mu}$ de valeurs expérimentales à l'aide de la méthode d'Oleari^(39b).

L'intégrale de répulsion à deux centres $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ représentant l'énergie d'interaction entre les distributions de charges $e\phi_\mu\phi_\nu$ de l'atome A et $e\phi_\lambda\phi_\sigma$ de l'atome B est égale classiquement à la somme de toutes les interactions entre les moments multipolaires $M_{l,m}$ des deux distributions de charges :

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m (M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B) \quad (2.12)$$

où l et m représentent l'ordre et l'orientation des multipoles.

L'interaction entre multipoles $M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B$ est alors calculée par application des formules semi-empiriques appropriées.

Soit R_{ij} la distance entre les charges ponctuelles i de A et j de B, alors :

$$(M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B) = \frac{e^2}{2^{l_1} + 2^{l_2}} \sum_{i=1}^{2l_1} \sum_{j=1}^{2l_2} f_1(R_{ij}) \quad (2.13)$$

où $f_1(R_{ij})$ est une fonction semi-empirique approchée par les deux approximations suivantes :

- Approximation DSK⁽³⁹⁾ :

$$f_1(R_{ij}) = (R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

- Approximation MN⁽³⁹⁾ :

$$f_1(R_{ij}) = (R_{ij} + \frac{1}{\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B})^{-1} \quad (2.15)$$

les termes ρ_l sont des caractéristiques des multipoles et sont approchés par les deux mêmes approximations.

L'intégrale de répulsion $V_{\mu\nu, \lambda\sigma}$, les termes non diagonaux de l'hamiltonien de cœur $H_{\mu\lambda}^c$, l'énergie de répulsion des noyaux $E_{AB}^{cœur}$ et l'intégrale de résonance $\beta_{\mu\lambda}$ sont calculées à partir des relations suivantes :

$$V_{\mu\lambda, B} = -Z_B(\mu^A \mu^A, s^B s^B) + f_2(R_{AB}) \quad (2.16)$$

$$H_{\mu\lambda}^c = S_{\mu\lambda} \frac{\beta_\mu + \beta_\lambda}{2} \quad (2.17)$$

où β_{mu} et β_{lambda} sont des paramètres empiriques déterminés sur quelques molécules de référence, de façon à ce que les calculs reproduisent correctement les quantités recherchées. On remarque que, plus $|H_{\mu\lambda}^c|$ est grand, plus l'échange électronique entre les deux centres est grand.

$$E_{AB}^{cœur} = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) + f_3(R_{AB}) \quad (2.18)$$

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (2.19)$$

où Z_A est la charge de l'atome A, f_2 , f_3 et f_4 sont des fonctions semi-empiriques contenant les paramètres à calculer et $S_{\mu\lambda}$ sont les intégrales de recouvrement atomique:

$$S_{\mu\lambda} = \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\lambda}(1)d\tau \quad (2.20)$$

2.2.1.2 Les méthodes du type CNDO et INDO

La méthode CNDO/2 (Complet Neglect of Differential Overlap), repose sur des hypothèses simplificatrices beaucoup plus draconiennes que les précédentes. Elle tire en effet son nom du fait que les recouvrements différentiels sont complètement négligés, ce qui revient à poser :

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \delta_{\lambda\mu}\delta_{\nu\eta}(\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (2.21)$$

La méthode CNDO/2 est incontestablement la plus simple des méthodes du type S.C.F. Elle n'en donne pas moins des résultats intéressants, en particulier en ce qui concerne les longueurs de liaisons et les angles de liaison, ainsi que les distributions de charges. En revanche, elle conduit à des valeurs de l'énergie qui sont toujours assez éloignées des grandeurs expérimentales et, du fait que toutes les intégrales d'échange sont négligées, elle est inapte à prendre en compte les différences d'énergie d'interaction entre électrons de même spin et électrons de spin contraire. De ce fait, elle ne permet pas le calcul de certaines grandeurs liées au spin électronique.

C'est pour combler cette lacune qu'un autre type d'approximation a été développé, qui se situe entre les deux extrêmes, comme l'indique le sigle INDO⁽³⁷⁾ où le I est l'abréviation de Intermediate. Cette approximation consiste à ajouter aux intégrales biélectroniques prises en compte dans CNDO⁽³⁶⁾, les intégrales monocentriques du type $(\mu\nu|\mu\nu)$.

2.2.2 Programmes

Le calcul des indices théoriques, a été fait à partir des fonctions d'ondes obtenues avec le programme GEOMO⁽⁴¹⁾, qui permet l'optimisation automatique de la géométrie moléculaire dans chacune de ces méthodes. Certains indices sont fournis directement par le programme GEOMO, d'autres ont été calculés au moyen de logiciels compatibles avec GEOMO écrits au laboratoire.

Ces logiciels sont au nombre de quatre. Le premier, appelé IND2, utilise comme fichier de données un fichier créé lors de l'exécution de GEOMO qui contient les énergies des orbitales moléculaires, les coefficients de celles-ci ainsi que les caractéristiques géométriques de la molécule et les caractéristiques des atomes qui la composent et permet de calculer la plupart des indices électroniques. Le second, appelé IND3, permet à partir de ce même fichier le calcul du facteur de forme que nous définissons dans le paragraphe suivant. Le troisième, POL180, toujours à partir du même fichier permet par une méthode de perturbations le calcul des polarisabilités locales en utilisant la même méthode semi-empirique que celle utilisée

dans GEOMO. Enfin, le dernier, VOLUME, permet de calculer le volume de van der Waals de la molécule à partir du fichier contenant la géométrie finale de la molécule.

Les corrélations sont faites à l'aide du programme REGRE de la bibliothèque de l'A.D.D.-A.D. (Association pour le Développement et la Diffusion de l'Analyse de Données), modifié dans le but de rechercher les corrélations à une, deux, ... variables (appartenant à un échantillon de n variables) correspondant à la meilleure valeur du coefficient de corrélation multiple (r) et pour lesquelles les écarts-types des différents coefficients sont inférieurs à la moitié de la valeur absolue de ces coefficients.

2.3 CALCUL DES DESCRIPTEURS DEDUITS DE LA FONCTION D'ONDE MOLECULAIRE

2.3.1 Descripteurs pouvant être déterminés à partir des calculs utilisant les méthodes semi-empiriques de la Chimie Quantique

1.3.1.1 Descripteurs fournis par le programme GEOMO

Les descripteurs qui nous sont fournis directement par le programme GEOMO sont les suivants :

DIPO : moment dipolaire de la molécule.

HOMO : énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée.

LUMO : énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée.

HMLM : différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO.

ELP : pourcentage du caractère sigma dans la paire libre de l'azote. Il est obtenu à partir d'un calcul d'orbitales localisées utilisant la méthode de Boys⁽⁴²⁾ incluse dans le programme CHIMISTE⁽⁴³⁾.

POLM : polarisabilité moyenne de la molécule calculée à l'aide d'une méthode variationnelle⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾.

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.22)$$

ANIS : anisotropie de polarisabilité β définie par :

$$\beta^2 = 1/2 [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] \quad (2.23)$$

2.3.2 Descripteurs utilisant les logiciels supplémentaires écrits au laboratoire

Ces logiciels permettent, à partir des coefficients des orbitales moléculaires et de l'énergie de ces dernières fournis par le programme GEOMO, de calculer les descripteurs suivants :

1.3.2.1 Indices concernant toute la molécule

SDEL : somme sur tous les atomes de la molécule des superdélocalisabilités électrophiles définies par :

$$SDEL = S_{E,l} = \sum_j \sum_{m=1}^{N_l} \frac{(c_{jm}^l)^2}{\epsilon_j} \quad (2.24)$$

La somme sur j est effectuée sur les orbitales occupées, N_l est le nombre d'orbitales de valence du l ième atome, ϵ_j l'énergie de l'orbitale j et c_{jm}^l le coefficient de l'orbitale atomique m de l'atome l dans l'orbitale moléculaire j.

SDHO : superdélocalisabilité électrophile calculée sur la HOMO et sommée sur tous les atomes de la molécule.

SDLU : superdélocalisabilité nucléophile calculée sur la LUMO et sommée sur tous les atomes de la molécule.

SAPO : somme sur tous les atomes de la molécule des autopolarisabilités atomiques :

$$SAPO = 4 * \sum_i \sum_a \sum_{p=1}^{N_i} \sum_{r=1}^{N_i} \frac{c_{pi}^l c_{pa}^l c_{ri}^l c_{ra}^l}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (2.25)$$

Où les sommes sur i et a sont effectuées respectivement sur les orbitales moléculaires occupées et inoccupées.

SPHL : autopolarisabilités atomiques calculées sur HOMO et LUMO, et sommées sur tous les atomes de la molécule.

CHAR : somme des valeurs absolues des charges des atomes de la molécule.

VVDW : volume de Van der Waals de la molécule⁽⁴⁶⁾.

FORM : facteur de forme défini par $\frac{b * c}{a^2}$ où a, b et c sont les moments principaux d'inertie obtenus en remplaçant les masses des atomes par leur numéro atomique (augmentant ainsi l'influence des atomes d'hydrogène).

1.3.2.2 Indices concernant un atome ou un groupe d'atomes de la molécule

SD_x : superdélocalisabilité électrophile sommée sur toutes les orbitales moléculaires occupées de l'atome 'x' ou du groupe d'atomes 'x'.

SP_x : autopolarisabilité atomique définie comme précédemment sur l'atome 'x', ou sommée sur les atomes du groupe d'atomes 'x'.

Q_x : charge nette de l'atome 'x' ou somme des charges nettes des atomes constituant le groupe d'atomes 'x'.

POL_x : polarisabilité électronique locale de l'atome 'x' calculée à l'aide d'une méthode de perturbation (ou somme sur tous les atomes du groupe d'atomes 'x' des polarisabilités locales).

D'autres descripteurs peuvent être définis comme SD_x en limitant les orbitales occupées à la HOMO (SDH_x) ou comme SP_x en limitant les orbitales occupées à la HOMO et les orbitales inoccupées à la LUMO (SPH_x).

Nous utilisons également le taux de participation des orbitales atomiques d'un atome donné à la HOMO ou à la LUMO :

$$TAUX = \sum_{m=1}^{N_l} (c_{Hm}^l)^2 \quad (2.26)$$

2.4 ETUDE DE QUELQUES SERIES DE MOLECULES

2.4.1 Etude de la série des amines aliphatiques

1.4.1.1 Données expérimentales et valeurs numériques des descripteurs calculés

Les tableaux ci-dessous, rassemblent les valeurs des principaux indices théoriques obtenues à l'aide des méthodes CNDO/2, MINDO/3 et MNDO.

Tableau I.1

Valeurs obtenues à l'aide de la méthode CNDO/2 et les affinités protoniques expérimentales

Molécule	AP(expt)	POLM	POL _N	HOMO	LUMO	SP _N
Ammoniac	205,00	2,1802	0,6363	-0,6032	0,2982	-2,634
Méthylamine	214,10	4,1034	0,6036	-0,5219	0,2672	-2,524
Ethylamine	217,10	6,0459	0,5613	-0,5064	0,2484	-2,553
n-Propylamine	218,50	7,9776	0,5273	-0,5035	0,2375	-2,553
iso-Propylamine	219,40	8,0323	0,5903	-0,4987	0,2335	-2,558
n-Butylamine	219,50	9,8116	0,5748	-0,4963	0,2534	-2,594
Diméthylamine	220,50	5,9683	0,6235	-0,5016	0,2482	-2,443
Triméthylamine	224,30	7,7309	0,6063	-0,4537	0,2657	-2,387
N-Méthylpyrolydine	227,80	10,713	0,6573	-0,4601	0,2169	-2,440
Triéthylamine	231,20	13,492	0,5852	-0,4569	0,2525	-2,527

Molécule	SAPO	SPHL	SDLU	SDHO	Q _N
Ammoniac	- 5,28	-0,3265	0,7060	-3,916	-0,2100
Méthylamine	-10,50	-0,2488	0,4854	-3,832	-0,1721
Ethylamine	-15,70	-0,3763	0,0525	-3,970	-0,1789
n-Propylamine	-20,92	-0,2709	0,4201	-3,952	-0,1828
iso-Propylamine	-20,98	-0,4507	0,5670	-4,011	-0,1929
n-Butylamine	-26,17	-0,0976	0,8930	-4,030	-0,1895
Diméthylamine	-15,74	-0,2559	0,0584	-3,987	-0,1464
Triméthylamine	-21,01	-0,1473	0,5223	-4,408	-0,1288
N-Méthylpyrolydine	-29,54	-0,1082	0,2209	-4,347	-0,1510
Triéthylamine	-36,72	-0,0938	0,9225	-4,378	-0,1558

N.B: les affinités protoniques AP sont données dans la référence (3).

Tableau I.2
Valeurs obtenues à l'aide de la méthode MINDO/3 et les affinités protoniques expérimentales.

Molécule	AP(expt)	POLM	POL _N	HOMO	LUMO	SP _N
Ammoniac	205,00	2,443	0,635	-0,366	0,141	-3,788
Méthylamine	214,10	5,015	0,655	-0,344	0,088	-3,999
Ethylamine	217,10	7,716	0,610	-0,347	0,078	-4,194
n-Propylamine	218,50	10,092	0,610	-0,345	0,078	-4,114
iso-Propylamine	219,40	10,270	0,708	-0,340	0,071	-4,153
n-Butylamine	219,50	12,548	0,681	-0,340	0,070	-4,213
Diméthylamine	220,50	7,829	0,668	-0,335	0,061	-4,321
Triméthylamine	224,30	10,244	0,651	-0,325	0,045	-4,538
Triéthylamine	224,30	17,568	0,623	-0,317	0,040	-4,508

Molécule	SAPO	SPHL	SDLU	SDHO	Q _N
Ammoniac	- 7,651	-0,444	14,226	-5,463	-0,191
Méthylamine	-16,600	-0,366	22,747	-5,823	-0,171
Ethylamine	-25,600	-0,398	25,646	-5,767	-0,144
n-Propylamine	-34,064	-0,291	25,744	-5,803	-0,162
iso-Propylamine	-34,241	-0,366	28,380	-5,883	-0,174
n-Butylamine	-42,942	-0,361	28,779	-5,876	-0,164
Diméthylamine	-25,913	-0,443	32,665	-5,971	-0,120
Triméthylamine	-34,842	-0,534	44,415	-6,155	-0,115
Triéthylamine	-60,461	-0,369	49,738	-6,320	-0,163

N.B: les affinités protoniques AP sont données dans la référence (3).

Tableau I.3

Valeurs obtenues à l'aide de la méthode MNDO et les affinités protoniques expérimentales

Molécule	AP(expt)	HOMO	POLM	POL_N	Q_T	SDHO
Ammoniac	205,00	-0,4112	1,8632	0,3706	-0,2272	-4,330
Méthylamine	214,10	-0,3881	3,8628	0,4071	-0,2830	-3,873
Ethylamine	217,10	-0,3897	5,9458	0,3618	-0,2575	-3,632
n-Propylamine	218,50	-0,3884	7,7832	0,3864	-0,2652	-3,701
iso-Propylamine	219,40	-0,3836	7,9094	0,4512	-0,2825	-3,866
n-Butylamine	219,50	-0,3864	9,7255	0,4292	-0,2575	-3,698
Diméthylamine	220,50	-0,3804	6,0120	0,3902	-0,2973	-3,545
Triméthylamine	224,30	-0,3678	7,7807	0,3463	-0,3415	-3,570
N-Méthylpyrolydine	227,80	-0,3629	10,765	0,4303	-0,3435	-3,599
Triéthylamine	231,20	-0,3589	13,480	0,3385	-0,3507	-3,618

Molécule	SDLU	SPHL	LUMO	SAPO
Ammoniac	5,115	-0,050	0,159	- 6,83
Méthylamine	3,138	-0,421	0,136	-14,70
Ethylamine	3,033	-0,457	0,118	-22,94
n-Propylamine	2,040	-0,333	0,119	-30,65
iso-Propylamine	1,712	-0,273	0,108	-30,87
n-Butylamine	4,573	-0,478	0,111	-38,75
Diméthylamine	3,717	-0,427	0,122	-22,91
Triméthylamine	5,486	-0,430	0,108	-30,69
N-Méthylpyrolydine	4,380	-0,343	0,109	-43,60
Triéthylamine	5,270	-0,341	0,098	-54,11

N.B: les affinités protoniques AP sont données dans la référence (3).

1.4.1.2 Recherche des relations entre la structure et l'activité

La série des amines aliphatiques ne comportant que dix molécules, il est préférable de ne chercher que les corrélations à un ou deux paramètres.

Dans les expressions suivantes, r représente le coefficient de corrélation multiple et s représente l'écart-type de la régression.

La solution qui conduit au meilleur coefficient de corrélation multiple, avec un seul paramètre est:

MINDO/3	PA = 476,59(\pm 39,35)HOMO + 380,64	r=0,97	s=1,75
MNDO	PA = 463,26(\pm 35,86)HOMO + 396,59	r=0,98	s=1,65
CNDO/2	PA = 142,38(\pm 12,10)HOMO + 290,27	r=0,97	s=1,57

Avec deux paramètres, on peut retenir la solution suivante:

MINDO/3	PA = 332,55(\pm 44,76)HOMO + 0,58(\pm 0,15)POLM + 326,34	r= 0,99	s= 1,07
MNDO	PA= 333,79(\pm 36,30)HOMO + 0,70(\pm 0,16)POLM + 341,90	r= 0,99	s= 0,93
CNDO/2	PA= 1,78(\pm 0,11)POLM + 39,12(\pm 0,17)SP _N + 304,85	r= 0,99	s= 1,08

Les coefficients de corrélation multiple et les indices théoriques correspondant aux quatre meilleures corrélations à un paramètre et aux trois meilleures corrélations à deux paramètres sont rassemblés dans le tableau (I.4).

Tableau I.4
Meilleures corrélations à une et deux variables.

CNDO/2		MINDO/3		MNDO	
Indices	r*	Indices	r*	Indices	r*
HOMO	0,972	HOMO	0,974	HOMO	0,977
SDHO	0,970	SDHO	0,970	POLM	0,919
SAPO	0,835	LUMO	0,967	SAPO	0,916
LUMO	0,735	SDLU	0,955	LUMO	0,914
POLM,SP _N	0,991	POLM,HOMO	0,992	HOMO,POLM	0,994
POLM,Q _N	0,991	SAPO,HOMO	0,991	HOMO,Q _N	0,994
SP _N ,SAPO	0,990	POLM,LUMO	0,990	HOMO,SAPO	0,993

(*) r représente le coefficient de corrélation multiple.

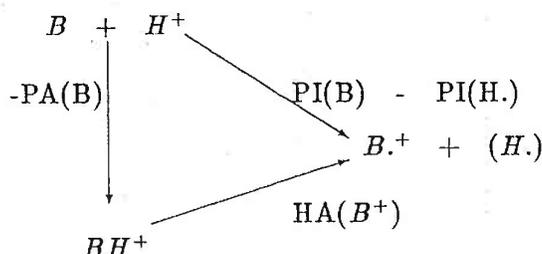
1.4.1.3 Discussion

L'examen des résultats a montré qu'il existe une bonne corrélation entre l'affinité protonique expérimentale et l'énergie de la HOMO (dernière orbitale moléculaire occupée).

Il est important de remarquer que pour cet indice, les trois méthodes, CNDO/2, MINDO/3 et MNDO, donnent des coefficients de corrélations multiples tout à fait satisfaisants, et en accord avec les travaux de M. F Ruiz Lopez *et al*⁽²⁸⁾, et de J. F. Labarre *et al*⁽²²⁾, pour la

série des amines aliphatiques.

Cette constatation peut se comprendre si l'on se souvient de la relation linéaire qui existe entre l'affinité protonique d'une base B et son potentiel d'ionisation (PI), comme le montre le cycle thermodynamique suivant:



$$PA(B) = HA(B.^+) - PI(B) + PI(H.). \quad (2.26)$$

Le théorème de Koopmans montre que l'énergie de la HOMO correspond au potentiel d'ionisation vertical, qui n'inclue pas les effets de relaxation. La variation du terme HA(B.) au sein de la famille des amines étudiée, se produit en sens inverse de la variation du potentiel d'ionisation mais de manière sensiblement plus faible, ce qui explique pourquoi la droite correspondant à la relation (2.6) présente une pente positive et inférieure à l'unité (la même constatation peut être faite pour la série des pyridines voir la figure (I.1) plus loin).

Si on cherche la meilleure corrélation avec deux paramètres, c'est la polarisabilité électronique totale de la molécule qui intervient pour augmenter le coefficient de corrélation multiple, ce qui confirme les résultats de Brauman et Blair^(7,8).

2.4.2 Etude de la série des pyridines

1.4.2.1 Données expérimentales et valeurs numériques des descripteurs calculés

Les tableaux ci-dessous regroupent les valeurs des indices théoriques obtenues avec les méthodes MINDO/3 et MNDO. Nous avons utilisée ces deux méthodes d'une part, car la méthode CNDO/2 a donné - pour les corrélations à un et deux variables - des résultats semblables à MNDO.

Tableau I.5

Valeurs obtenues avec la méthode MNDO et les affinités protoniques expérimentales

Molécule	PA(expt)	ELP	SP _N	SAPO	SPHL	HOMO
Pyridine	220,4	-0,4015	-4,087	-38,09	-2,755	-0,3605
Pyridine-2.CH3	223,7	-0,3994	-4,119	-45,64	-2,443	-0,3642
Pyridine-3.CH3	222,8	-0,4007	-4,084	-45,61	-2,449	-0,3551
Pyridine-2,3.dim	226,2	-0,3982	-4,115	-53,18	-2,448	-0,3499
Pyridine-2,5.dim	226,2	-0,3986	-4,114	-53,17	-2,266	-0,3492
Pyridine-2,6.dim	227,1	-0,3970	-4,154	-53,21	-2,487	-0,3494
Pyridine-3,5.dim	225,5	-0,4000	-4,080	-53,14	-2,483	-0,3513
Pyridine-2.CF3	211,8	-0,4205	-4,122	-41,59	-2,365	-0,3670
Pyridine-3.CF3	212,8	-0,4182	-4,073	-41,24	-2,100	-0,3672
Pyridine-2.CN	208,9	-0,4302	-4,133	-46,36	-2,237	-0,3757
Pyridine-3.CN	209,5	-0,4269	-4,084	-46,19	-2,084	-0,3767
Pyridine-2.F	211,8	-0,4186	-4,094	-37,50	-2,602	-0,3719
Pyridine-3.F	214,8	-0,4146	-4,096	-37,54	-2,593	-0,3714
Pyridine-4.F	216,9	-0,4173	-4,095	-37,47	-2,737	-0,3780
Pyridine-2.NH2	223,8	-0,3964	-4,090	-42,32	-2,052	-0,3397
Pyridine-3.NH2	221,0	-0,3867	-4,095	-42,51	-1,977	-0,3389

Molécule	Q _N	SDLU	POLM	ANIS	SDH _N	LUMO
Pyridine	-0,2194	0,0000	9,326	9,4512	-0,3618	0,0013
Pyridine-2.CH3	-0,2125	-21,5400	11,324	9,5187	-0,3513	-0,0029
Pyridine-3.CH3	-0,2214	-10,1000	11,306	9,5138	-0,3507	-0,0044
Pyridine-2,3.dim	-0,2142	-0,0725	13,256	9,5504	-0,3433	-0,0066
Pyridine-2,5.dim	-0,2143	-8,7640	13,374	9,5730	-0,3405	-0,0087
Pyridine-2,6.dim	-0,2063	-0,0003	13,303	9,5483	-0,3444	-0,0050
Pyridine-3,5.dim	-0,2229	-0,0005	13,278	9,5454	-0,3496	-0,0077
Pyridine-2.CF3	-0,1489	-11,4200	10,531	13,1960	-0,3571	-0,0099
Pyridine-3.CF3	-0,2396	-6,5515	10,459	13,4290	-0,3574	-0,0098
Pyridine-2.CN	-0,1850	-4,1090	11,765	6,7766	-0,3466	-0,0291
Pyridine-3.CN	-0,2203	-1,9886	11,765	6,6930	-0,3466	-0,0301
Pyridine-2.F	-0,2309	-0,0448	9,511	8,7137	-0,3547	-0,0172
Pyridine-3.F	-0,1966	-0,9337	9,521	8,8395	-0,3540	-0,0174
Pyridine-4.F	-0,2207	-0,0026	9,487	8,4853	-0,3624	-0,0156
Pyridine-2.NH2	-0,2748	-6,1470	11,847	10,4830	-0,3373	-0,0024
Pyridine-3.NH2	-0,1891	-26,5950	11,189	9,9854	-0,3387	-0,0020

Tableau I.6
Valeurs obtenues à l'aide de la méthode MINDO/3 et les affinités protoniques
expérimentales

Molécule	AP (expt)	ELP	POLM	HOMO	LUMO	SP _N	SAPO
Pyridine	220,4	-0,314	11,762	-0,314	0,0458	-4,730	-41,10
Pyridine-2.CH3	223,7	-0,312	14,508	-0,312	0,0418	-4,783	-49,38
Pyridine-3.CH3	222,8	-0,312	14,443	-0,312	0,0416	-4,727	-49,44
Pyridine-2,3.dim	226,2	-0,310	17,091	-0,310	0,0400	-4,780	-57,74
Pyridine-2,5.dim	226,2	-0,310	17,342	-0,310	0,0362	-4,780	-57,73
Pyridine-2,6.dim	227,1	-0,311	17,230	-0,311	0,0428	-4,839	-57,67
Pyridine-3,5.dim	225,5	-0,309	17,113	-0,309	0,0398	-4,725	-57,78
Pyridine-2.CF3	211,8	-0,330	15,218	-0,330	0,0199	-4,808	-45,66
Pyridine-3.CF3	212,8	-0,326	15,070	-0,326	0,0211	-4,740	-45,47
Pyridine-2.CN	208,9	-0,319	15,201	-0,319	0,0262	-4,791	-50,08
Pyridine-3.CN	209,5	-0,316	15,128	-0,316	0,0270	-4,729	-50,04
Pyridine-2.F	211,8	-0,329	12,672	-0,329	0,0145	-4,788	-41,18
Pyridine-3.F	214,8	-0,323	12,932	-0,323	0,0218	-4,884	-41,79
Pyridine-4.F	216,9	-0,327	12,745	-0,327	0,0199	-4,792	-41,29
Pyridine-2.NH2	223,8	-0,390	14,042	-0,304	0,0485	-4,740	-46,07
Pyridine-3.NH2	221,0	-0,393	14,047	-0,299	0,0467	-4,756	-46,39

Molécule	SPHL	SDLU	Q _N
Pyridine	0,0000	43,671	-0,1603
Pyridine-2.CH3	0,0031	47,858	-0,1862
Pyridine-3.CH3	0,0000	48,112	-0,1572
Pyridine-2,3.dim	-0,0034	50,007	-0,1840
Pyridine-2,5.dim	-0,0027	55,241	-0,1829
Pyridine-2,6.dim	-0,0022	46,684	-0,2121
Pyridine-3,5.dim	-0,0001	50,274	-0,1539
Pyridine-2.CF3	-0,0023	100,280	-0,1311
Pyridine-3.CF3	-0,0007	94,989	-0,1659
Pyridine-2.CN	0,0000	76,332	-0,1583
Pyridine-3.CN	0,0000	74,148	-0,1610
Pyridine-2.F	0,0000	137,760	-0,2687
Pyridine-3.F	-0,0380	191,741	-0,0903
Pyridine-4.F	-0,2186	100,620	-0,2051
Pyridine-2.NH2	-0,7525	41,203	-0,2289
Pyridine-3.NH2	-0,8112	42,864	-0,1270

1.4.2.2 Recherche des relations entre la structure et l'activité

Les meilleures corrélations entre l'affinité protonique expérimentale et les indices théoriques pour cette série de seize dérivés de pyridines sont:

- Avec un seul paramètre:

MINDO/3	PA = 450,92(±91,30)LUMO + 203,92	r= 0,80	s= 4,06
MNDO	PA = 435,12(±68,75)ELP + 396,39	r= 0,86	s= 3,42

- Avec deux paramètres:

MINDO/3	PA = 379,17(±94,09)LUMO - 0,31(±0,17)SAPO + 191,28	r= 0,84	s= 3,78
MNDO	PA = 523,49(±62,67)ELP + 9,61(±3,24)SDH _N + 433,34	r= 0,92	s= 2,74

- Avec trois paramètres:

MINDO/3	PA = 797,03(±310,81)LUMO - 0,44(±0,19)SAPO + 0,19(±0,13)SDLU + 157,92	r= 0,87	s= 3,64
MNDO	PA = 559,96(±40,60)ELP + 9,86(±2,06)SDH _N - 1,16(±0,26)ANIS + 459,38	r= 0,97	s= 1,74

L'inclusion d'un quatrième paramètre ne modifie pas beaucoup le coefficient de corrélation multiple.

Tableau I.7

Meilleures corrélations à une, deux et trois variables.

MINDO/3		MNDO	
Indices	r	Indices	r
LUMO	0,797	ELP	0,861
SDLU	0,752	SDH _N	0,819
HOMO	0,717	POLM	0,757
LUMO, SAPO	0,841	ELP, SDH _N	0,919
LUMO, POLM	0,834	LUMO, POLM	0,900
LUMO, SAPO, SDLU	0,865	ELP, SDH _N , ANIS	0,971

r représente le coefficient de corrélation multiple.

Tableau I.8

Valeurs des coefficients des orbitales atomiques de l'azote intervenant dans les trois dernières orbitales moléculaires occupées (MNDO).

Molécule	AP(expt)	(HOMO)	$C^2\pi_n$	(HOMO-1)	$C^2\pi$	(HOMO-2)	$C^2\sigma$
Pyridine	220,4	0,3605	0,00	0,3901	0,25	0,4045	0,57
Pyridine-2.CH3	223,7	0,3542	0,00	0,3889	0,26	0,4049	0,56
Pyridine-3.CH3	222,8	0,3551	0,00	0,3874	0,22	0,4051	0,56
Pyridine-2,3dim	226,2	0,3499	0,00	0,3849	0,24	0,4049	0,55
Pyridine-2,5dim	226,2	0,3492	0,01	0,3869	0,23	0,4051	0,55
Pyridine-2,6dim	227,1	0,3494	0,00	0,3870	0,29	0,4060	0,55
Pyridine-3,5dim	225,5	0,3513	0,00	0,3828	0,19	0,4053	0,56
Pyridine-2.CF3	211,8	0,3670	0,01	0,3919	0,23	0,4003	0,42
Pyridine-3.CF3	212,8	0,3672	0,01	0,3955	0,26	0,4018	0,49
Pyridine-2.CN	208,9	0,3757	0,00	0,4070	0,26	0,4244	0,56
Pyridine-3.CN	209,5	0,3767	0,00	0,4063	0,23	0,4227	0,57
Pyridine-2.F	211,8	0,3719	0,00	0,4073	0,26	0,4224	0,58
Pyridine-2.F	214,8	0,3714	0,00	0,4046	0,23	0,4219	0,57
Pyridine-4.F	216,9	0,3780	0,00	0,3969	0,23	0,4228	0,63
Pyridine-2.NH2	223,8	0,3397	0,00	0,3887	0,27	0,4082	0,58
Pyridine-3.NH2	221,0	0,3232	0,00	0,3771	0,13	0,4072	0,58

1.4.2.3 Discussion

En examinant cette série composée de seize molécules, bien que la valeur des coefficients de corrélation multiple soit plus petite que dans le cas des amines aliphatiques, les résultats obtenus à l'aide de la méthode MINDO/3 donne une corrélation avec l'énergie de la LUMO qui est sensiblement meilleure que celle que l'on obtient à partir de l'énergie de la HOMO. Ceci est en désaccord avec les conclusions de J.Catalan *et al* ⁽⁴⁷⁾ qui effectuent leurs calculs à l'aide de la méthode *ab-initio* utilisant la base minimale STO-3G. Toutefois, il convient de remarquer que les descripteurs HOMO et LUMO sont fortement intercorrélés avec un coefficient de corrélation r égale à 0,915. Dans le cas de la méthode MNDO, nos calculs ont montré que l'orbitale de plus haute énergie (HOMO) ne correspond pas à la paire libre de l'atome d'azote mais qu'elle a un caractère π . Les coefficients atomiques des orbitales HOMO, et les deux orbitales moléculaires de plus basse énergie (HOMO-1 et HOMO-2) sont données dans le tableau (I.8). ON observe que ces deux dernières orbitales ont une contribution de type σ qui est particulièrement importante pour l'HOMO-2. Ces remarques permettent de comprendre que l'HOMO n'apparaisse pas pour les indices qui se corrélaient bien avec l'affinité protonique (A.P.) dans le cas de la méthode MNDO. En revanche, l'indice ELP, qui correspond au pourcentage du caractère sigma dans la paire libre de l'azote obtenu après transformation aux orbitales localisées présente la meilleur corrélation. Cependant, la formule (2.6) nous indique qu'il existe une relation entre l'affinité protonique et le potentiel d'ionisation qui correspond à l'énergie de HOMO d'après le théorème de Koopmans⁽⁴⁰⁾. Nous

montrons dans la figure (I.1) que les valeurs des énergies de la HOMO obtenues à l'aide de la méthode MNDO sont très bien corrélés avec les affinités protoniques expérimentales dans la plupart des cas, mais qu'il y a quatre points qui s'éloignent considérablement de la droite tracée. Pour expliquer ceci, on peut penser au fait que les techniques expérimentales citées précédemment ne permettent pas de discerner directement quel site est impliqué dans la protonation quand on a affaire à une base polydentate. Cette dernière remarque nous a amené à réexaminer cette série sans les deux molécules bidentates suivantes: 2-aminopyridine et 3-aminopyridine; on s'aperçoit que, en excluant ces deux molécules, le coefficient de corrélation multiple r augmente, et devient égal à 0,98 (par rapport à 0,80 avec MINDO/3 ou 0,84 avec MNDO quand on les inclut).

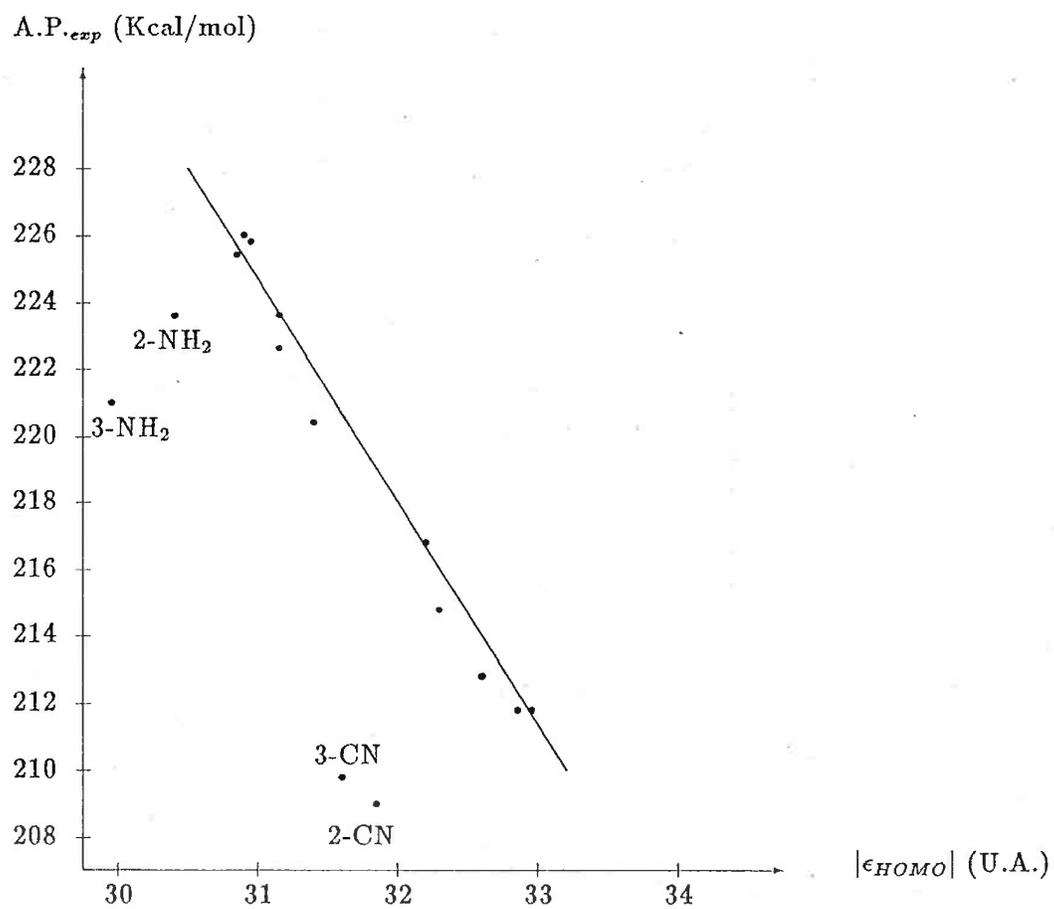


Figure I.1 : Dérivés de la pyridine

2.4.3 Etude de la série composée des amines aliphatiques et des dérivés de la pyridine

1.4.3.1 Recherche des relations entre la structure et l'activité

Cette série comporte l'ensemble des vingt six molécules traitées précédemment; les solutions retenues sont:

-Avec un seul paramètre:

MINDO/3	PA = 228,60(\pm 66,92)HOMO + 293,18	r= 0,57	s= 5,27
MNDO	PA = 249,05(\pm 51,97)ELP + 318,32	r= 0,70	s= 4,87

Avec deux paramètres:

MINDO/3	PA= -274,51(\pm 47,84)LUMO - 0,27(\pm 0,04)SDLU + 246,92	r=0,80	s= 3,97
MNDO	PA= 267,49(\pm 30,23)ELP - 0,32(\pm 0,05)SAPO + 313,14	r= 0,91	s= 2,85

- Avec trois paramètres:

MINDO/3	PA = -304,08(\pm 45,84)LUMO - 0,30(\pm 0,04)SDLU - 48,97(\pm 21,01)Q _N + 242,10	r= 0,84	s= 3,60
MNDO	PA = 340,51(\pm 37,63)ELP - 0,22(\pm 0,05)SAPO - 2,48(\pm 0,89)SDH _O + 334,00	r= 0,94	s= 2,51

L'apport d'un quatrième paramètre n'augmente pas le coefficient de corrélation multiple.

1.4.3.2 Discussion

Dans les paragraphes précédents nous avons étudié les deux séries séparément. Nous avons constaté que c'est l'énergie de la HOMO - ou d'autres indices qui sont fortement intercorrélés avec celle-ci - qui s'impose comme variable la mieux corrélée à l'activité dans les deux cas. Dans le cas de la série composée des dérivés de la pyridine et d'amines aliphatiques la corrélation est sensiblement moins bonne. Ceci est probablement dû à l'hétérogénéité de la série en question, de sorte que, même en augmentant le nombre des variables, on n'observe pas d'amélioration notable dans le coefficient de corrélation multiple.

2.4.4 Etude de la série des alcools

1.4.4.1 Données expérimentales et valeurs numériques des descripteurs calculés

Dans les tableaux (I.9) et (I.10) nous présentons les valeurs des indices théoriques pour la série des alcools aliphatiques, valeurs obtenues avec les méthodes MINDO/3 et MNDO.

Tableau I.9

Valeurs obtenues avec la méthode MNDO et les ΔH expérimentales.

Molécule	$\Delta H(\text{expt})$	POLM	POL _O	POL _H	HOMO	LUMO
méthanol	379,20	3,1079	0,3895	0,5449	-0,4174	0,1337
éthanol	376,10	4,9863	0,3759	0,7327	-0,4141	0,1272
n-propanol	374,70	6,8972	0,6866	0,6591	-0,4128	0,1197
iso-propanol	374,10	6,8465	0,5480	0,6107	-0,4080	0,1227
t-butanol	373,40	8,6939	0,5290	0,6600	-0,4060	0,1235
F ₂ OHCH ₂ OH	367,00	5,0554	0,3845	0,9261	-0,4431	0,0835
F ₃ OCH ₂ OH	364,40	5,0527	0,3270	0,9681	-0,4563	0,0487
phenol	351,40	11,1920	0,8799	0,9078	-0,3267	0,0095

Molécule	SAPO	SDHO	SP _O	SPHL	Q _O	Q _H	SDLU
méthanol	-11,97	-4,792	-2,123	-0,0972	-0,3324	0,1820	14,958
éthanol	-19,80	-4,830	-2,143	-0,6320	-0,3237	0,1801	15,721
n-propanol	-27,62	-4,845	-2,139	-0,0926	-0,3240	0,1788	16,715
iso-propanol	-27,62	-4,902	-2,138	-0,4169	-0,3250	0,1800	16,306
t-butanol	-35,47	-4,926	-2,145	-0,0460	-0,3234	0,1789	16,189
F ₂ OHCH ₂ OH	-18,28	-4,514	-2,132	-0,0133	-0,3243	0,1964	23,963
F ₃ OCH ₂ OH	-17,62	-4,383	-2,144	-0,0010	-0,3084	0,2034	41,081
phenol	-43,45	-6,122	-2,329	-1,1830	-0,2487	0,1928	221,070

Les valeurs des ΔH de déprotonation expérimentales sont tirées de la référence⁽³⁾.

Tableau I.10
Valeurs obtenues avec MINDO/3 et ΔH expérimentales

Molécule	$\Delta H(\text{expt})$	POLM	POL _O	POL _H	HOMO	LUMO
méthanol	379,20	4,1789	0,7203	0,6745	-0,4098	0,0727
éthanol	376,10	6,6026	0,7170	0,8837	-0,4002	0,0735
n-propanol	374,70	9,0733	1,0318	0,8087	-0,3871	0,0706
iso-propanol	374,10	9,0103	0,8991	0,7577	-0,3875	0,0709
t-butanol	373,40	11,3550	0,8875	0,8078	-0,3751	0,0692
F ₂ OHCH ₂ OH	367,00	7,9192	0,7510	1,1331	-0,4115	-0,0220
F ₃ OCH ₂ OH	364,40	8,6258	0,6953	1,1834	-0,4277	-0,0564
phenol	351,40	13,6030	1,1340	1,0260	-0,3187	0,0433

Molécule	SAPO	SDHO	SP _O	SPHL	Q _O	Q _H	SDLU
méthanol	-13,25	-4,880	-2,434	-0,3981	-0,4653	0,2529	27,503
éthanol	-21,81	-4,997	-2,452	-0,3023	-0,4752	0,2487	27,223
n-propanol	-30,40	-5,167	-2,441	-0,2102	-0,4764	0,2476	28,316
iso-propanol	-30,41	-5,162	-2,444	-0,2480	-0,4897	0,2472	28,198
t-butanol	-39,04	-5,332	-2,448	-0,1677	-0,4999	0,2465	28,904
F ₂ OHCH ₂ OH	-21,60	-4,860	-2,454	-0,3102	-0,4653	0,2657	-90,740
F ₃ OCH ₂ OH	-21,60	-4,676	-2,482	-0,5447	-0,4343	0,2683	-35,450
phenol	-45,50	-6,275	-2,592	-0,9552	-0,4495	0,2432	46,161

Les valeurs des ΔH de déprotonation expérimentales sont tirées de la référence⁽³⁾.

1.4.4.2 Recherche des relations entre la structure et l'activité

La solution qui conduit au meilleur coefficient de corrélation avec un seul paramètre est :

MINDO/3	$\Delta H = 161,33(\pm 24,33)SP_O + 768,27$	$r = 0,94$	$s = 3,34$
MNDO	$\Delta H = 193,16(\pm 17,19)LUMO + 351,49$	$r = 0,98$	$s = 2,04$

Avec deux paramètres :

MINDO/3	$\Delta H = 140,21(\pm 9,56)LUMO + 16,71(\pm 0,99)SDHO + 450,77$	$r = 0,99$	$s = 1,21$
MNDO	$\Delta H = 171,82(\pm 11,61)LUMO - 0,73(\pm 0,21)POLM + 358,29$	$r = 0,99$	$s = 1,13$

Le tableau (I.11) rassemble les valeurs des coefficients de corrélation multiples pour la série d'alcools aliphatiques.

Tableau I.11

Meilleures corrélations à une et deux variables.

MINDO/3		MNDO	
Indices	r^*	Indices	r^*
SP _O	0,938	LUMO	0,977
SPHL	0,860	Q _O	0,925
POLM	0,795	SDLU	0,895
HOMO	0,589	SP _O	0,859
LUMO, SDHO	0,993	LUMO, SAPO	0,9994
LUMO, HOMO	0,988	LUMO, POLM	0,994

* r représente le coefficient de corrélation multiples.

1.4.4.3 Discussion

Les relations obtenues, après corrélation des indices théoriques rassemblés dans les tableaux (I.9) et (I.10), sont différentes selon la méthode utilisée (voir tableau I.11).

Le ΔH utilisé dans les corrélations multivariées est corrélé avec AE (affinité électronique), comme le montre le schéma suivant:

$$\begin{array}{l}
 \text{AH} = \text{A} + \text{H} \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ}(\text{A} - \text{H}) \\
 \text{A} + \text{H} = \text{A}^{-} + \text{H}^{+} \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ} = \text{IP}(\text{H}) - \text{EA}(\text{A}) \\
 \hline
 \text{AH} = \text{A}^{-} + \text{H}^{+} \quad \Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{acide}}^{\circ}
 \end{array}$$

d'où :

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}(\text{A} - \text{H}) + \text{IP}(\text{H}) - \text{EA}(\text{A}). \quad (2.27)$$

On sait que l'énergie de la LUMO se corrèle bien avec l'affinité électronique en phase gazeuse comme le montrent les travaux de Younkin *et al.* (48) et on peut donc s'attendre à une bonne corrélation entre ΔH expérimentale et l'énergie de la LUMO.

Ceci est prédit par la méthode MNDO avec un coefficient de corrélation r égal à 0,97, alors que la méthode MINDO/3 prédit une corrélation avec SP_O (autopolarisabilité atomique de l'oxygène sommée sur la totalité des orbitales), avec un coefficient de corrélation multiple r égal à 0,94. Ce calcul n'ayant jamais été effectué auparavant, nous n'avons pas de moyens de confirmer ni d'infirmer la corrélation avec SP_O même si celle-ci peut paraître surprenante. En revanche, le fait que l'énergie de la LUMO ne figure pas dans le tableau (I.11) qui rassemble les meilleurs coefficients de corrélations multiples obtenus à l'aide de la méthode MINDO/3 est tout à fait anormal.

C'est cette constatation qui nous a conduit à faire une étude comparative de l'utilisation des différentes méthodes semi-empiriques pour le calcul de certaines propriétés.

2.5 ETUDE COMPARATIVE DES METHODES SEMI-EMPIRIQUE

Dans les paragraphes précédents on a vu que le coefficient de corrélation multiple ainsi que les descripteurs retenus étaient parfois différent selon la méthode utilisée. Une étude comparative sera présentée entre les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes d'une part, des valeurs calculées à l'aide des méthodes *ab-initio* (STO-3G et 4-31G), et les valeurs expérimentales disponibles d'autre part. Nous avons ajouté également des résultats obtenus à l'aide de la méthode AM/1(49), publiée par Dewar et col pendant la réalisation de ce travail et qui peut être considérée comme une variante perfectionnée de la méthode MNDO.

2.5.1 Moment dipolaire

Le tableau I.12 donne les valeurs des moments dipolaires et les charges nettes sur l'azote. En ce qui concerne les moments dipolaires, les valeurs calculées à l'aide des quatre méthodes varient bien moins vite que les valeurs expérimentales lorsque l'on passe de la molécule NH_3 à $(CH_3)_3N$, et c'est la méthode MINDO/3 qui donne le meilleur accord avec les résultats de

l'expérience. On peut remarquer toutefois un fait plus important, le sens de l'évolution :

$$\mu(\text{CH}_3)_3\text{N} > \mu(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \mu(\text{CH}_3)\text{NH}_2 > \mu\text{NH}_3 \quad (2.28)$$

est correctement reproduit en utilisant les méthodes CNDO/2, MINDO/3, AM/1, STO-3G⁽⁵⁰⁾, 4-31G⁽³¹⁾, ce qui n'est pas le cas avec les méthodes NDDO et MNDO, comme en témoignent les valeurs du tableau (I.12).

Tableau I.12
Moments dipolaires et charges nettes sur l'azote.

Molécule	NH_3		$(\text{CH}_3)\text{NH}_2$		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$		$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	
	Q_N	$\mu(D)$	Q_N	$\mu(D)$	Q_N	$\mu(D)$	Q_N	$\mu(D)$
CNDO/2	-0,25	1,97	-0,20	1,86	-0,17	1,76	-0,14	1,68
MINDO/3	-0,19	1,63	-0,17	1,26	-0,16	0,88	-0,16	0,45
NDDO	-0,13	1,79	-0,14	1,48	-0,13	1,21	-0,14	1,33
MNDO	-0,23	1,75	-0,29	1,48	-0,36	1,31	-0,44	1,41
AM/1	-0,38	1,85	-0,35	1,64	-0,34	1,39	-0,32	1,17
4-31G (a)	-0,93	1,99	-0,81	1,70	-0,72	1,38	-0,65	1,05
Exptl (b)		1,47		1,31		1,03		0,61

(a) Valeurs tirées de la référence (31).

(b) Valeurs tirées de la référence (3).

2.5.2 Potentiel d'ionisation vertical

Le tableau I.13 rassemble les valeurs des potentiels d'ionisation pour la série des quatre amines aliphatiques, l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO) est en première approximation égale au potentiel d'ionisation vertical (théorème de Koopmans).

Les méthodes utilisées *ab-initio* ^(31,51), où semi-empiriques, présentent toutes la particularité de surestimer les valeurs; c'est la méthode CNDO/2 qui exagère le plus les valeurs obtenues. En revanche, le sens de l'évolution est tout à fait en accord avec l'expérience.

Les résultats expérimentaux montrent en effet l'ordre des potentiels d'ionisation:

$$PI_v(\text{NH}_3) \geq PI_v(\text{CH}_3\text{NH}_2) > PI_v(\text{CH}_3)_2\text{NH} > PI_v(\text{CH}_3)_3\text{N} \quad (2.29)$$

On remarque que l'ordre donné par toutes les méthodes semi-empirique et la méthode STO-3G) est le même que celui donné précédemment.

Tableau I.13
Potentiels d'ionisation.

Méthode	NH_3	$(CH_3)NH_2$	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
CNDO/2	378,5	327,6	314,7	311,6
MINDO/3	229,8	215,5	210,2	203,9
MNDO	258,0	243,5	238,7	230,8
AM/1	240,6	223,0	210,5	200,8
4-31G(a)	252,5	233,0	222,4	216,0
Exptl(b)	250,2	222,8	205,9	196,7

(a) valeurs tirées de la référence (31).

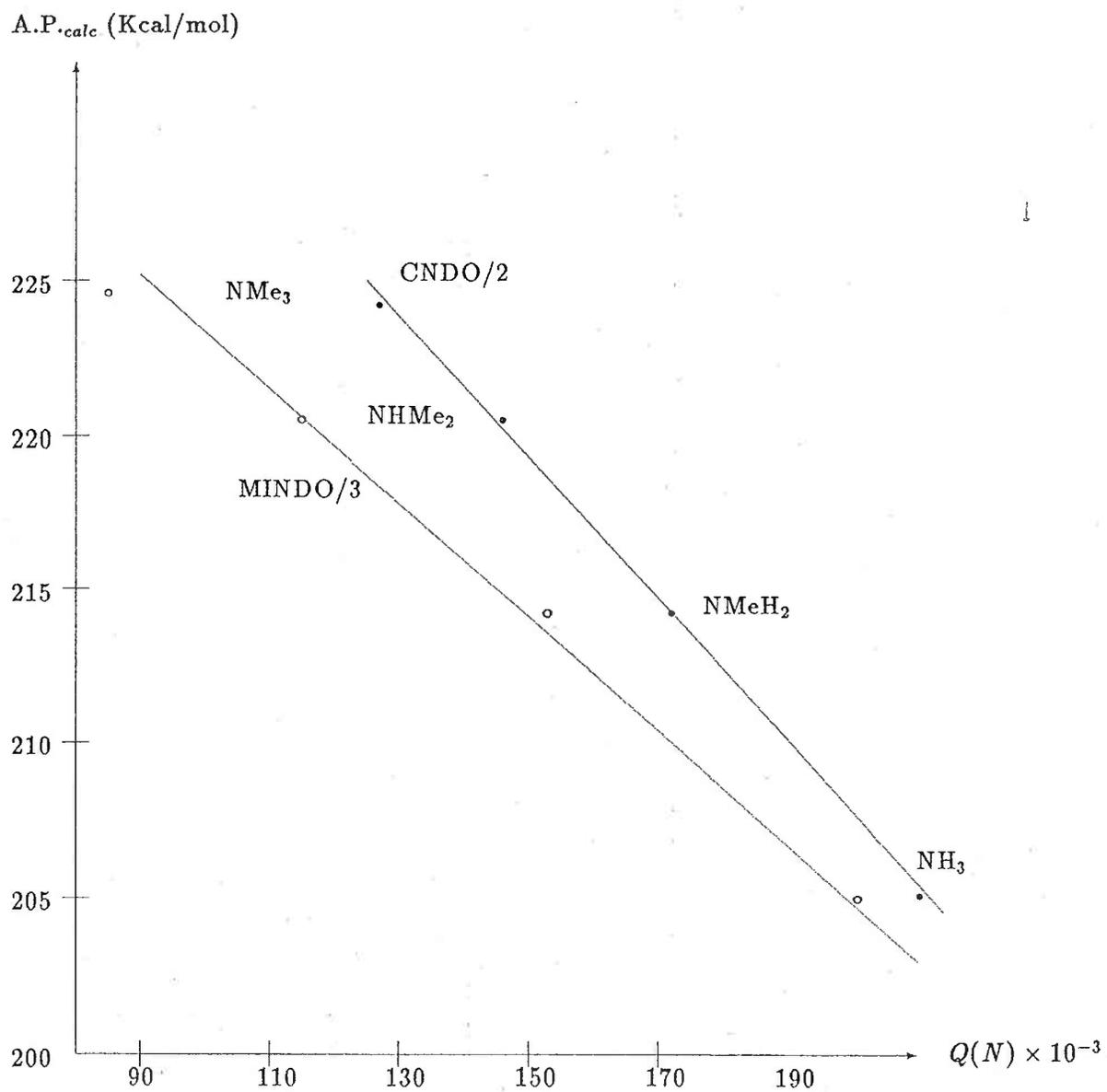
(b) valeurs tirées de la référence (3).

2.5.3 Charge nette sur les atomes

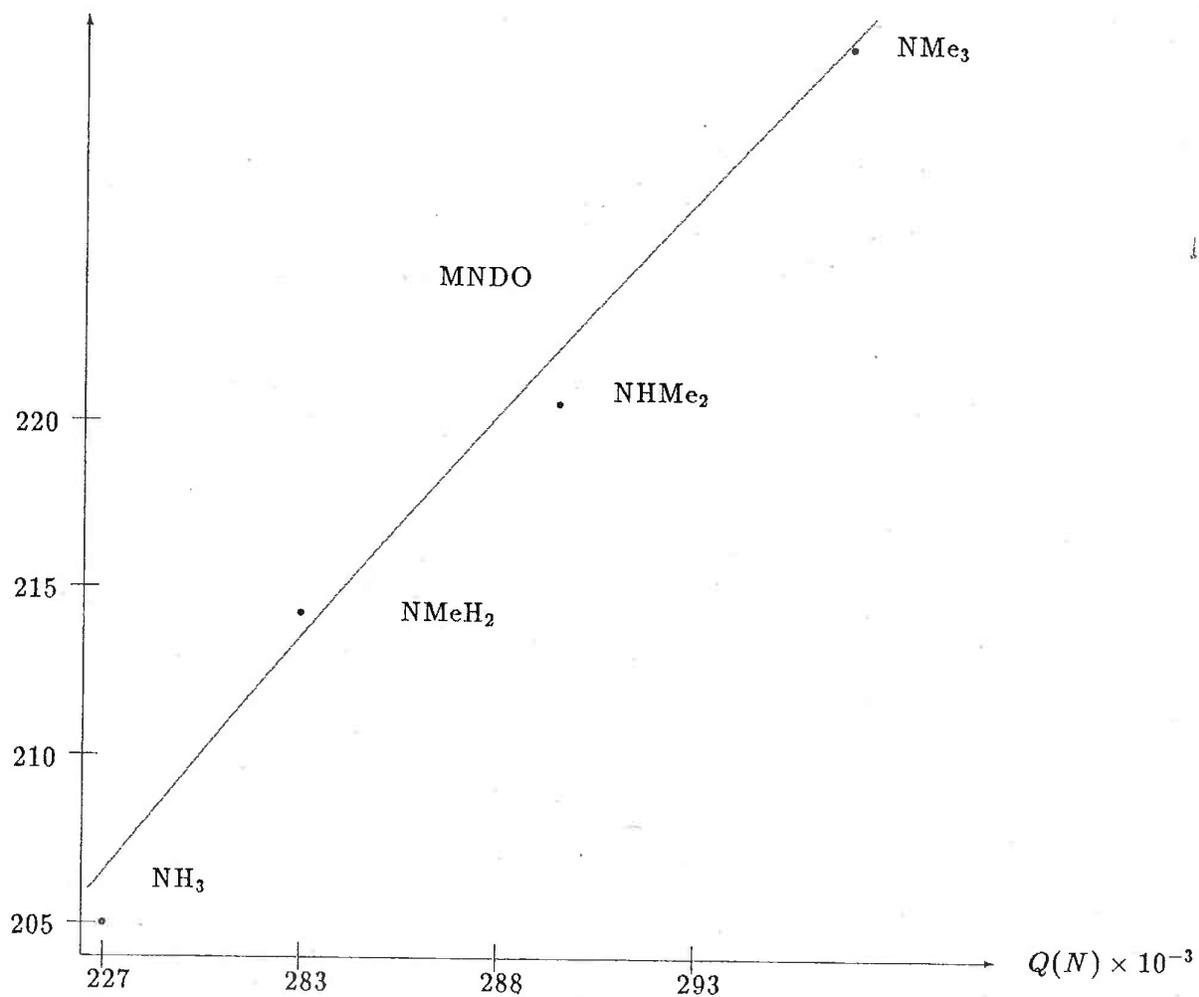
On constate que les méthodes CNDO/2, MINDO/3 et AM/1 d'une part et STO/3G⁽⁵⁰⁾, 4-31G⁽³¹⁾ d'autre part prévoient une diminution de la charge nette sur l'atome d'azote des amines aliphatiques lorsqu'on substitue un hydrogène par un groupement méthyle, alors que les méthodes MNDO et MNDO conduisent à l'ordre inverse (voir figures I.2 et I.3). Il en est de même pour la charge nette sur l'atome d'oxygène de la série d'alcools.

Si l'on essaie d'interpréter les variations de l'affinité protonique (AP) en fonction de l'effet inductif des groupements CH_3 , on pourrait s'attendre à une augmentation de la charge sur l'atome d'azote avec le nombre de substituants. Cependant, des travaux précédents ont montré que l'affinité protonique (AP) n'est pas dépendante uniquement de cette charge mais aussi de la capacité des groupements CH_3 délocaliser la charge positive supplémentaire, donc de la polarisabilité moléculaire.

Figure I.2 : A.P._{calc} (Kcal/mol) avec $Q(N) \times 10^{-3}$



A.P._{calc} (Kcal/mol) Figure I.3 : A.P._{calc} (Kcal/mol) avec $Q(N) \times 10^{-3}$



2.5.4 Affinité protonique

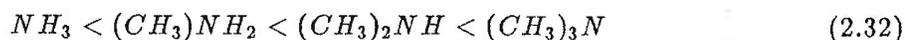
L'affinité protonique de la base $R_1R_2R_3N$ est, par définition, l'opposé de l'enthalpie standard de la réaction:



avec

$$PA(R_1R_2R_3N) = -\Delta H^\circ \quad (2.31)$$

L'ordre expérimentale de basicité en phase gazeuse des quatre amines aliphatiques NH_3 , $(CH_3)NH_2$, $(CH_3)_2NH$ et $(CH_3)_3N$:



Afin de voir si les méthodes retenues pour ce travail permettraient de retrouver un tel classement, nous avons calculé:

$$\Delta E_b = E(R_1R_2R_3NH^+) - E(R_1R_2R_3N) \quad (2.33)$$

Le tableau I.14 résume les variations de ΔE_b pour les quatres composés.

Tableau I.14
Affinités protoniques théoriques des quatre méthylamines.

Méthode	NH_3	$(CH_3)NH_2$	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
CNDO/2	299,9	306,4	311,4	314,8
MINDO/3	177,5	184,4	188,2	191,4
MNDO	155,7	157,4	157,7	149,7
AM/1	161,5	163,1	159,3	159,6
STO-3G (a)	268,3	266,0	271,2	274,7
Exptl (b)	207,0	218,4	224,8	228,6

(a) valeurs tirées de la référence (22).

(b) valeurs tirées de la référence (3).

Le calcul à l'aide des méthodes CNDO/2, MINDO/3 et STO-3G rend bien compte de l'échelle de basicité expérimentale, alors que les méthodes MNDO et AM/1 donnent un ordre différent; il faut toutefois remarquer les valeurs sont surestimées obtenues à l'aide de CNDO/2 et STO-3G, alors que MINDO/3, MNDO et AM/1 sous-estiment cette grandeur.

2.6 CONCLUSION

L'ensemble de ce travail a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Les méthodes semi-empiriques de Chimie Quantique à condition de les choisir avec soin, permettent de retrouver l'évolution de l'ensemble des propriétés chimiques et physico-chimiques des séries d'amines aliphatiques, des dérivés de la pyridine et d'alcools aliphatiques, notamment d'atteindre par le calcul des échelles de basicité et d'acidité en phase gazeuse identiques à celles fournies par l'expérience.

- Les descripteurs calculés à l'aide des méthodes de la Chimie Quantique ont prouvé ici, comme dans d'autres domaines et notamment dans l'étude de molécules d'intérêt biologique⁽³³⁾, que leur utilisation peut s'avérer très utile dans la construction de relations entre la structure et l'activité moléculaire.

Dans le cas de la série des amines aliphatiques l'affinité protonique (AP) est corrélée à l'énergie de la HOMO (dernière orbitale moléculaire occupée) en utilisant les méthodes CNDO/2, MINDO/3 et MNDO ce qui avait déjà été signalé auparavant. L'originalité de ce travail a été de faire apparaître le descripteur qui, ajouté à cette énergie, joue un rôle important dans la corrélation : la polarisabilité moléculaire moyenne de la molécule.

Dans le cas de la série des pyridines l'utilisation de la méthode MINDO/3 fait apparaître une corrélation de l'affinité protonique avec l'énergie de la LUMO (première orbitale moléculaire vide). Si l'on considère cependant que l'énergie de la HOMO et celle de la LUMO sont fortement intercorrélées, on peut supposer que l'influence de la HOMO est masquée par l'utilisation du descripteur LUMO. L'utilisation de la méthode MNDO, quant à elle fait intervenir une corrélation entre cette grandeur expérimentale et pourcentage du caractère sigma dans la paire libre déterminée par la méthode de Boys⁽⁴²⁾ de localisation des orbitales.

En ce qui concerne la série des alcools, quand on utilise un seul indice de corrélation, l'acidité est corrélée avec l'autopolarisabilité atomique lorsqu'on utilise la méthode MINDO/3 alors que la méthode MNDO fait intervenir une corrélation avec l'énergie de la LUMO, ce qui est tout à fait conforme à ce que l'on pouvait attendre. Quand on utilise deux indices les deux méthodes font intervenir la LUMO comme coefficient le plus important et le coefficient de corrélation multiple atteint 0,99.

Nos calculs font apparaître l'importance du choix de la méthode semi-empirique utilisée, chacune comportant des qualités et des défauts pour le calcul de certaines grandeurs, en raison du type de paramétrisation utilisée et des simplifications faites dans l'évaluation de certaines intégrales.

En résumé, l'ensemble de nos résultats font apparaître que en ce qui concerne la basicité et l'acidité, l'activité d'une molécule est corrélée fortement avec les orbitales frontières ou dans certains cas à des grandeurs qui sont étroitement reliées telles que par exemple pourcentage du caractère sigma dans la paire libre de l'azote.

2.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 D. H. Aue, H.M. Webb et M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 311.
- 2 D. H. Aue, L. D. Betowski, R. Davidson, M. T. Bowers, P. Beak et J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1361.
- 3 M. T. Bowers, 'Gas Phase ion chemistry', Vol. 2, Academic press, New-York, 1979.
- 4 D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. V. - M. T. Bowers, M. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglass, P. A. Kollman et G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5151.
- 5 D. H. Aue, H. M. Webb et M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4726.
- 6 J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3911.
- 7 (a) J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5986.
(b) J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6561.
- 8 M. J. Mc Adams et L. I. Bone, *J. Phy. Chem.*, 75 (1971) 14.
- 9 L. Radom, *Aust. J. Chem.*, 28 (1975) 1.
- 10 N. Rguini, D. Rinaldi et J. L. Rivail, *J. Mol. Struct.*, 166 (1988) 319.
- 11 N. C. Braid, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 2306.
- 12 R. F. Hudson, O. Eisteitein et N. T. Anh, *Tetrahed.*, 31 (1974) 751.
- 13 A. C. Hopkinson et M. H. Lien, *Int. J. Quant. Chem.*, XIII (1978) 349.
- 14 L. Buydens, D.L. Massart et P. Geerlings, *J. Chrom. Sc.*, 23 (1985) 304.
- 15 L. Buydens, P. Geerlings et D. L. Massart, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 738.
- 16 G. H. Loew, J. R. Nienow et M. Poulsen, *Mol. Phar.*, 26 (1984) 19.
- 17 A. Sabljic et M. Sabljic, *Mol. Phar.*, 23 (1983) 213.
- 18 R. A. Glennon et P. K. Gessner, *Res. Com. Chem. Path. Phar.*, 18 (1977) 453.
- 19 S. P. Gupta, P. Singh et M. C. Bindal, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 633-649.
- 20 B. Testa, H. Waterbeemd et P. A. Carrupt, *J. Mol. Stru.*, 134 (1986) 351.
- 21 H. Sklenar et J. Jager, *Inter. J. Quan. Chem.*, 16 (1979) 467.
- 22 M. Graffeuls et J. F. Labarre, *J. Mol. Struct.*, 22 (1974) 97.
- 23 R. W. Taft et L. S. Levih, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 916.
- 24 R. W. Taft, M. Taagepera, K. D. Summerhays, W. J. Hehre, R. D. Topson, A. Pross et L. Radom, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 891.
- 25 R. W. Taft, E. M. Ernett, F. M. Jones, M. Taagepera, W. G. Anderson, J. L. Beauchamp et D. Holtz, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4726.
- 26 J. L. Wolf, R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. Mciver, J.L. Beauchamp et R. W. TAFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5417.
- 27 A. Cammarata, 'Molecular orbital studies in Chemical Pharmacology', L. B. Kier Ed., Springer Verlag, New York, 1970.
- 28 M. F. Ruiz, A. Oliva, J. I. Fernandez-Alonso et J. Bertran, *An. Quím*, 78 (1982) 202.
- 29 D. W. Davis et J. W. Rabalais, *J. Chim. Phys.*, 96 (1984) 5305.

- 30 R. E. Brown et A. M. Simas, *Theor. Chim. Acta*, 62 (1982) 1.
- 31 H. Umeyama et K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1976) 4400.
- 32 A. C. Hopkinson et I. G. Csizmadia, *Theor. Chim. Acta*, 34 (1974) 93.
- 33 A. Cartier et J. L. Rivail, *Chem. Intel. Lab. Sys.*, 1 (1987) 335.
- 34 J. Thomassin, A. Cartier, J. A. Boutin, J. Magdalou, G. Siest, M.T. Costa et V. Loppinet, *Eur. J. Med. Chem.*, 22 (1987) 393.
- 35 (a) N. Rguini, A. Cartier, D. Rinaldi et J. L. Rivail, XVIIème Congrès des Chimistes Théoriciens d'Expression Latine, Peniscola (Espagne) (20-25 Septembre 1987).
(b) G. Redl, R. D. Cramer et C. E. Berkoff, *Chem. Soc. Rev.*, 3 (1974) 273.
- 36 J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3289.
- 37 J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobsh, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2026.
- 38 R. G. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1285.
- 39 M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.
- 40 J. A. Pople et D. L. Beveridge, 'Approximate molecular orbital theory', Mc GRAW-HILL, New-York, 1970.
- 41 D. Rinaldi, Thèse Nancy (1975) et programme GEOMO (QCPE 290).
- 42 S.F. Boys, in 'Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State, P.O. Lowdin Ed., Academic Press, New-York, 1966.
- 43 M.T.C. Martins Costa, D. Rinaldi et J. L. Rivail, *J. Mol. Struct.*, 166 (1988) 125.
- 44 D. Rinaldi et J.L. Rivail, *Theoret. Chim. Acta*, 32 (1974) 243.
- 45 D. Rinaldi, Thèse d'Etat Nancy 1975.
- 46 B. Terryn et J. Barriol, *J. Chim. Phys.*, 78 (1981) 207.
- 47 J. Catalan, O. Mo, P. Perez et M. Yanez, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6520.
- 48 J. M. Younkin, L. J. Smith et R. N. Compton, *Theor. Chim. Acta*, 41 (1976) 157.
- 49 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy et J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- 50 W. J. Hehre et J. A. Pople, *Tetrah.*, 34 (1970) 2959.
- 51 M. L. Hernandez, R. G. Selsby et C. Machin, *Inter. J. Quant. Chem.*, XI (1977) 149.
- 52 T. P. Lewis, *Tetrah.*, 25 (1969) 4117.

Chapitre 3

ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE PAR LES METHODES SEMI-EMPIRIQUES

3.1 INTRODUCTION

La formation de complexes multimoléculaires est maintenant un fait bien établi dont l'étude expérimentale peut être faite à l'aide de différentes techniques spectroscopiques, comme par exemple la résonance magnétique nucléaire^(1,2) ou la spectroscopie infrarouge^(3,5). Ce type d'interaction est à l'origine des variations des valeurs de certaines propriétés moléculaires, que l'on observe quand on compare les données expérimentales mesurées en phase gazeuse et à l'état liquide.

Un intérêt considérable s'est manifesté durant ces quarante dernières années pour l'étude théorique de la liaison hydrogène⁽⁶⁻¹³⁾. Des modèles ont été développés qui reposent soit sur des théories classiques soit sur des théories Quantiques de l'interaction intermoléculaire. Dans le premier cas⁽¹⁴⁻²²⁾, la distribution électronique est simplifiée à l'extrême et est représentée par un ensemble de charges ponctuelles dont la valeur et la position sont telles qu'elles reproduisent les moments dipolaires. Cette approche a un caractère électrostatique et s'avère insuffisante lorsque certaines propriétés de la liaison hydrogène, telles que le transfert de charge ou les glissements de fréquences en spectroscopie IR, sont considérées. Pour interpréter les observations expérimentales on doit faire appel à des modèles plus complets faisant usage des méthodes de la Chimie Quantique et de la théorie des orbitales moléculaires. Dans ce cas, la distribution électronique, est représentée de manière plus rigoureuse par une fonction d'onde. Les perturbations liées à la formation des liaisons hydrogènes sont analysées par comparaison des résultats obtenus sur les molécules isolés et ceux obtenus pour le complexe ou "supermolécule".

Plusieurs travaux ont été entrepris pour l'étude de la liaison hydrogène dans le cadre des formalismes *ab initio*. La base d'orbitales atomiques utilisée peut être formée par un ensemble d'orbitales de Slater ou des gaussiennes. On citera les travaux effectués par Bessis et Bratoz⁽²³⁻²⁴⁾, Bessis⁽²⁵⁾, Clementi⁽²⁶⁾, Clementi et Mclean⁽²⁷⁾, Hamano⁽²⁸⁾, Rein et Harris⁽²⁹⁾, Paoloni⁽³⁰⁾, Del Bene⁽³¹⁻³²⁾ ...etc. Des calculs utilisant des bases très étendues⁽³³⁾ ont permis de traiter le problème de la liaison hydrogène de manière plus quantitative. Toutefois, lorsque le nombre d'électrons est élevé, l'utilisation de ces méthodes est trop coûteuse et l'emploi des

méthodes approximatives plus économiques est souhaitable.

En effet, l'utilisation des méthodes semi-empiriques, pour lesquelles les simplifications faites dans l'évaluation de certaines intégrales permettent une diminution considérable du temps de calcul, a été souvent envisagée dans les études théoriques de la liaison hydrogène pour les systèmes de taille importante.

Nous rappelons que les méthodes semi-empiriques habituelles sont basées sur deux types de paramétrisation différentes. Les méthodes MINDO/3⁽³⁴⁾ et MNDO⁽³⁵⁾ ont été développées de façon à reproduire certaines grandeurs moléculaires expérimentales de l'état fondamental. La paramétrisation de la méthode CNDO/2⁽³⁶⁾ adoptée par Pople et ses collaborateurs a été conçue pour reproduire les résultats *ab initio*. Mis à part leur caractère qualitatif, le principal reproche que l'on peut faire à ces méthodes provient du fait que le choix de la méthode dépend bien souvent du type de propriété que l'on veut étudier; de plus, certaines méthodes qui sont couramment employées dans le cas de molécules isolées, se sont avérées inadaptées à l'étude de systèmes moléculaires comportant des liaisons hydrogène.

Cette dernière difficulté a été observée notamment dans le cas des méthodes semi-empiriques MINDO/3⁽³⁷⁾ et MNDO⁽³⁸⁾. En effet, les distances intermoléculaires d'équilibre que l'on obtient à l'aide de ces deux méthodes sont largement surestimées, ce qui est sans doute conséquence d'une mauvaise évaluation de l'énergie d'interaction intermoléculaire. La méthode CNDO/2 en revanche, prédit des liaisons hydrogène à des distances raisonnables mais l'énergie d'interaction est généralement trop grande. De plus, on doit se souvenir que cette méthode n'est pas bien adaptée à la détermination de certaines grandeurs moléculaires comme par exemple, les champs de force moléculaires, dont le calcul est généralement fait en utilisant l'une des méthodes MINDO/3 ou MNDO. Plusieurs versions de ces méthodes CNDO/2H⁽³⁹⁾, MINDO/3H⁽³⁹⁾, MNDO/H⁽⁴⁰⁾, MNDO/HB⁽⁴¹⁾, I-MNDO⁽⁴²⁾ et MNDO/M⁽⁴³⁾ mieux adaptées à l'étude des interactions spécifiques, ont vu le jour ces dernières années. Celles-ci présentent cependant un certain nombre de faiblesses, notamment en ce qui concerne leur utilisation dans des applications qui sortent du cadre spécifique de la liaison hydrogène. La méthode AM1⁽⁴⁴⁾ a été développée pour tenter de combler cette lacune, mais on n'en trouve actuellement que très peu d'applications.

Dans cette partie de notre travail, nous nous proposons de faire une étude sur la capacité des différentes méthodes semi-empiriques à prédire correctement la formation des liaisons hydrogène. Un intérêt particulier est porté sur les méthodes MNDO/H et AM/1. Compte tenu du rôle important joué par la spectroscopie infrarouge dans l'étude de la liaison hydrogène, nous allons nous intéresser à l'influence des interactions intermoléculaires sur les champs de force moléculaires. Nous calculerons ainsi, dans un grand nombre de cas, les constantes de force et les fréquences de vibration correspondantes et nos résultats seront comparés aux résultats d'autres calculs théoriques et aux données expérimentales correspondantes lorsque celles-ci sont disponibles.

Une première partie est consacrée au rappel des différentes paramétrisations CNDO/2H, MINDO/3H, MNDO/H, MNDO/HB, I-MNDO, MNDO/M et AM/1. Ensuite, une étude

des champs de force des molécules isolées est faite à l'aide de la méthode AM/1 car, avant d'aborder le calcul des champs de force intermoléculaires, il était nécessaire de s'assurer que cette méthode, pour laquelle peu de résultats sont disponibles, conduisait à une description correcte des spectres vibrationnels. Une comparaison est faite avec les résultats des calculs semi-empiriques CNDO/2, MINDO/3 et MNDO ou *ab initio*.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats obtenus à l'aide des méthodes MNDO/H et AM1 pour un grand nombre de systèmes comprenant des dimères de type $H_nX...H_nY$ ($X, Y = N, O$ et F) et la série formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone liés à une molécule d'eau. Le cas du dimère de la molécule d'eau est étudié en détail du fait du grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux dont il a fait l'objet.

3.2 METHODES SEMI-EMPIRIQUES ADAPTEES A L'ETUDE DE LA LIAISON HYDROGENE

Parmi les nombreux travaux consacrés à la mise au point d'une méthode semi-empirique adaptée à l'étude de la liaison hydrogène, la plupart ont eu comme point de départ la méthode MNDO. Seuls quelques auteurs ont envisagé la modification des paramètres CNDO/2 ou MINDO/3, mais les applications ont été très limitées et nous ne discuterons pas dans le détail ce type d'approche. L'intérêt montré dans la bibliographie par la méthode MNDO s'explique probablement par le fait que celle ci tient compte de manière plus rigoureuse des interactions électroniques et conduit en général à des géométries d'équilibre et des chaleurs de formation plus proches des valeurs expérimentales que les autres méthodes semi-empiriques.

Les formalismes CNDO/2 et MINDO/3 proposés pour permettre l'étude de la liaison hydrogène constituent une extension des formalismes classiques de telle façon que les systèmes ne comprenant pas de liaisons hydrogène sont traités en utilisant les paramètres CNDO/2 et MINDO/3 standard. Ces méthodes, qui ont été appelées⁽³⁹⁾ CNDO/H et MINDO/3H, sont basées sur une modification des intégrales de résonance et de l'énergie de répulsion coeur-coeur, et ont été développées dans le cadre spécifique des liaisons O-H...O, N-H...O et O-H...N.

Les intégrales de résonance de coeur β_{ij} sont évaluées selon un procédé qui consiste à supposer qu'elles sont proportionnelles à une fonction $f(R_{XY})$. La formule utilisée est la suivante :

$$\beta_{ij}^c = S_{ij}(\beta_i^o + \beta_j^o)f(R_{XY}) \quad (3.1)$$

Cette formule est similaire à celle utilisée dans les méthodes standard. En effet, dans la méthode CNDO/2 $f(R_{XY}) = 1$ et dans la méthode MINDO/3 $f(R_{XY})$ est fonction de paramètres atomiques. Pour les atomes liés par liaison hydrogène, on fait intervenir des fonctions $f(R_{XY})$ différentes de celles normalement utilisées dans les méthodes CNDO/2 et

MINDO/3 classiques. Elles ont été déterminées à partir des calculs sur des systèmes du type A-H...B dans lesquels on suppose :

$$f(R_{XY}) = B_{XY}\mu_{XY} \quad (3.2)$$

B_{XY} étant les paramètres standard et μ_{XY} représentant une perturbation. En outre, dans la méthode CNDO/2H et MINDO/3H, la fonction de répulsion entre deux atomes liés par liaison hydrogène est multipliée par une fonction exponentielle des distances moléculaires qui agit comme un coefficient d'écran et qui dépend des paramètres qui doivent être optimisés. Comme nous l'avons dit, ces méthodes comptent très peu d'applications et ne seront pas utilisées dans notre travail.

La plupart des modifications proposées relatives à la méthode MNDO concernent la fonction de répulsion coeur-coeur qui de manière générale prend la forme :

$$E_{XY}^c = Z_X Z_Y (S^X S^X, S^Y S^Y) (1 + f(R_{XY})) \quad (3.3)$$

Le premier terme de la formule précédente généralise, en quelque sorte, le procédé utilisé pour le calcul des intégrales d'attraction coeur-électron. La fonction $f(R_{XY})$ représente la répulsion entre les deux atomes neutres X et Y. Cette répulsion s'annule lorsque R_{XY} tend vers l'infini. La fonction utilisée par Dewar et ses collaborateurs⁽³⁵⁾ dans la méthode MNDO originale est de la forme :

$$f(R_{XY}) = e^{-\alpha_X R_{XY}} + e^{-\alpha_Y R_{XY}} \quad (3.4)$$

$$f(R_{XH}) = R_{XH} e^{-\alpha_X R_{XH}} + e^{-\alpha_H R_{XH}} \quad X = N, O. \quad (3.5)$$

où α_X , α_Y et α_H sont des paramètres ajustables et caractéristiques du type d'atome.

Comme nous l'avons signalé, la méthode MNDO tend à surestimer la répulsion entre les molécules dans le cas des systèmes à liaison hydrogène. Cette répulsion dépend de l'expression utilisée pour la fonction $f(R_{X...H})$ où X et H sont les atomes qui participent à la liaison hydrogène. Dans la méthode MNDO/H⁽⁴⁰⁾, développée par Burstein et ses collaborateurs⁽⁴⁰⁾, la fonction $f(R_{X...H})$ prend la forme :

$$f(R_{X...H}) = e^{-\alpha R_{X...H}^2} \quad (3.6)$$

dans laquelle $\alpha = 2A^{-2}$. Cette exponentielle décroît plus rapidement que la fonction originale de Dewar de sorte que pour une distance (R-H) de l'ordre d'une liaison hydrogène l'énergie de répulsion calculée est plus faible.

Cette version de MNDO, conduit à des bons résultats pour les géométries d'équilibre et les chaleurs de formation de systèmes neutres mais présente quelques inconvénients, en particulier à cause de son caractère discontinu et de son traitement différent pour les liaisons hydrogène et les liaisons normales. En outre les résultats ne sont pas satisfaisants pour les réactions de transfert de proton, ce qui a conduit les auteurs de cette méthode à modifier l'expression de l'énergie de répulsion. Dans la nouvelle version connue sous le nom de MNDO/HB⁽⁴¹⁾, la fonction de répulsion $f'(R_{X...H})$ pour un système X...H-Y prend la forme suivante :

$$f'(R_{X...H}) = f(R_{X...H}) - A_X e^{-(R_{H...X} - R_{HY})} \quad (3.7)$$

dans cette expression $f(R_{X...H})$ est la fonction originale de Dewar et A_X est un paramètre qui est optimisé. Signalons enfin que ces méthodes ne donnent pas des résultats satisfaisants lorsque des atomes d'azote participent au système X-H...Y.

Une modification ultérieure développée pour l'étude des agrégats d'eau I-MNDO⁽⁴²⁾ a consisté à remplacer la forme générale de l'énergie de répulsion par :

$$E_{XY}^c = Z_X Z_Y (S^X S^X, S^Y S^Y) (1 + \gamma_{XY}) e^{-\alpha_{XY} R_{XY}} \quad (3.8)$$

La fonction de répulsion intervenant ici est valable pour les paires d'atomes O-O, H-H et O-H. Seuls les paramètres α et γ diffèrent des paramètres originaux de MNDO.

Dans la méthode MNDO/M proposées par Voityuk et ses collaborateurs⁽⁴³⁾ la formule originale de MNDO est utilisée pour toutes les paires d'atomes ne participant pas à des liaisons hydrogène. Pour les interactions entre les atomes H et X ainsi que H et Y, formant la liaison hydrogène X-H...Y, la fonction $f(R_{HX})$ est définie par :

$$f(R_{HX}) = \sum_{i=1}^2 A_{X,i} e^{-C_X (R_{HX} - B_{X,i})^2} \quad (3.9)$$

où les paramètres $A_{x,i}$, $B_{x,i}$ et C_X sont optimisés de manière à reproduire les énergies et la géométrie des liaisons hydrogène dans quelques systèmes simples. Cette méthode permet en particulier l'étude de systèmes chargés donnant des résultats de qualité comparable aux calculs *ab initio* en base 4-31G. Originellement conçue pour l'étude des systèmes avec X, Y = N, O, cette méthode a été aussi étendue au cas de systèmes S - H...X, (X = N, O, F et S).

Afin d'éviter l'utilisation d'une fonction de répulsion différente entre deux atomes suivant que ceux-ci participent ou non à une liaison hydrogène, nous avons envisagé au début de ce travail une reparamétrisation de la méthode MNDO. Nous avons en effet cherché à définir une seule fonction de répulsion F présentant les caractéristiques suivantes :

- Pour une distance de l'ordre de la distance d'une liaison habituelle, la fonction (F) tend vers f_{Dewar} (fonction de répulsion dans la méthode MNDO).

- Pour une distance de l'ordre d'une liaison hydrogène, la valeur de la fonction de répulsion (F) tend vers la valeur de $f_{Burstein}$ (fonction de répulsion dans la méthode MNDO/H).

La manière la plus simple de définir une telle fonction est d'écrire :

$$F(R) = f_{Dewar}(R)(1 + a(R)) + f_{Burstein}(R)a(R) \quad (3.10)$$

où $a(R)$ est de la forme : $a(R) = mR + n$, les constantes m et n sont déterminées de manière à ce que les deux conditions précédentes soient vérifiées. Dans le cas d'une liaison F...H, nous avons proposé d'utiliser $m = 1,60$ et $n = 1,53$ ce qui conduit à de très bons résultats pour les distances de liaison et les constantes de force du dimère $(HF)_2$. C'est pendant la mise au point de ces paramètres que Dewar et ses collaborateurs⁽⁴⁴⁾ ont publié la méthode AM/1 qui présente des points communs avec notre méthode de sorte que nous avons abandonné nos recherches dans cette voie.

Dans la méthode AM/1, la forme de l'énergie de répulsion diffère sensiblement de celle de MNDO. Elle est cependant valable pour tous les couples d'atomes, sans tenir compte du fait qu'ils interviennent ou non dans la liaison hydrogène, ce qui confère un caractère très général à cette méthode. L'expression utilisée peut s'écrire comme :

$$E_{XY}^c = Z_X Z_Y ((S^X S^X, S^Y S^Y)(1 + f(R_{XY})) + R_{XY}^{-1}(G_X + G_Y)) \quad (3.11)$$

où $f(R_{XY})$ est la même fonction que celle utilisée dans la méthode MNDO et les fonctions G_X et G_Y sont des sommes de gaussiennes de la forme :

$$G_X = \sum_{i=1} K_{X_i} e^{(-L_{A_i}(R_{XY} - M_{A_i})^2)} \quad (3.12)$$

les termes K , L et M sont des paramètres atomiques optimisés de la manière habituelle et de sorte que l'on reproduit convenablement un certain nombre de propriétés moléculaires dans un ensemble de composés. Il est intéressant de signaler que dans l'optimisation de ces paramètres, Dewar et ses collaborateurs n'ont pas inclut des propriétés relatives à la liaison

hydrogène. Cependant, la forme de la fonction choisie est inspirée des études précédentes sur la liaison hydrogène avec MNDO/H et l'on peut espérer qu'elle conduise aussi à des meilleurs résultats dans l'étude de complexes moléculaires.

On remarque que ces méthodes, exception faite de la méthode AM/1, présentent toutes une discontinuité au niveau du traitement de la liaison hydrogène, en ce sens que l'interaction entre un couple d'atomes est traitée de manière différente selon qu'ils participent ou non à la liaison hydrogène. La méthode AM/1 échappe à cette difficulté et son emploi s'impose tout particulièrement lors de l'étude d'un chemin réactionnel, bien que l'utilisation des autres méthodes puisse être envisagée si l'on se borne au calcul des géométries d'équilibre et des énergies de formation des liaisons hydrogène.

Dans notre travail nous allons nous intéresser plus particulièrement aux méthodes AM/1 et MNDO/H. Les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes seront comparés aux résultats d'autres calculs théoriques, notamment *ab initio*, et aux données expérimentales disponibles afin de mieux cerner leurs limites et d'éventuellement proposer une voie pour améliorer la qualité des résultats.

3.3 CALCUL DES CHAMPS DE FORCE MOLECULAIRES PAR LA METHODE AM/1

Depuis les années soixante^(45a-b), des calculs théoriques des constantes de force et des fréquences de vibrations infrarouges à l'aide des méthodes de la Chimie Quantique ont été publiés utilisant soit les méthodes *ab initio*, soit les méthodes semi-empiriques.

En utilisant un traitement quantique, les constantes de force harmoniques moléculaires peuvent être obtenues par une double dérivation de l'énergie d'une molécule par rapport aux coordonnées nucléaires. Ces dérivations étaient effectuées généralement à l'aide des méthodes purement numériques ou en combinant une méthode analytique pour le calcul du gradient et une méthode numérique pour le calcul des dérivées secondes.

Récemment, une méthode purement analytique a été proposée par D. Rinaldi et al^(46a) dans le cadre des méthodes semi-empiriques ou *ab initio* de la Chimie Quantique, développée à partir du formalisme de Bratoz^(46b). Cette méthode présente l'avantage de réduire de façon importante le temps de calcul et c'est celle que nous utilisons dans ce travail. Dans ce même travail, une étude comparative entre les méthodes semi-empiriques habituelles CNDO/2, MINDO/3 et MNDO avait été faite. La conclusion générale est que la méthode CNDO/2 exagère considérablement les valeurs des fréquences de vibration tandis que les méthodes MINDO/3 et MNDO conduisent à des valeurs raisonnables avec un écart maximum d'environ dix pour cent par rapport aux données expérimentales.

Dans ce paragraphe nous étendons cette étude à la méthode AM/1 pour laquelle aucune étude systématique n'a encore été faite. Dans les paragraphes suivants, nous examinerons le calcul de constantes de force et des fréquences de vibration dans le cas de complexes liés par liaison hydrogène. Lorsque cela est possible, nos résultats sont comparés avec d'autres

calculs théoriques, semi-empiriques et *ab initio*, aussi qu'avec les données expérimentales. Ces dernières n'ont pas été corrigées pour tenir compte des contributions anharmoniques et par conséquent les différences entre les valeurs calculées et celles observées expérimentalement peuvent être en partie dues à ce type d'effet.

3.3.1 Constantes de force

Les tableaux (II.1), (II.2) et (II.3) rassemblent les résultats obtenus pour les constantes de force de quelques petites molécules. On remarque que les résultats obtenus à l'aide de la méthode AM/1 sont proches de ceux obtenus par les méthodes MNDO et MINDO/3. De plus, les constantes d'élongation observées dans le cas des trois méthodes citées précédemment sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, en particulier pour la méthode MINDO/3. En revanche, la méthode CNDO/2 prédit des valeurs beaucoup plus grandes. Ceci a été discuté dans des travaux antérieurs⁽⁴⁷⁾ et nous n'y reviendrons plus.

En ce qui concerne les constantes de déformation angulaire et les constantes d'interaction, les résultats donnés dans les tableaux montrent que les écarts entre les différentes méthodes semi-empiriques sont moins importants et les valeurs obtenues sont comparables aux résultats des calculs *ab initio* avec des bases étendues pour les mêmes systèmes. Signalons, cependant que la méthode AM/1, comme les autres méthodes semi-empiriques, prédit un signe positif pour la constante de force d'interaction F_{rr} dans le cas de la molécule d'eau, alors que tous les calculs *ab initio* prévoient un signe négatif en accord avec l'expérience.

Dans le tableau (II.4) nous présentons la variation d'une constante de force donnée dans une série de molécules. On observe que les résultats donnés par la méthode MINDO/3 pour les constantes de force F_{CC} et F_{CO} sont les plus proches des données expérimentales bien que pas très différents de ceux obtenus avec les méthodes MNDO et AM/1. Pour les constantes de forces F_{CH} on remarque que la méthode AM/1 donne des résultats comparables aux autres méthodes semi-empiriques et également à ceux des calculs *ab initio* concernant ces molécules.

Tableau II.1
Constantes de force de la molécule d'eau ($\text{aJ} \cdot \text{A}^{-2}$).

Méthode	F_r	F_α	$F_{r,r}$	$F_{r,\alpha}$
CNDO/2	16,936	0,846	0,238	0,305
MINDO/3	9,055	0,643	0,143	0,353
MNDO	9,257	0,958	0,253	0,316
AM/1	7,030	0,920	0,265	0,234
95/41+2 (a)	9,158	0,851	-0,172	0,301
4-21G (b)	8,723	0,918	-0,081	0,381
4-31G (c)	8,684	0,880	-0,066	0,355
STO-3G (d)	10,185	1,307	-0,475	0,311
Exptl (e)	8,454	0,697	-0,101	0,219

(a)- P. Pulay, Mol. Phys., 18 (1970) 473.

(b)- P. Pulay, G. Forgarasi, Frank Pang et J. E. Boggs, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2550.

(c)- H. B. Schlegel, S. Wolfe et F. Bernardi, J. Chem. Phys., 63 (1975) 3632.

(d)- B. Silvi, J. Chim. Phys., 76 (1979) 21.

Tableau II.2
Constantes de force du formaldéhyde ($\text{aJ} \cdot \text{A}^{-2}$).

Méthode	$F_{C=O}$	$F_{C=O/\text{s.C-H}}$	$F_{\text{s.C-H}}$	$F_{\text{s.bend}}$
CNDO/2	34,01	0,69	11,81	1,32
MINDO/3	16,99	0,71	6,11	0,96
MNDO	19,08	0,77	5,98	1,15
AM/1	18,11	0,74	5,36	1,10
Pulay (a)	13,90	0,68	4,99	0,65
Expt (b)	12,91	0,81	5,00	0,57

(a)- P. Pulay, Theoret. Chim. Acta 32 (1974) 253.

(b)- H. H. Blan et H. H. Nielsen, J. Mol. Phys., 1 (1957) 24.

Tableau II.3
Constantes de force de l'acétone ($\text{aJ}\cdot\text{A}^{-2}$).

METHODE	$F_{C=O}$	F_{C-C}	F_{C-H}	$F_{(C-C,C-C)}$
CNDO/2	30,63	15,84	11,87	0,69
MINDO/3	15,37	6,47	6,70	0,52
MNDO	18,38	6,37	6,06	0,45
AM/1	17,50	7,05	5,35	0,56
Exptl (a)	11,60-7,99	4,07-4,68	4,88	
Exptl (b)	8,80	4,84	4,89	

(a)- Plossee et J. H. Schachtschneider, J. Chem. Phys., (1966), 44, 97.

(b)- M. T. Forel et M. Fouassier, J. Chim. Phys., (1970), 67, 6, 1132.

Tableau II.4
Constantes de force de quelques liaisons ($\text{aJ}\cdot\text{A}^{-2}$).

	CNDO/2	MINDO/3	MNDO	AM/1	Exptl (a)
F_{C-H}					
CH_4	12,213	6,932	6,153	5,451	5,10
C_2H_2	12,873	7,813	7,342	6,430	6,37
C_2H_4	11,993	6,925	6,452	5,643	6,13
$C_2H_2O_2$	11,510	5,879	5,963	5,372	4,40
CH_3F	11,872	6,783	5,887	5,243	—
H_2CO	11,810	6,110	5,980	5,362	5,00
$(CH_3)CHO$	11,303	6,702	6,040	5,324	—
F_{C-C}					
C_2H_2	46,174	19,693	18,320	18,810	16,86
C_2H_4	25,162	12,746	11,938	12,788	9,40
CHOCHO	15,972	6,192	6,091	6,500	4,70
$(CH_3)CHO$	16,283	6,932	6,523	7,073	—
$(CH_3)_2CO$	15,843	6,467	6,356	7,054	—
$F_{C=O}$					
CO_2	32,253	16,854	20,090	18,689	16,03
CHOCHO	32,483	16,400	18,945	18,200	12,66
H_2CO	34,011	16,992	19,080	18,112	—
$(CH_3)CHO$	32,184	16,193	18,754	17,782	—
$(CH_3)_2CO$	30,629	15,367	18,380	17,501	—

(a)- Valeurs tirées de la Thèse d'Etat (M.F. Ruiz Lopez UNV. Nancy 1).

3.3.2 Fréquences de vibration

Les méthodes de calcul des fréquences de vibration dans l'hypothèse harmonique sont maintenant bien au point et de tels calculs ont été effectués pour un grand nombre de molécules polyatomiques en utilisant les méthodes CNDO/2⁽³⁶⁾, INDO⁽⁴⁸⁾, MINDO/3⁽³⁴⁾ et MNDO⁽³⁵⁾.

Nous présentons les résultats obtenus à l'aide de la méthode AM/1 pour un grand nombre de molécules, mais une comparaison est faite avec les résultats provenant d'autres calculs semi-empiriques ou *ab initio*. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau (II.5). Afin de faciliter la comparaison avec les données expérimentales correspondantes nous avons représenté dans les figures (II.A) et (II.B) les fréquences de vibration calculées par rapport aux fréquences observées expérimentalement.

Tableau II.5

Comparaison entre les fréquences de vibration moléculaires calculées et expérimentales.

Q_i	$\nu_{CNDO/2}$	$\nu_{MINDO/3}$	ν_{MNDO}	$\nu_{AM/1}$	ν_{exptl}
H_2O (a)					
$\nu_{st,s}$	5508	4023	4085	3585	3657
ν_{def}	1692	1578	1961	1886	1595
$\nu_{st,a}$	5497	4022	4050	3506	3756
H_2CO (b)					
$\nu_{(a_1)}; CH_2, st - s$	4668	3333	3302	3121	2766
$\nu_{(a_1)}; C = O, st$	2846	2006	2115	2053	1746
$\nu_{(a_1)}; CH_2, cis - s$	1612	1375	1491	1444	1501
$\nu_{(b_2)}; CH_2, st - a$	4601	3301	3256	3085	2843
$\nu_{(b_2)}; CH_2, ro$	1240	1046	1215	1165	1247
$\nu_{(b_1)}; CH_2, wag$	1246	1076	1210	1176	1164
CH_3CHO (c)					
$\nu_{C=O, st}$	2888	2008	2128	2060	1747
$(CH_3)_2CO$ (a)					
$\nu_{(a_1)}; CH_3, st - d$	4655	3481	3349	3157	3019
$\nu_{(a_1)}; CH_3, st - s$	4596	3463	3276	3067	2937
$\nu_{(a_1)}; C = O, st$	2822	1947	2119	2063	1731
$\nu_{(a_1)}; CH_3, def - d$	2282	1355	1489	1437	1435
$\nu_{(a_1)}; CH_3, def - s$	1621	1291	1428	1379	1364
$\nu_{(a_1)}; CH_3, ro$	1357	986	1110	1101	1066
$\nu_{(a_1)}; CC, st$	1085	941	974	1000	777
$\nu_{(a_1)}; CCC, ben$	361	357	404	391	385
$\nu_{(a_2)}; CH_3, st - d$	4646	3465	3272	3061	2963
$\nu_{(a_2)}; CH_3, def - d$	1646	1299	1436	1380	1426
$\nu_{(a_2)}; CH_3, ro$	919	791	983	940	877
$\nu_{(b_1)}; CH_3, st - d$	4655	3480	3348	3156	3019
$\nu_{(b_1)}; CH_3, st - s$	4596	3460	3274	3068	2937
$\nu_{(b_1)}; CH_3, def - d$	1759	1444	1484	1427	1410
$\nu_{(b_1)}; CH_3, def - s$	1632	1300	1426	1372	1364
$\nu_{(b_1)}; CC, st$	1529	1258	1360	1368	1216
$\nu_{(b_1)}; CH_3, ro$	1173	875	974	1011	891
$\nu_{(b_1)}; C = O, ben$	510	480	560	538	530
$\nu_{(b_2)}; CH_3, st - d$	4648	3468	3274	3063	2972
$\nu_{(b_2)}; CH_3, def - d$	1648	1304	1441	1384	1454
$\nu_{(b_2)}; CH_3, ro$	1143	972	1149	1131	1091
$\nu_{b_2}; C = O, ben$	533	485	547	509	484
$\nu_{b_2}; Tor$	26	66	77	84	109

(a) M.J.S. Dewar et G.P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1685.

(b) H.H. Blau et H.H. Nielsen, J. Mol. Spectry., 1 (1957) 24.

(c) N.S. Bayliss, A.R.H. Cole et L.H. Little, Aus. J. Chem., 8 (1955) 26.

Tableau II.5 (suite 1)

Comparaison entre les fréquences de vibration moléculaires calculées et expérimentales.

Q_i	$\nu_{CNDO/2}$	$\nu_{MINDO/3}$	ν_{MNDO}	$\nu_{AM/1}$	ν_{exptl}
CH_4 (a)					
$\nu_{(a_1)}; st, s$	4621	3505	3307	3103	2917
$\nu_{(e)}; def, d$	1704	1326	1442	1412	1534
$\nu_{(t_2)}; st, d$	4732	3551	3386	3215	3019
$\nu_{(t_2)}; def, d$	1595	1270	1436	1380	1306
C_2H_4 (b)					
$\nu_{(a_g)}; CH_2, st$	4654	3543	3429	3209	3026
$\nu_{(a_g)}; CC, st$	2575	1835	1783	1827	1623
$\nu_{(a_g)}; CH_2, cis - s$	1577	1296	1425	1388	1342
$\nu_{(a_u)}; CH_2, tw$	1266	886	871	875	1023
$\nu_{(b_{1g})}; CH_2, st - a$	4680	3537	3380	3152	3103
$\nu_{(b_{1g})}; CH_2, ro$	1249	1024	1182	1167	1236
$\nu_{(b_{1u})}; CH_2, wag$	1243	811	1112	1056	949
$\nu_{(b_{2g})}; CH_2, wag$	801	698	855	834	943
$\nu_{(b_{2u})}; CH_2, st - a$	4698	3556	3409	3185	3106
$\nu_{(b_{2u})}; CH_2, ro$	1231	979	1099	1068	826
$\nu_{(b_{3u})}; CH_2, st - s$	4638	3525	3432	3217	2989
$\nu_{(b-3u)}; CH_2, cis - s$	1607	1306	1466	1412	1444
C_2H_2 (c)					
$\nu_{(CH, st)}$	4943	3827	3702	3475	3374
$\nu_{(CC, st)}$	2995	2238	2161	2182	1974
$\nu_{(CH, st)}$	4844	3770	3658	3422	3287
$\nu_{(CH, ben)}$	1067	488	887	807	612
$\nu_{(CH, ben)}$	1150	885	960	930	729
C_2H_6 (a)					
$\nu_{(a_{1g})}$	4584	3459	3339	3148	2920
$\nu_{(a_{1g})}$	2122	1466	1499	1445	1400
$\nu_{(a_{1g})}$	1493	1197	1218	1248	995
$\nu_{(a_{2u})}$	4588	3455	3347	3164	2910
$\nu_{(a_{2u})}$	1596	1328	1479	1431	1379
$\nu_{(e_g)}$	4625	3451	3256	3048	2950
$\nu_{(e_g)}$	1654	1308	1444	1394	1469
$\nu_{(e_g)}$	1317	1056	1185	1183	1190
$\nu_{(e_u)}$	4640	3466	3276	3072	2985
$\nu_{(e_u)}$	1665	1314	1439	1395	1472
$\nu_{(e_u)}$	892	759	907	889	821

(a) M. J. S. Dewar et G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1685.

(b) I. Suzuki, J. Overend, Spectrochim. Acta, 25 (1969) 977.

(c) W.S. Gallaway et E.F. Barker, J. Chem. Phys., 7 (1939) 455.

Tableau II.5 (suite 2)

Comparaison entre les fréquences de vibration moléculaires calculées et expérimentales.

Q_i	$\nu_{CNDO/2}$	$\nu_{MINDO/3}$	ν_{MNDO}	$\nu_{AM/1}$	ν_{exptl}
HCN (a)					
$\nu_{st,CH}$	4907	3535	3662	3386	3311
$\nu_{st,CN}$	3194	2267	2377	2380	2097
ν_{ben}	1051	768	991	948	712
NH₃ (a)					
$\nu_{(a_1); st, s}$	5095	3553	3634	3537	3337
$\nu_{(a_1); st, a}$	1454	1115	1474	1149	950
$\nu_{(e); st, d}$	5129	3576	3572	3466	3444
$\nu_{(e); def, d}$	1728	1517	1848	1767	1627
HN₃ (b)					
$\nu_{a'}; N - Hst$	5000	3449	3474	3352	3497
$\nu_{a'}; N = Nst.$	3185	2462	2509	2534	2140
$\nu_{a'}; N = N - H$	2106	1463	1490	1506	1265
$\nu_{a'}; N = Nst., N = N - H$	1332	980	1435	1374	1151
$\nu_{a'}; N = N = Nben.$	473	461	412	482	527
$\nu_{a''}; N = Ntors.$	600	505	446	508	587
CH₃N₃ (c)					
$\nu_{A'}; a.sym.C - H, sym.C - H$	4629	3389	3312	3100	2962
$\nu_{A'}; sym.C - H, a.sym.C - H$	4551	3329	3243	3015	2893
$\nu_{A'}; N = N = Nst.$	3232	2460	2508	2507	2106
$\nu_{A'}; CH_3a.sym.def.$	1652	1603	1555	1538	1452
$\nu_{A'}; CH_3sym.def.$	1971	1393	1502	1447	1417
$\nu_{A'}; N = Nst., N - Cst.$	1590	1305	1423	1369	1272
$\nu_{A'}; CH_3rock, CH_3a.sym.def.$	1208	1051	1270	1241	1132
$\nu_{A'}; N - C, N = N, N = N - C$	636	985	1087	1052	910
$\nu_{A'}; N = N = N, N = N - C, N - C$	582	570	621	679	666
$\nu_{A'}; N = N - C, N = N = N$	216	212	248	266	245
$\nu_{A''}; a.sym.C - H$	4582	3315	3221	2995	2962
$\nu_{A''}; CH_3a.sym.def.$	1652	1291	1417	1360	1452
$\nu_{A''}; N = Ntorsion$	582	458	393	458	560
$\nu_{A''}; CH_3torsion$	106	111	135	142	126

(a) M.J. S. Dewar et G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1685.

(b) C.B. Moore et K. Rosengren, J. Chem. Phys., 44 (1966) 4108.

(c) W.T. Thompson et W. H. Fletcher, Spectrochim. Acta., 22 (1966) 1907.

L'analyse des résultats présentés dans les tableaux (II.5), permet de faire les remarques suivantes :

- Les fréquences d'élongation CNDO/2 sont largement surestimées, ce qui n'est pas étonnant compte tenu des valeurs élevées des constantes de force que cette méthode prévoit.

- Les fréquences d'élongation MINDO/3, MNDO et AM1 sont comparables entre elles mais la méthode AM/1 est celle qui présente le meilleur accord avec l'expérience.

- En ce qui concerne les fréquences de déformation angulaires, les résultats MNDO et AM/1 sont le plus satisfaisants.

- Si l'on fait une régression linéaire des fréquences théoriques en fonction des fréquences observées, on obtient les relations suivantes :

$$\nu_{CNDO/2} = 1,62\nu_{EXPT} - 386,63. \quad (3.13)$$

$$\nu_{MINDO/3} = 1,19\nu_{EXPT} - 206,12. \quad (3.14)$$

$$\nu_{MNDO} = 1,11\nu_{EXPT} - 11,39. \quad (3.15)$$

$$\nu_{AM/1} = 1,02\nu_{EXPT} + 58,67. \quad (3.16)$$

qui sont représentées sur les figures (II.A) et (II.B).

Figure (II.A)

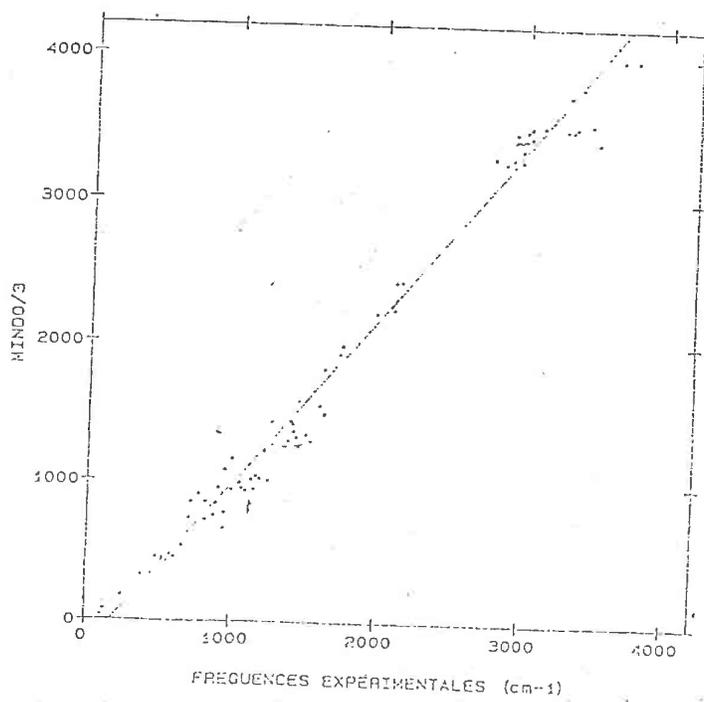
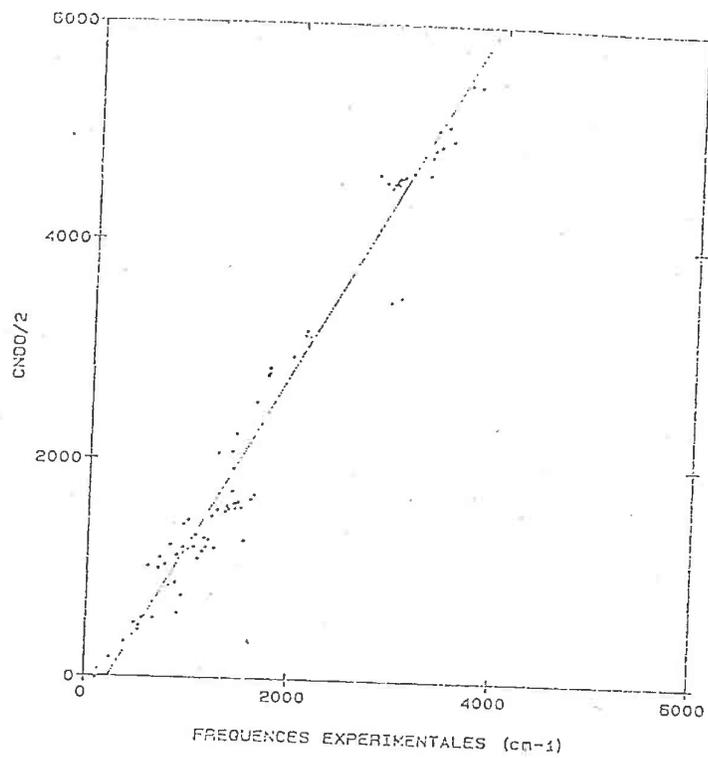


Figure (II.A)

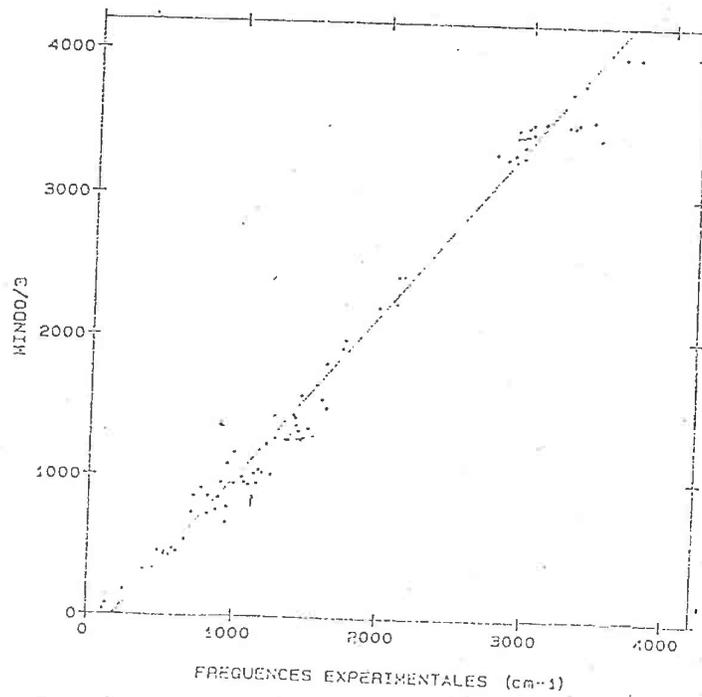
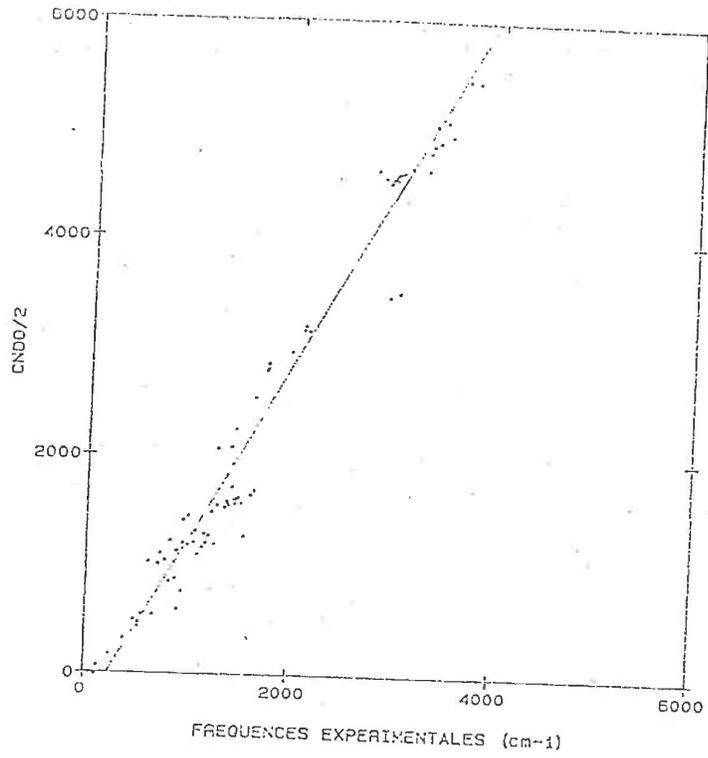
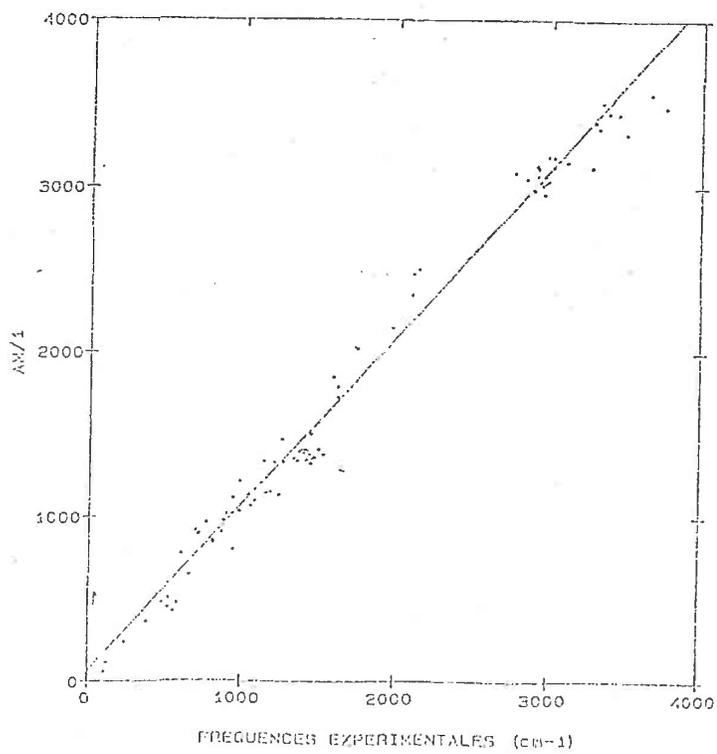
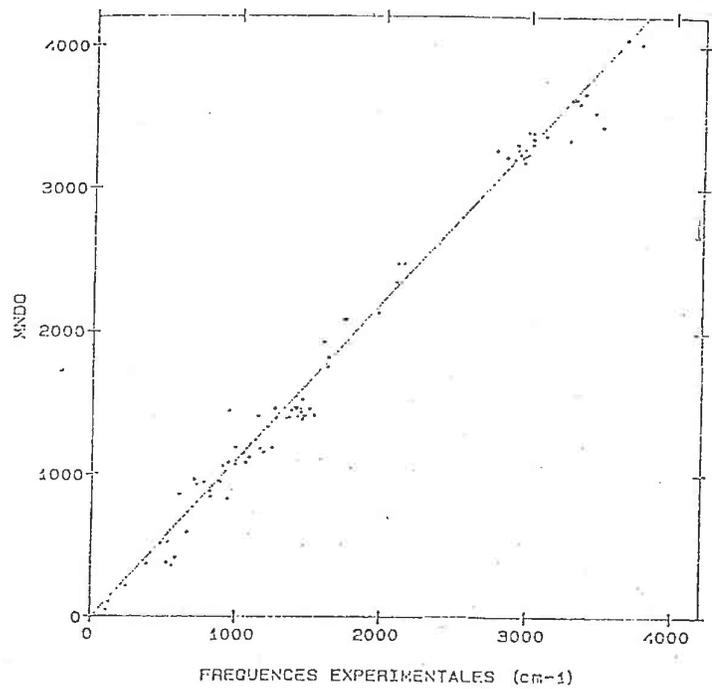


Figure (II.B)



La droite correspondante à la méthode AM/1 est celle pour laquelle la pente est la plus proche de l'unité, et dont la dispersion des valeurs est la plus faible.

La conclusion générale que l'on peut tirer de ces observations est que, compte tenu des erreurs inhérentes aux méthodes semi-empiriques, le calcul de fréquences de vibration par la méthode AM/1, pour laquelle aucune étude systématique n'avait été faite jusqu'à maintenant, est tout à fait satisfaisant. L'utilisation d'un facteur d'échelle sur les résultats théoriques qui minimise l'écart avec les données expérimentales peut être envisagé⁽⁴⁹⁾, et a été récemment utilisé dans l'analyse des spectres infrarouge d'une famille des composés dérivés de la 4-nitropyridine N oxyde⁽⁵⁰⁾.

3.4 ETUDE DES COMPLEXES $H_nX...H_nY$ (X, Y = N, O, F)

Nous allons appliquer les différentes méthodes semi-empiriques à l'étude d'une série de systèmes moléculaires neutres comprenant une liaison hydrogène. Ces systèmes sont des complexes moléculaires simples formés à partir des molécules HF , H_2O , NH_3 et HCN : $(HF)_2$, $(FH...O_2H)$, $(FH...NH_3)$, $(FH...NCH)$, $(HOH...FH)$, $(HOH...O_2H)$, $(HOH...NH_3)$, $(H_2NH...FH)$, $(H_2NH...OH_2)$, $(H_2NH...NH_3)$, $(HF...HCN)$ et $(HCN)_2$. Dans tous les cas les géométries ont été optimisées complètement. Les résultats seront discutés ensuite.

3.4.1 Chaleurs de formation

Le tableau (II.6) rassemble les résultats obtenus pour les chaleurs de formation à l'aide de plusieurs méthodes semi-empiriques ainsi que les données expérimentales disponibles. Quelques valeurs *ab initio* sont également incluses dans ce tableau. Les chaleurs de formation sont déterminées par différence entre l'énergie totale du complexe et la somme des énergies totales des molécules qui le composent.

A la vue des résultats il n'est pas aisé de tirer des lois ou des tendances générales car l'accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales est assez variable selon la méthode que l'on utilise et la nature des molécules qui forment le complexe. L'analyse est d'autant plus difficile que l'on ne dispose que d'un nombre limité de données expérimentales. Cependant, quelques observations peuvent être faites. Comme nous l'avons déjà indiqué dans l'introduction, les valeurs CNDO/2 sont toujours supérieures aux valeurs expérimentales alors que les résultats MNDO, au contraire, sous-estiment largement les énergies de formation. La méthode MNDO/H prédit des valeurs qui sont plus proches des valeurs CNDO/2 ou *ab initio* que des valeurs MNDO, et comparées aux données expérimentales montrent un accord raisonnable. Un cas particulier est le dimère $(HCN)_2$ pour lequel aucune de ces méthodes semi-empiriques ne donne des énergies satisfaisantes. En ce qui concerne la méthode AM/1, dont la paramétrisation est en principe proche de celle de MNDO/H, les valeurs obtenues

pour les dimères où le donneur est HF sont systématiquement trop faibles. Dans les autres cas, les résultats de cette méthode sont souvent du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec MNDO/H.

Si l'on considère le caractère acide du donneur et le caractère basique de l'accepteur, on peut s'attendre à ce que la chaleur de formation pour le couple $FH...NH_3$ soit la valeur la plus grande pour cette série de complexes et celle pour $H_2NH...FH$ la valeur la plus faible. On ne dispose pas des valeurs expérimentales correspondantes, mais les calculs *ab initio* présentés dans le tableau confirment cette hypothèse. Dans le cas des méthodes semi-empiriques CNDO/2 et MNDO/H, l'énergie de formation du dimère $FH...NH_3$ est en effet la plus importante et celle correspondante au dimère $H_2NH...FH$ est l'une de plus faibles. Dans le cas de la méthode AM/1, ces deux énergies sont du même ordre de grandeur et intermédiaires entre les valeurs obtenues pour le dimère $(H_2O)_2$ et pour le dimère $(HCN)_2$ qui sont respectivement la valeur la plus grande et la plus petite.

Tableau II.6
Chaleurs de formation des dimères
 $\Delta E_{HB} = E(Y...H - X) - (E_Y + E_{HX})$ (en Kcal/mole)

H-X	Y	AM1	MNDO	MNDO/H	CNDO/2	ab-initio	(a)	Expt (b)
HF	NH ₃	3,14	1,45	12,68	19,88	31,90	8,30	15,00
HF	H ₂ O	4,06	1,39	9,72	15,39	7,50	14,03	6.22(c)
HF	HCN	2,06	1,47	11,16	17,88	—	8,90	—
HF	HF	3,17	1,27	9,00	9,59	5,50	7,97	6.80
H ₂ O	HF	3,75	0,90	4,82	4,98	4,00	5,39	—
H ₂ O	H ₂ O	4,99	0,99	4,66	8,74	6,00	8,21	5,00
H ₂ O	NH ₃	2,91	0,93	5,83	11,33	5,90	7,93	—
NH ₃	HF	2,47	0,67	2,76	2,42	3,30	3,19	—
NH ₃	H ₂ O	2,97	0,93	2,39	4,60	4,10	3,58	—
NH ₃	NH ₃	2,34	0,67	3,75	5,83	3,80	3,44	4,40
HCN	HF	2,26	0,90	3,83	1,89	—	—	—
HCN	HCN	1,62	1,07	7,54	41,30	3,70	5,80	3,30

(a) Première colonne STO-3G (valeurs tirées de la référence (51)), la deuxième 4-31G (ref. (52)).

(b) Valeurs tirées de la référence (53).

(c) J. Emsley, Chem. Soc. Rev., 9 (1980) 91.

3.4.2 Géométries

Le tableau (II.7) rassemble les valeurs obtenues pour les distances entre les atomes $X...Y$ des complexes homo- et hétéromoléculaires $X - H...Y$:

Tableau II.7
Distances intermoléculaires $R_{X...Y}$ Å.

H-X	Y	AM1	MNDO	MNDO/H	CNDO/2	ab-initio (a)		Exptl(b)
HF	HF	2,92	3,92	2,55	2,45	2,57	2,88	2,79
HF	H ₂ O	2,94	3,95	2,54	2,42	2,63	2,72	2,68
HF	NH ₃	3,21	3,96	2,51	2,47	2,77	2,75	—
HF	HCN	3,45	3,98	2,53	2,49	2,84	2,88	2,80
H ₂ O	HF	2,67	3,88	2,61	2,59	2,68	3,08	—
H ₂ O	H ₂ O	2,62	3,91	2,62	2,54	2,73	3,00	2,98
H ₂ O	NH ₃	3,13	3,99	2,58	2,58	2,91	3,12	—
NH ₃	HF	2,87	3,98	2,75	2,73	2,81	3,45	—
NH ₃	H ₂ O	2,83	3,99	2,73	2,69	2,89	3,41	—
NH ₃	NH ₃	3,03	4,06	2,68	2,74	3,08	3,49	—
HCN	HF	3,30	4,26	2,79	2,86	—	—	2.80(c)
HCN	HCN	3,79	4,29	2,67	2,85	3,2	3,31	3,18

(a) Première colonne STO-3G (valeurs tirées de la référence (51)), deuxième HFAO (valeurs tirées de la référence (54)).

(b) Valeurs tirées de la référence (55).

(c) W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer et J.A. Pople, Ab-initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1986.

L'examen du tableau (II.7) montre que pour les distances $X...Y$, la méthode AM/1 prévoit en général des valeurs plus grandes que celles observées expérimentalement. En revanche, on constate que les méthodes CNDO/2 et MNDO/H ainsi que le calcul *ab initio* avec une base minimale STO-3G, prévoient dans tous les cas des distances intermoléculaires plus courtes que celles données par l'expérience. Comme cela a déjà été signalé⁽⁵⁶⁾, la méthode MNDO conduit à des distances trop longues, ce qui a pour conséquence de sousestimer les chaleurs de formation (cf. paragraphe précédent).

Si l'on s'intéresse maintenant à l'orientation relative des molécules dans le dimère, qui sont représentés dans la figure (II.3), les différences sont plus importantes et l'on peut faire les remarques suivantes :

- Les géométries les plus stables obtenues avec la méthode AM/1 dans les dimères où la molécule HF est donneur du proton, sont proches d'une forme linéaire, comme le prévoient les autres méthodes semi-empiriques et *ab initio* et conformément aux résultats expérimentaux disponibles.

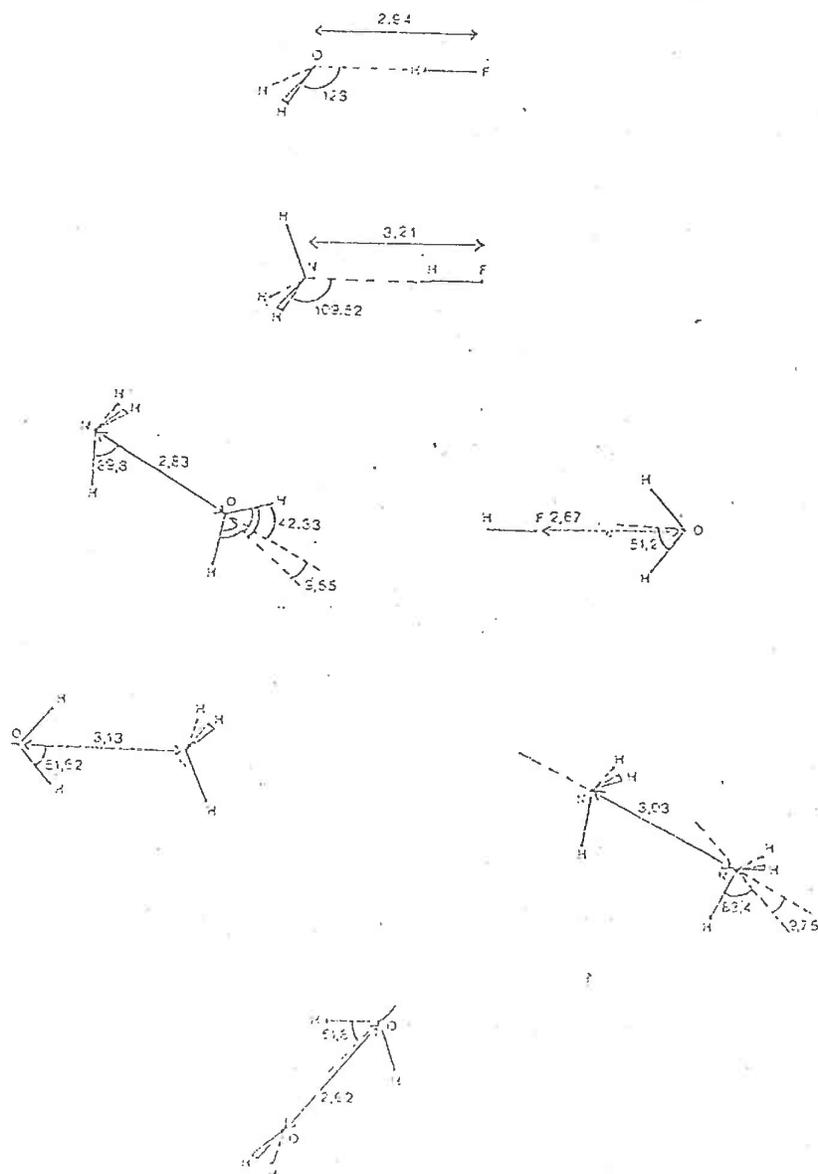
- Dans le cas où la molécule NH₃ est donneur du proton, on constate que AM/1 prévoit une forme en fourche dans les deux cas H₂O...HNH₂ et (NH₃)₂, alors que dans le cas du complexe HF...HNH₂ on obtient une forme cyclique. En revanche, dans les méthodes CNDO/2, MNDO/H et la plupart des calculs *ab initio*, la forme linéaire apparaît comme la plus stable.

- La méthode CNDO/2 prévoit la forme cyclique pour le dimère (HCN)₂, avec une énergie de stabilisation égale à 41,3 Kcal/mole, alors que les méthodes AM1, MNDO et les calculs

ab initio disponibles donnent des formes linéaires.

- On remarque que lorsque la molécule d'eau intervient comme donneur du proton, c'est à dire dans $(H_2O)_2$, $NH_3...HOH$ et $HF...HOH$, la méthode AM1 prédit une géométrie en fourche, alors que les autres méthodes conduisent à la forme linéaire. Le cas du dimère $(H_2O)_2$ sera discuté en détails ultérieurement compte tenu de son importance. Signalons également que la méthode MNDO, qui prévoit une distance intermoléculaire excessivement grande, conduit aussi à une forme fourche pour le dimère d'eau.

Figure II.3 : Structures des dimères (AM/1)



3.4.3 Constantes de force

Le tableau (II.8) rassemble les résultats des constantes de force intermoléculaires pour la série de systèmes étudiés. Ces constantes représentent la valeur de la dérivée seconde de l'énergie totale du complexe en fonction de la distance entre les atomes X et Y participant à la liaison hydrogène.

Tableau II.8
Constantes de force de la liaison hydrogène $K_{X...Y}$ (aJ/A^{-2}).

X-H	Y	AM1	MNDO	MNDO/H	CNDO/2	ab-initio (a)		Exptl(b)
<i>HF</i>	<i>HF</i>	0,11	0,02	1,04	1,21	0,25	0,26	0,19-0,14
<i>HF</i>	<i>H₂O</i>	0,20	0,02	1,05	1,77	0,42	0,19	
<i>HF</i>	<i>NH₃</i>	0,05	0,02	1,44	2,03			
<i>HF</i>	<i>HCN</i>	0,06	0,02	1,18	1,82	0,22		0,20
<i>H₂O</i>	<i>HF</i>	0,15	0,01	0,67	0,51		0,08	
<i>H₂O</i>	<i>H₂O</i>	0,27	0,01	1,08	1,03		0,18	
<i>H₂O</i>	<i>NH₃</i>	0,12	0,01	0,81	1,18	0,28		
<i>NH₃</i>	<i>HF</i>	0,21	0,01	0,41	0,32			
<i>NH₃</i>	<i>H₂O</i>	0,22	0,01	0,39	0,55			
<i>NH₃</i>	<i>NH₃</i>	0,18	0,01	0,58	0,61	0,20		
<i>HCN</i>	<i>HF</i>	0,07	0,01	0,43	0,18			
<i>HCN</i>	<i>HCN</i>	0,05	0,01	0,88	0,37			0,11-0,08

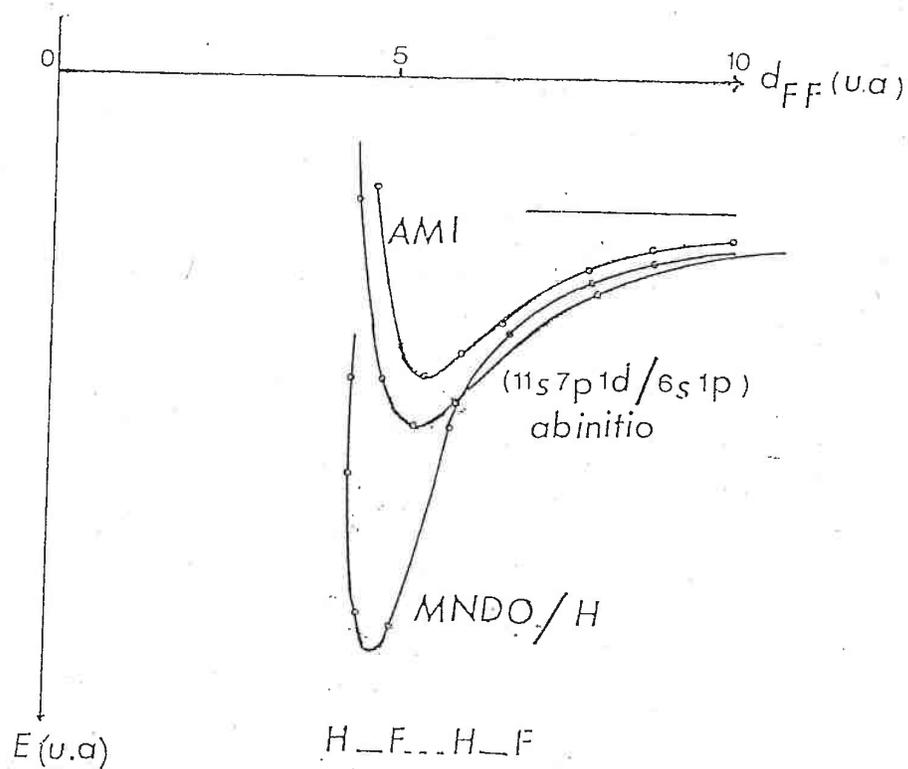
(a) Première colonne STO.3G (présent travail à l'aide d'un calcul numérique), deuxième: double Z(P. Kollman, J. Chem. Phys., 52 (1970) 5090).

(b) Valeurs tirées de la référence (L.A. Curtiss et J.A. Pople. J. Mol. Spectr., 66 (1979) 109).

On remarque que les valeurs de la constante de force $K_{X...Y}$ dans les l'hypothèses CNDO/2 et MNDO/H sont toujours exagérées si on les compare avec celles obtenues par des calculs *ab initio* et aux quelques valeurs expérimentales disponibles. La méthode MNDO comme l'on pouvait s'y attendre conduit à des valeurs très faibles, alors que la méthode AM/1 conduit à des valeurs intermédiaires entre les résultats des méthodes MNDO/H ou CNDO/2 et ceux de MNDO. Il est difficile de tirer de conclusion générale compte tenu du nombre limité de valeurs expérimentales disponibles mais en ce qui concerne les résultats AM/1, on peut constater que les constantes de force prédites pour les dimères où interviennent une ou plus molécules HCN sont très faibles. Dans les autres cas les résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats correspondants *ab initio* en base STO-3G et peuvent être considérés comme satisfaisants surtout si l'on se rappelle que les géométries d'équilibre ne sont pas en général les mêmes.

On peut analyser ces résultats en étudiant comment varie l'énergie totale du complexe, en fonction de la distance intermoléculaire. L'étude est faite dans le cas du dimère $(HF)_2$ avec les méthodes MNDO/H et AM/1 est en utilisant comme référence l'étude *ab initio* de GEERD et ses collaborateurs⁽³³⁾ en base étendue (11s7p1d/6s1p).

Figure II.4 : Energie calculée en fonction de la distance F...F



La figure (II.4) représente les courbes obtenues à l'aide de ces méthodes dans le cas d'une liaison $FH...FH$ linéaire. Le zéro des énergies dans cette figure correspond à la somme des énergies totales des molécules isolées. La profondeur du puit représente alors la chaleur de formation et l'on constate que, par rapport au calcul *ab initio*, la méthode MNDO/H surestime cette grandeur. L'allure de la courbe près du minimum et la largeur de celle-ci, sont un indice de la force de la liaison hydrogène dans ce système. On peut remarquer que la méthode AM/1 se rapproche plus des résultats *ab initio* que les autres méthodes semi-empiriques considérées et que par conséquent, comme nous l'avons déjà signalé, la constante de force prédite pour la liaison hydrogène est raisonnable.

3.4.4 Transfert de charge

Nous présentons dans le tableau (II.9) les transferts de charge calculés pour les complexes étudiés. Ces valeurs sont obtenues par une analyse des charges nettes sur les atomes et représentent l'excès de charge négative sur la molécule donneur de proton ou, ce qui revient au même, de charge positive sur la molécule jouant le rôle d'accepteur de proton.

L'examen des résultats présentés dans le tableau (3.4), montre que le transfert de charge est négligeable dans le cas des méthodes AM/1 et MNDO, tandis que les méthodes CNDO/2 et MNDO/H donnent des résultats comparables aux calculs *ab initio*.

L'explication des faibles valeurs de transfert de charge que l'on obtient avec les méthodes MNDO et AM/1, n'est pas simple mais semble être liée au fait qu'elles prévoient des géométries d'équilibre en fourche qui sont les plus stables du point de vue électrostatique. Ce point va être étudié en détail dans le cas particulier du dimère d'eau.

Tableau II.9
Transfert de charge.

H-X	Y	AM1	MNDO	MNDO/H	CNDO/2	HFAO (a)
HF	HF	0,004	0,0001	0,029	0,041	0,030
HF	H_2O	0,002	0,0001	0,037	0,062	0,036
HF	NH_3	0,003	0,0002	0,070	0,094	0,057
HF	HCN	0,001	0,0001	0,041	0,077	—
H_2O	HF	0,004	0,0001	0,017	0,017	0,028
H_2O	H_2O	0,003	0,0001	0,021	0,036	0,028
H_2O	NH_3	0,002	0,0001	0,043	0,057	0,037
NH_3	HF	0,001	0,0001	0,014	0,008	0,023
NH_3	H_2O	0,000	0,0001	0,015	0,018	0,022
NH_3	NH_3	0,001	0,0001	0,038	0,031	0,025
HCN	HF	0,002	0,0001	0,014	0,004	—
HCN	HCN	0,001	0,0001	0,035	0,016	0,028

(a) HFAO (limite Hartree-Fock: Valeurs tirées de la référence(54).

3.5 ETUDE DU DIMERE (H_2O)₂

Le dimère d'eau est sans doute le plus important système formé par liaison hydrogène. Van Thiel et ses collaborateurs⁽⁵⁷⁾ ont été les premiers à effectuer des études spectroscopiques du dimère d'eau en matrice d'azote. En se basant sur les fréquences observées, ils ont proposé la forme cyclique comme structure la plus stable pour le dimère. Des travaux ultérieurs plus précis de Tursi et Nixon⁽⁵⁸⁾ ont plutôt opté pour une structure linéaire, qui a été confirmée ensuite par des travaux en matrice d'argon⁽⁵⁹⁾ et deuterium⁽⁶⁰⁾ et par d'autres techniques utilisant la spectroscopie de masse⁽⁶¹⁾. La géométrie d'équilibre a été quantitativement déterminée par Dyke^(62,63) à partir de la spectroscopie micro-onde.

De nombreux travaux théoriques ont été consacrés à ce dimère notamment pour la détermination de sa géométrie d'équilibre et de l'énergie de stabilisation. En effet, des calculs *ab initio*^(64,72) utilisant des bases allant des bases minimales jusqu'aux bases plus étendues de Popkie et ses collaborateurs⁽⁷³⁾, ont unanimement prévu la forme linéaire comme la structure la plus stable pour le dimère d'eau. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Matsuoka et ses collaborateurs⁽⁷⁴⁾ qui incluent des calculs d'interaction de configurations. Ils ont montré l'existence de trois minima locaux dans la surface d'énergie potentielle donnant la structure linéaire, cyclique et en fourche, avec des énergies 5,62, 4,90 et 4,21 (Kcal/mole) respectivement.

Le dimère d'eau a été particulièrement étudié par les méthodes semi-empiriques. Thiel⁽⁷⁵⁾ utilisant CNDO/2 a obtenu une géométrie qui correspond à la symétrie C_{2h} avec une liaison partielle $O...O$ et une énergie de 14 Kcal/mol. Cette structure est en désaccord avec l'expérience et l'on peut considérer ce résultat comme un artefact de la méthode de calcul. On montre, en effet, que pour la symétrie C , il y a un autre minimum local avec une distance $O...O$ de 2,98 Å. Zielenski^(37b) ainsi que Klopman⁽³⁷⁾, ont mis en évidence l'incapacité de la méthode MINDO/3 à représenter la liaison hydrogène; ils trouvent pour le dimère d'eau une symétrie C , avec une distance O-O de 5,43 Å et par conséquent une interaction pratiquement négligeable.

La méthode MNDO donne une géométrie en fourche avec une distance $O...O$ égale à 4,01 Å et une énergie de stabilisation de liaison hydrogène de 1,00 Kcal/mol. Dans les paragraphes précédents nous avons montré que la méthode AM/1 prévoit aussi la structure en fourche (figure (II.3)) avec une distance de 2,62 Å et une énergie de 4,99 Kcal/mol. Ceci peut se comprendre si l'on se souvient que la paramétrisation de cette méthode est analogue à celle de MNDO et que seule la fonction de répulsion coeur-coeur a été modifiée dans le but de diminuer l'énergie de répulsion intermoléculaire. Elle conduit ainsi à une énergie de stabilisation et une distance $O...O$ raisonnables mais la structure est qualitativement la même que celle obtenue à l'aide de MNDO. Le problème ne se pose pas dans le cas de la méthode MNDO/H, qui conduit à une forme linéaire, compte tenu du fait que cette méthode traite de manière différente les atomes impliqués dans la liaison hydrogène.

Comme nous l'avons signalé dans notre étude sur le transfert de charge, cette géométrie

correspond au minimum électrostatique. Le tableau (II.10) rassemble la distribution de charges nettes calculées pour le dimère ainsi que pour la molécule isolée. Ces valeurs montrent que dans le cas des méthodes MNDO et AM/1 non seulement le transfert de charge entre molécules est négligeable mais aussi la polarisation intramoléculaire est relativement faible. Ces observations nous permettent alors de penser que la mauvaise description de la liaison hydrogène dans les méthodes MINDO/3 et MNDO n'est pas seulement due au terme de répulsion coeur-coeur, mais que le traitement de l'énergie d'interaction électronique à des grandes distances est également à mettre en cause. Les intégrales de résonance β_X jouent un rôle prépondérant dans ces interactions et nous avons envisagé de faire une étude de l'influence que la valeur de ces paramètres peut avoir sur la formation de la liaison hydrogène. Signalons que les méthodes CNDO/2H et MINDO/3H étaient aussi basées sur une modification des intégrales de résonance.

Dans une première étude, on a pris en compte uniquement la valeur de β_O . Nous avons modifié progressivement ce paramètre en optimisant complètement la géométrie pour chaque valeur. Pour $\beta_O = 27,3$ (ev), ce qui représente une faible variation de $0,1^\circ$ par rapport à la valeur originale (27,229 ev), le calcul conduit à la forme presque linéaire. La distance $O...O$ devient 2,86 Å avec un angle d'approche Θ de 62° , qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux⁽⁵⁷⁾. Le transfert de charge devient aussi acceptable avec une valeur de 0,015 qui est comparable à celle obtenue par les calculs *ab initio*.

Nous avons ensuite changé la valeur de β_H en conservant la valeur originale de β_O . Nos résultats montrent que la liaison hydrogène est beaucoup moins sensible à ce paramètre et en particulier, pour des modifications raisonnables, la forme fourche correspond toujours au minimum d'énergie.

Bien que cette étude ne nous permette pas de conclure sur les valeurs des intégrales de résonance β à utiliser, elle montre que ces paramètres jouent un rôle important et qu'ils sont à considérer si la paramétrisation de la méthode AM/1 veut être améliorée notamment pour l'étude de la liaison hydrogène.

Tableau II.10

Charges nettes et transfert de charge pour le dimère $H_1H_2O_3...H_4O_5H_6$.

Méthode	H_1, H_2	O_3	H_4	O_5	H_6	$ \Delta Q $	$Q_{O,isol}$
CNDO/2	+0,151	-0,265	+0,175	-0,313	+0,108	0,036	-0,266
MNDO/H	+0,178	-0,336	+0,194	-0,365	+0,150	0,021	-0,326
MNDO	+0,167	-0,334	+0,166	-0,332	+0,166	0,001	-0,326
AM1	+0,205	-0,407	+0,199	-0,402	+0,199	0,004	-0,383
STO-3G (a)	+0,018	-0,007	+0,034	-0,040	+0,024	0,029	-0,330

(a) Valeurs tirées de la référence (47).

3.6 ETUDE DE LA SERIE FORMALDEHYDE, ACETALDEHYDE ET ACETONE LIEES A UNE MOLECULE D'EAU

3.6.1 Géométries d'équilibre

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les complexes formés par le formaldéhyde, l'acétaldéhyde ou l'acétone avec une molécule d'eau et nous examinerons l'influence des liaisons hydrogène sur certaines propriétés moléculaires.

Le tableau (II.11) donne les valeurs obtenues pour quelques paramètres géométriques après optimisation complète de la structure du complexe. On constate que, avec les trois méthodes utilisées ici (CNDO/2, MNDO/H et AM/1), la variation de la distance R_{CO} de la série étudiée en passant de la molécule isolée au complexe est à peu près la même dans les trois cas. Cette faible variation est de l'ordre de 2 ou 3 millièmes d'Angstrom seulement. Elle est cependant la seule modification significative de l'ensemble des paramètres géométriques des composés carbonylés par effet de la liaison hydrogène. Comme l'on pouvait s'y attendre, l'influence de la liaison hydrogène est bien plus importante sur la valeur de la longueur de la liaison OH de la molécule d'eau donneur de proton. Sa valeur varie de 0,940 Å dans la molécule isolée à 0,962 Å dans les systèmes liés $(R_1R_2)CO...H-OH$, dans le cas de la méthode AM/1.

Tableau II.11
Géométries d'équilibre des complexes $(R_1R_2)CO...H - OH$.

	CNDO/2	MNDO/H	AM/1
H_2O	1,029	0,943	0,961
R_{OH} (a)	1,029	0,943	0,961
H_2CO			
R_{CO} (a)	1,247	1,216	1,227
R_{CO} (b)	1,249	1,219	1,229
R_{OH} (b)	1,042	0,957	0,962
Type de structure	linéaire	linéaire	fourche
CH_3CHO			
R_{CO} (a)	1,261	1,221	1,231
R_{CO} (b)	1,263	1,224	1,233
R_{OH} (b)	1,045	0,957	0,962
Type de structure	linéaire	linéaire	fourche
$(CH_3)_2CO$			
R_{CO} (a)	1,274	1,227	1,235
R_{CO} (b)	1,276	1,229	1,237
R_{OH} (b)	1,048	0,957	0,962
Type de structure	linéaire	linéaire	fourche

(a) Molécule isolée.

(b) Complexe.

En ce qui concerne l'orientation relative des molécules dans les complexes, on constate que la méthode AM/1 prévoit une géométrie d'équilibre en fourche pour les trois systèmes étudiés, alors que les méthodes CNDO/2 et MNDO/H conduisent à une géométrie presque linéaire, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales et les résultats de quelques calculs *ab initio*. En effet, les travaux de spectroscopie infrarouge de Couzi et Huong⁽⁷⁶⁾ sur les interactions $(R_1R_2)CO...H - OH$, admettent l'existence compétitive de structures de type n (structure 3) et de type II (voir figure (II.5)) mais pas la structure en fourche (structures 5 et 6) prévue par la méthode AM/1. Du point de vue théorique, Morokuma⁽⁷⁷⁾, dans une étude sur l'interaction entre la molécule d'eau et le formaldéhyde et en utilisant des calculs *ab initio* avec une base minimale, a trouvé que le minimum d'énergie correspond à un angle $C = O...H$ voisin de 116° , avec une énergie de stabilisation de 3,5 Kcal/mol. Del Bene⁽⁷⁸⁾, dans une étude récente a abouti à la même structure que Morokuma⁽⁷⁷⁾.

Pour compléter ces résultats nous avons rassemblé dans le tableau (II.12) les valeurs obtenues pour les distances de la liaison hydrogène, les chaleurs de formation et le transfert de charge comme nous l'avions fait pour les dimères étudiés plus haut. Les mêmes remarques

peuvent être faites ici.

Figure II.5 : Structure des Complexes $(R_1R_2)CO...H_1H_2O$

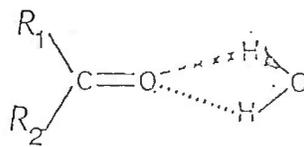
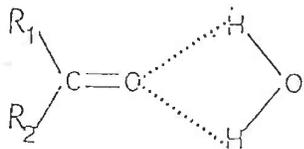
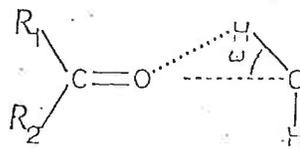
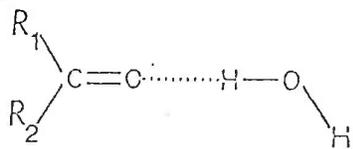
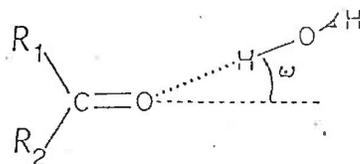
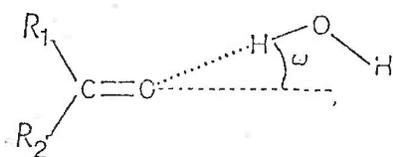


Tableau II.12
Longueur Å, énergie de formation (Kcal/mole) et
transfert de charge pour les systèmes $(R_1R_2)CO...H_1H_2O$.

	CNDO/2			MNDO/H			AM/1		
	$R_{O...H}$	ΔH	$ \Delta Q $	$R_{O...H}$	ΔH	$ \Delta Q $	$R_{O...H}$	ΔH	$ \Delta Q $
H_2CO (a)	1,523	5,183	0,031	1,668	4,580	0,018	2,228	3,976	0,002
CH_3CHO (a)	1,500	9,682	0,048	1,672	4,632	0,017	2,201	4,197	0,003
$(CH_3)_2CO$ (a)	1,473	10,851	0,055	1,669	4,701	0,018	2,200	4,413	0,003

(a) molécule liée à H_2O .

3.6.2 Champs de force

Les tableaux (II.13) et (II.14) rassemblent les valeurs obtenues pour les constantes de force. On constate que les méthodes MNDO/H et AM/1 prévoient une diminution de la constante de force K_{CO} en passant de la molécule isolée à celle liée à une molécule d'eau, avec des valeurs proches de $0,1 \text{ aJ}/\text{Å}^2$. Les constantes de force K_{C-H} et K_{C-C} présentent une variation faible mais légèrement croissante.

Tableau II.13
Constantes de force ($\text{aj}/\text{Å}^2$) $(R_1R_2)CO...H_1H_2O$.

MNDO/H	K_{CO}	K_{CH}	K_{CC}	K_{OH_1}	K_{OH_2}	$K_{O...H}$
H_2CO	19,080	5,982				
$H_2CO...H - OH$	18,941	6,010		8,820	9,293	0,551
CH_3CHO	18,753	6,043	6,523			
$CH_3CHO...H - OH$	18,612	6,043	6,530	8,834	9,291	0,530
$(CH_3)_2CO$	18,381		6,362			
$(CH_3)_2CO...H - OH$	18,253		6,370	8,821	9,291	0,542

Tableau II.14
Constantes de forces ($\text{aj}/\text{Å}^2$) $(R_1R_2)CO...H_1H_2O$.

AM/1	K_{CO}	K_{CH}	K_{CC}	K_{OH_1}	K_{OH_2}	$K_{O...H}$
H_2CO	18,105	5,360				
$H_2CO...H - OH$	18,036	5,368		7,012	7,072	0,164
CH_3CHO	17,782	5,338	7,070			
$CH_3CHO...H - OH$	17,682	5,347	7,093	7,005	7,065	0,185
$(CH_3)_2CO$	17,500		7,048			
$(CH_3)_2CO...H - OH$	17,387		7,061	7,004	7,064	0,185

Dans le cas de la méthode MNDO/H, la constante de force K_{OH_1} , où H_1 est l'atome impliqué dans la liaison hydrogène, diminue considérablement, par rapport à la constante dans la molécule d'eau isolée qui est égale à $9,257 \text{ aj}/\text{Å}^2$, alors que l'autre constante de force K_{OH_2} reste pratiquement inchangée. La constante de force de la liaison hydrogène $K_{O...H}$ a une valeur très faible qui varie peu pour les trois complexes étudiés.

L'étude avec la méthode AM/1, montre une variation peu importante des constantes de force K_{OH_1} et K_{OH_2} par rapport à la molécule isolée où $K_{OH} = 7,030 \text{ aj}/\text{Å}^2$. Les constantes sont modifiées dans la même proportion car la géométrie d'équilibre en fourche prédite par la méthode AM/1 donne des distances $R_{O...H_1}$ et $R_{O...H_2}$ tout à fait identiques (voir tableau II.14). Les constantes de force $K_{O...H}$ sont sensiblement plus faibles que dans MNDO/H.

3.6.3 Fréquences de vibration

La fréquence de la vibration $\nu_{C=O}$ est relativement sensible aux perturbations provoquées par l'association du groupement carbonyle avec des molécules d'eau. Nous donnons dans le tableau (II.15) les valeurs correspondant aux fréquences de vibration du groupement $C=O$ pour la série étudiée, pour la molécule isolée et pour la molécule associée à H_2O . Dans tous les cas, la fréquence de vibration du groupement $C=O$ est plus petite dans les complexes, ce qui est en bon accord avec la variation observée expérimentalement quand on passe de la phase gazeuse en solution alcoolique. Ainsi, par exemple, la fréquence $\nu_{C=O}$ de l'acétone dans une solution d'éthanol présente une variation de 29 cm^{-1} par rapport à sa valeur en phase gazeuse. Un travail précédent⁽⁷⁸⁾ a montré que les effets électrostatiques du solvant peuvent jouer un rôle plus important que celui provenant des liaisons spécifiques bien que le sens de la variation de $\nu_{C=O}$ soit en général le même. La comparaison des calculs théoriques avec les données expérimentales nécessiterait donc une étude détaillée de ces interactions que nous ne ferons pas ici. Signalons cependant que la méthode CNDO/2 prédit des glissements (voir tableau (II.16)) qui sont probablement trop importants, conséquence sans doute du fait que cette méthode conduit à des valeurs de constantes de force excessivement grandes.

Tableau II.15

Fréquences de vibration ν_{CO} (valeurs en cm^{-1}).

	CNDO/2	MNDO/H	AM/1	Expt
H_2CO	2846	2115	2053	1746(1)
$H_2CO...H - OH$	2840	2106	2050	
CH_3CHO	2888	2128	2060	1746,5(2)
$CH_3CHO...H - OH$	2863	2122	2055	
$(CH_3)_2CO$	2822	2822	2063	1731(1)
$(CH_3)_2CO...H - OH$	2786	2786	2058	

- (1) M. J. S. Dewar et G. P. Ford, J. Amer. Chem. Soc., 99, (1977), 1685.
 (2) N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little, Aust. J. Chem., 8, (1955), 26.

Tableau II.16
Déplacement de fréquences de vibration ν_{CO} .

Molécule	CNDO/2		MNDO/H		AM/1		Expt (a)
	$\Delta\nu_{CO}$	$\nu_{O...H}$	$\Delta\nu_{CO}$	$\nu_{O...H}$	$\Delta\nu_{CO}$	$\nu_{O...H}$	
H_2CO	+ 6	157	+9	292	+8	162	+ 9
CH_3CHO	+25	175	+6	306	+5	170	+11
$(CH_3)_2CO$	+37	241	+6	310	+5	153	+16

Les valeurs expérimentales ont été tirées de:

-Pour H_2CO , J. Lscombe, Thèse, Bordeaux (1960).

-Pour CH_3CHO , N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little, Aust. J. Chem., 8, (1955), 26.

3.6.4 Discussion des résultats

Les résultats présentés pour les complexes formés par association d'une molécule de formaldéhyde, acétaldéhyde ou acétone avec une molécule d'eau confirment les observations faites dans le paragraphe précédent dans l'étude des dimères formés à partir de petites molécules.

On constate en effet que la méthode AM/1 conduit à des résultats qualitativement comparables à ceux provenant d'autres calculs du type CNDO/2 ou MNDO/H. Ainsi, par exemple, l'influence de la liaison hydrogène sur les distances de liaison $C = O$, $O - H$ ou sur les constantes de forces correspondantes est correctement prédite par la méthode AM/1. En revanche, nous avons montré que cette méthode conduit, ici aussi, à une structure en fourche du complexe et de distances $O...H$ qui sont sans doute surestimées. Comme nous l'avons déjà signalé, cela est probablement dû à une mauvaise paramétrisation des intégrales de résonance de l'atome d'oxygène de sorte que l'interaction intermoléculaire prédominante est à caractère fortement et presque exclusivement électrostatique.

3.7 CONCLUSION

Dans cette partie de notre travail nous avons étudié plusieurs systèmes comportant des liaisons hydrogène à l'aide des méthodes semi-empiriques, notamment MNDO/H et AM/1. L'objectif principal a été de rassembler un nombre suffisant de résultats qui facilite le choix de la méthode à utiliser dans le cadre d'un problème spécifique dans lequel d'éventuelles liaisons hydrogène pourraient intervenir.

Pour ce faire, plusieurs types de grandeurs ont été calculés comprenant en outre la géométrie d'équilibre des complexes, l'énergie de formation ainsi que les champs de force intra et intermoléculaires.

La méthode MNDO/H a déjà été utilisée souvent dans la littérature et sa critique n'est plus à faire ici. Nous rappellerons simplement qu'elle conduit en général à des chaleurs de

formation et des structures d'équilibre correctes. Son principal défaut provient du fait qu'elle traite différemment un couple d'atomes selon que celui-ci est ou non impliqué dans une liaison hydrogène. Cette méthode est donc à déconseiller dans l'étude de chemins réactionnels. Nos résultats ont aussi montré que cette méthode conduit en général à des valeurs trop élevées des constantes de force intermoléculaires.

La partie plus originale de notre travail concerne l'étude faite avec la méthode AM1. Dans un premier temps, nous avons abordé le calcul des constantes de force et des fréquences de vibration pour des molécules isolées. Nous avons alors observé que cette méthode est comparable aux méthodes MNDO et MINDO/3. En ce qui concerne l'étude de la liaison hydrogène proprement dite, nos résultats mettent en évidence une surestimation des distances interatomiques et donc une sous-estimation des chaleurs de formation dans le cas d'interactions entre molécules. En revanche, les valeurs des champs de force intermoléculaires semblent être en bon accord avec celles obtenues par des calculs *ab initio* et avec quelques données expérimentales. Le transfert de charge prédit par la méthode AM1 est pratiquement négligeable et, en outre, les géométries de type fourche, quand elles sont possibles, sont préférées aux géométries de type linéaire ou cyclique.

Ces remarques nous incitent à penser que la forme de la fonction de répulsion cœur-cœur utilisée dans MNDO, seul paramètre modifié sensiblement dans les méthodes MNDO/H et AM1, n'est pas la seule cause des difficultés rencontrées dans le traitement de la liaison hydrogène. En effet, nous avons pu montrer que de petites variations des intégrales de résonance β , notamment pour l'atome d'oxygène, permettent d'améliorer considérablement la qualité des résultats obtenus pour décrire le dimère de l'eau. Ceci ouvre une voie de recherche pour une future paramétrisation de la méthode AM1 qui serait mieux adaptée à l'étude de la liaison hydrogène et qui, en tout état de cause, devrait se faire en incluant dans le système de référence des complexes pour lesquels on dispose de données expérimentales ou des résultats de calculs *ab initio* poussés.

3.8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 D. K. Hindermann et C. D. Cornwell, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968), 2017.
- 2 W. H. Jeu, *J. Phys. Chem.*, 74 (1977), 822.
- 3 R. West, D. L. Powell, M. K. T. Lee et L. S. Watley, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), 3227.
- 4 N. Fuson, P. Pineau et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 55, 6 (1958), 454.
- 5 A. C. Legon, D. J. Millen et O. Schrems, *J. Chem. Soc.*, 75 (1968), 592.
- 6 L. J. Bellamy et R. J. Pace, *Spect. Acta*, 25A (1968), 319.
- 7 C. Laureys et T. Z. Huyskens, *J. Mol. Struct.*, 158 (1977), 301.
- 8 J. A. Happe, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961), 72.
- 9 J. L. Green, A. R. Lacey et M. G. Sceats, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3958.
- 10 (a) G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, Calif., 1960.
(b) M. D. Joesten et L. J. Schaad, *Hydrogen Bond*, M. Dekker, New York, N. Y., 1974.
- 11 J. M. Leclercq, M. Allevena et Y. Bouteiller, *J. Chem. Phys.*, 87 (1983) 4606.
- 12 A. G. Yeo et T. A. Ford, *S. Afr. Tydskr. Chem.*, 39 (1986) 243.
- 13 J. Sadlej et L. Lapinski, *J. Mol. Struct.*, 150 (1987) 223.
- 14 H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 27 (1954) 445.
- 15 J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1 (1933) 515.
- 16 G. Briegleb, *Z. Physik. Chem.*, B 51 (1941), 9.
- 17 G. Briegleb, *Z. Electrochem.*, 50 (1944), 35.
- 18 J. Lennard-Jones et J.A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951), 155.
- 19 C. A. Coulson et U. Danielsson, *Arkiv. fysik*, 239 (1954), 245.
- 20 P. G. Puranik et V. Kumar, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 58 (1963), 327.
- 21 S. Bratoz, *Symp. Forces intermoléculaires*, Bordeaux, 1965 (1966).
- 22 R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 811.
- 23 S. Bratoz et G. Bessis, *J. Chim. Phys.* (1961) 769.
- 24 S. Bratoz et G. Bessis, *Compte rendu* 249 (1959) 1881.
- 25 G. Bessis, *Thèse Paris* 1961.
- 26 E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1864.
- 27 E. Clementi et A. D. Mclean, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 74.
- 28 H. Hamano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30 (1957) 741.
- 29 R. Rein et F. E. Harris, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3393.
- 30 L. Paoloni, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1045.
- 31 J. E. Del Bene et F. Marchese, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 926.
- 32 J. E. Del Bene et J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 4 (1969) 426.
- 33 G. H. F. Dierksen et W. P. Kraemer, *Chem. Phys. Lett.*, 6 (1970) 419.
- 34 R. C. Bingham, M. J. S. Dewar et D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1285.
- 35 M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.

- 36 J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* Mc Graw Hill, New-York, 1970.
- 37 G. Klopman, P. Andreozzi, A. J. Hopffinger, O. Kibuchi et M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6268.
- 38 J. Koller, V. Hard, M. Hodoscek et D. Hadzi, *J. Mol. Struct.*, 122 (1985) 3 43.
- 39 S. N. Mohammad et A. J. Hopffinger, *Inter. J. Quant. Chem.*, XXII. (1982) 1 189.
- 40 Y. K. Burstein et A. N. Isaev, *Theor. Chim. Acta.*, 64 (1984) 397.
- 41 Y. K. Burstein et A. N. Isaev, *Zh. Strukt. Khim.*, 27 (1986) 3.
- 42 S.H.S. Sulk, T.S. Chen, D.E. Hagen et C.K. Luturs, *Theor. Chim. Acta*, 70 (1986) 3.
- 43 A. A. Blinznyuk et A. A. Voityuk, *J. Mol. Stru.*, 164 (1988) 343.
- 44 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy et J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- 45 (a) S. Bratoz et M. Allavena, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2138.
(b) D. M. Bishop et M. Randic, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 2480.
- 46 (a) D. Rinaldi, M. F. Ruiz Lopez et J. L. Rivail, *J. Chim. Phys.*, 5 (1984) 81.
(b) S. Bratoz, *Colloq. Intern. CNRS (Paris)*, 82 (1958) 287.
- 47 P. Schuster, *Theor. Chim. Acta.*, 19 (1970) 212.
- 48 J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2 026.
- 49 M. Joyeux, *Thèse Paris*, (1988).
- 50 M. Joyeux, M. T. C. Martins Costa, D. Rinaldi et N. Quy Dao, soumis à *J. Chem. Phys.*
- 51 J. D. Dill, L. C. Allen, W. C. Topp et J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7220.
- 52 G. Leroy, G. Louterman-Leloup et P. Ruelle, *J. Chim. Phys.*, 76 (1979) 113.
- 53 N. Rguini, M. F. Ruiz Lopez, D. Rinaldi et J. L. Rivail, sera publié.
- 54 P. A. Kollman et L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 52, 10 (1970), 5085 .
- 55 M. Moet-Ner, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1257.
- 56 N. Rguini, D. Rinaldi et J. L. Rivail, *Congr. Chim. Théor. Franc. Bombane Septembre* (1987).
- 57 M. Van Thiel, E.P. Becker et G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 486.
- 58 A. J. Tursi et E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 1521.
- 59 R. M. Bentwood, A. J. Barnes et W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectry.* 84 (1980) 391.
- 60 E. J. Murby et A. D. E. Pullin, *Australian J. Chem.*, 32 (1979) 1167.
- 61 T. R. Dyke et J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 2929.
- 62 T. R. Dyke et J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 5011.
- 63 T. R. Dyke, K. M. Mack et J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 498.
- 64 J. E. Del Bene et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 4858.
- 65 G. H. F. Diercksen, *Theoret. Chim. Acta.*, 21 (1971) 335.
- 66 J. E. Del Bene, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 1899.
- 67 M. J. Frisch, J. A. Pople et J. E. Del Bene, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 3664.
- 68 R. D. Amos, *Chem. Phys.*, 104 (1986) 145.
- 69 J. E. Del Bene, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5460.

- 71 P. A. Kollman et L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5085.
- 72 Schuster, G. Zundel et C Sandorfy(Eds.), *The hydrogen Bond/I*, North Holland, 1976.
- 73 H. Popkie, H. Kistenmacher et E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1325.
- 74 O. Matsuoka, E. Clementi et M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 1351.
- 75 W. Thiel, *Theoret. Chim. Acta*, 48 (1978) 357.
- 76 M. Couzi et P. V. Huong, *Spectr. Acta*, 26 (1970) 49.
- 77 K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 1236.
- 78 J. E. Del Bene, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 3139.

Chapitre 4

ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES ALUMINES

4.1 INTRODUCTION

Les alumines sont des produits très utilisés en Chimie, du fait de la possibilité qu'ont ces solides de présenter une très grande surface spécifique, ainsi qu' à cause des propriétés physico-chimiques de leur surface⁽¹⁻³⁾. On les retrouve non seulement comme supports de catalyseurs mais aussi comme adsorbants selectifs ou catalyseurs acido-basiques. Ces dernières propriétés sont à mettre au compte de groupements hydroxyles superficiels dont on invoque les propriétés acides ou basiques⁽⁴⁻⁸⁾. L'adsorption de l'eau peut venir modifier ces propriétés, et les expérimentateurs se trouvent en face d'un système extrêmement complexe auquel des calculs de modélisation sont susceptibles d'apporter un début de rationalisation.

Plusieurs travaux⁽⁹⁻¹¹⁾ réalisés sur des produits dégazés sous vide montrent que pour chaque variété d'alumine le nombre de groupements hydroxyles diminue progressivement à mesure que la température augmente, mais la plupart des travaux expérimentaux ne parviennent pas à montrer quelle proportion des molécules d'eau solidement fixées à la surface de l'alumine le sont par de fortes liaisons hydrogène sur les groupes aluminols (eau localisée) ou sont retenues plus lâchement sous forme physisorbée (eau délocalisée).

L'étude directe par résonance magnétique nucléaire du proton a apporté la confirmation qu'il existe bien deux types de molécules d'eau à la surface des adsorbants. Ces travaux⁽¹²⁾ ont permis d'autre part de chiffrer en fonction de la température et du degré d'humidité, le nombre de molécules appartenant à l'une ou l'autre catégorie. Il ressort, en particulier de ces résultats, que les alumines sont d'autant moins riches en eau physisorbée que la température est plus élevée.

L'examen des spectres infrarouge a révélé aussi l'existence de deux types de molécules d'eau à la surface de l'alumine⁽¹³⁻¹⁹⁾. Les premières assez mobiles constituent l'eau physisorbée, alors que les secondes sont très solidement fixées sur le solide; il s'agit des molécules localisées.

Parmi les questions qui se posent, on remarque les problèmes suivants:

1- Comment évolue l'acidité ou la basicité d'un groupement OH superficiel avec l'ionisation par perte ou gain d'un proton, d'un groupement voisin ?

2- Comment l'eau adsorbée vient modifier les propriétés acidobasiques de la surface ?

Nous envisageons d'aborder ce problème en modélisant la surface d'alumine par de petits agrégats que nous étudierons à l'aide des méthodes semi-empiriques en portant notre attention sur les groupements hydroxyles et en particulier sur l'influence du taux de neutralisation des groupements voisins sur les propriétés acido-basiques d'un groupement en présence ou en absence de molécules d'eau liées par liaison hydrogène.

4.2 METHODOLOGIE UTILISEE

4.2.1 Choix de la méthode de calcul

La méthodologie envisagée fait appel aux méthodes semi-empiriques de la Chimie Quantique qui présentent l'intérêt de permettre l'étude de systèmes relativement gros pour un temps de calcul raisonnable et permettent une optimisation aisée de la géométrie de l'agrégat. La méthode MNDO/H⁽²⁰⁾ s'impose alors en raison de la possibilité qu'elle offre (voir chapitres précédents) de modéliser la liaison hydrogène⁽²¹⁾. De plus, comme toutes les méthodes dérivées de MNDO⁽²²⁾ elle conduit à des valeurs très acceptables pour l'énergie de déprotonation. Les calculs ont été effectués à l'aide des logiciels CHIMISTE⁽²³⁾ et GEOMOS⁽²⁴⁾ mis au point au laboratoire.

4.2.2 Choix du modèle

Pour modéliser la surface d'alumine nous avons tout d'abord étudié les plus petits agrégats possibles ne comportant que deux atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique d'atomes d'oxygène.

Les atomes d'oxygène figurent soit des atomes superficiels dont la deuxième valence sert à former une liaison avec un atome d'hydrogène (groupements hydroxyle de surface) soit des atomes qui seraient liés à d'autres atomes d'aluminium dans un grain d'alumine. Afin de conserver ces atomes dans une situation électronique proche de celle qu'ils ont dans le solide, il est indispensable de les lier à un atome ou groupement d'atomes monovalent qui simule le mieux possible l'effet de l'atome d'aluminium. Traditionnellement les chimistes utilisent un atome d'hydrogène, mais il est permis de penser que cet élément est trop particulier pour réaliser correctement l'effet recherché. De fait la charge positive des atomes d'aluminium dans les édifices terminés par des atomes d'hydrogène est très forte (+1,3 e).

Un substitut 'chimique' de l'hydrogène dans les composés covalent est souvent le groupement méthyle CH_3 . Un essai a révélé que la charge des atomes d'aluminium demeure élevée. En outre le bien fondé de ce choix est très discutable ici, s'agissant d'un composé minéral, et le nombre d'orbitales impliquées par ce groupement (7 orbitales et 7 électrons) augmente sans raison valable la taille des calculs à effectuer.

Nous nous sommes donc attachés à déterminer les caractéristiques d'un atome fictif à un électron de valence, dont le comportement vis à vis de l'oxygène serait le plus voisin possible

de celui d'un atome d'aluminium engagé par ailleurs dans d'autres liaisons. Ce caractère monovalent, pour un atome de la troisième ligne du tableau périodique, le fait ressembler à un atome de sodium, dont la plupart des caractéristiques cependant sont directement transposées de celles de l'aluminium comme le montre le tableau (III.1).

Il est intéressant de souligner que l'agrégat en question présente un nombre impair d'électrons. Cela nous a amené à traiter des systèmes chargés positivement et négativement, ceci dans le but de simuler la surface neutre. Dans la suite, nous présentons les résultats correspondants aux systèmes chargés négativement en parenthèse. Les structures obtenues dans les deux cas sont semblables.

Tableau III.1
Paramètres de MNDO pour l'atome X.

Paramètre Optimisé	Valeur	Paramètre Dérivé	Valeur
U_{ss} (ev) (a)	7,000000	D_1 (ua) (b)	1,399240
U_{pp} (ev) (a)	6,500000	D_2 (ua) (b)	1,158680
ζ (ua) (b)	1,444160	ρ_1 (ua)(b)	1,681710
β (ev) (b)	2,670280	ρ_2 (ua)(b)	1,897120
$\alpha(u.a^{-1})$ (b)	0,899928	ρ_3 (ua)(b)	1,361080
$(I_s + A_s)/2$ (ev) (a)	2,804000		
$(I_p + A_p)/2$ (ev) (a)	1,302000		
F_{ss}^o (ua) (b)	0,297317		
F_{sp}^o (ua) (b)	0,243660		
F_{pp}^o (ua) (b)	0,205562		
F_{pp}^2 (ua) (b)	0,088815		
G_{sp}^1 (ua) (b)	0,077177		

- (a)- paramètre ajusté pour une situation à un électron de valence.
(b)- paramètre de l'atome d'aluminium.

4.2.3 Structures de référence

L'optimisation de la géométrie des agrégats pose de nombreux problèmes en raison de la forme très plate des surfaces de potentiels et du fait que celles-ci comportent de nombreux minima relatifs. Il était donc très délicat de rechercher la géométrie optimale, correspondant effectivement à une situation relative des atomes voisine de celle qui est présente à la surface d'un grain d'alumine, en éliminant celles qui correspondent à des minima locaux sans intérêt pratique. Dans le cas d'édifices complexes, nous avons par conséquent été amenés à n'optimiser qu'un nombre limité de paramètres: ceux qui définissent la géométrie de la partie superficielle des agrégats, en laissant fixe la partie sous-jacente.

1.2.3.1 Etude des liaisons O-X

Les paramètres du tableau (III.1) ont été utilisés pour l'étude de petites molécules X_2O , X_3O^+ et X_4O^{++} , ceci dans le but de vérifier que nos paramètres pour l'atome X conduisent à des valeurs acceptables pour la longueur de liaison (O-X) et pour les angles de liaison et la charge de l'atome X. Nous avons obtenu une distance de 1,19 Å dans X_2O , de 1,27 Å dans X_3O^+ et de 1,36 Å dans X_4O^{++} , ce qui est sans doute sous-estimé par rapport à la distance Al-O (exp: 1,72 Å, MNDO: 1,60 Å), toutefois nous constatons une amélioration de la valeur de cette distance quand on évolue vers une structure tétraédrique. On retrouve pour l'angle Al-O-Al (Tableau III.2) la valeur expérimentale. Comme la charge obtenue pour l'atome X est proche de celle de l'atome d'Aluminium dans le même environnement et que dans la suite des calculs nous n'optimiserons pas les distances X-O mais prendrons la distance expérimentale Al-O, et que nous aurons toujours des structures tétraédriques, nous pouvons considérer que les paramètres que nous utilisons conduisent à des résultats assez proches de la réalité.

Tableau III.2
Propriétés des molécules isolées (X_nO^{v+}).

Caractéristiques	X_2O	X_3O^+	X_4O^{++}
d_{O-X} (Ang)	1,19	1,27	1,36
X-O-X (deg)	180,00	120,00	109,47
Q_O	+0,33	+0,32	+0,3211
Q_X	-0,16	+0,23	+0,42

1.2.3.2 Etude de l'agrégat de référence

En plus des atomes d'oxygène appartenant aux groupements OH superficiels et aux groupements OX terminaux, l'agrégat à deux aluminiums fait apparaître un atome d'oxygène pontant les atomes d'aluminium. Dans l'alumine, cet atome échange deux liaisons de coordination avec deux atomes d'aluminium situés dans la couche sous-jacente. Afin de ne pas accroître démesurément la taille de l'agrégat avec des atomes non directement impliqués dans les phénomènes de surface, mais dans le souci de mobiliser les électrons des paires libres de l'oxygène, nous avons placé sur cet atome, un atome X^+ , de sorte que l'agrégat de référence a pour formule $Al_2O_7X_5H_2^+$. La géométrie de cet édifice, optimisée par rapport à toutes les coordonnées du système (à l'exception de X-O) est représentée sur la figure (III.1)

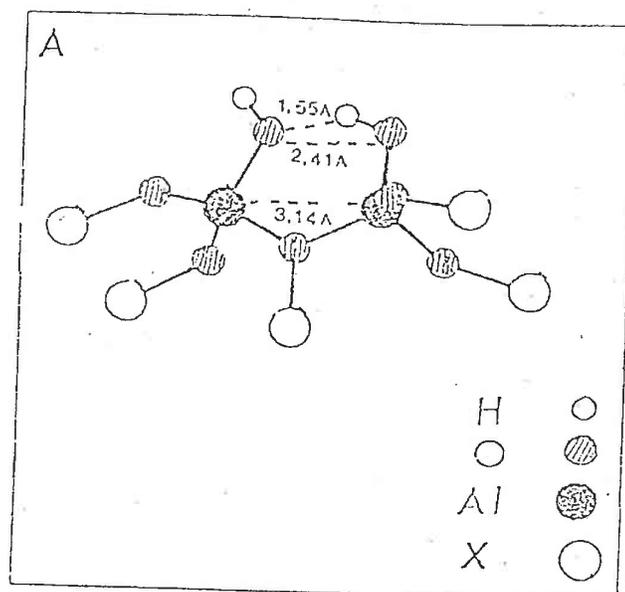


Figure III.1 : Alumine anhydre de référence (A).

On remarque une liaison hydrogène intramoléculaire, qui est d'autant plus probable qu'à la surface d'un grain d'alumine chaque atome d'hydrogène possède plusieurs atomes d'oxygène voisins.

La charge trouvée dans l'agrégat de référence pour l'atome X est de 0,32 e ce qui est en très bon accord avec les résultats donnés par Julg⁽²⁵⁾ pour l'Aluminium de Al_2O_3 ce qui montre que l'effet des atomes d'Aluminium à l'intérieur du solide est bien modélisé par l'atome de type 'Sodium' X. En revanche, les Aluminium de surface ont une charge exagérée de 0,9 e, les distances Al-O sont cependant de 1,72 Å et l'angle Al-O-Al de 130° ce qui est conforme aux valeurs expérimentales. La longueur de la liaison hydrogène est quant-à-elle trouvée égale à 1,54 Å, tandis que la liaison O-H dans $O - H \dots O$ est rallongée à 0,99 Å comparée à 0,93 Å pour l'autre liaison O-H. Les effets de la liaison hydrogène sont donc bien rendus.

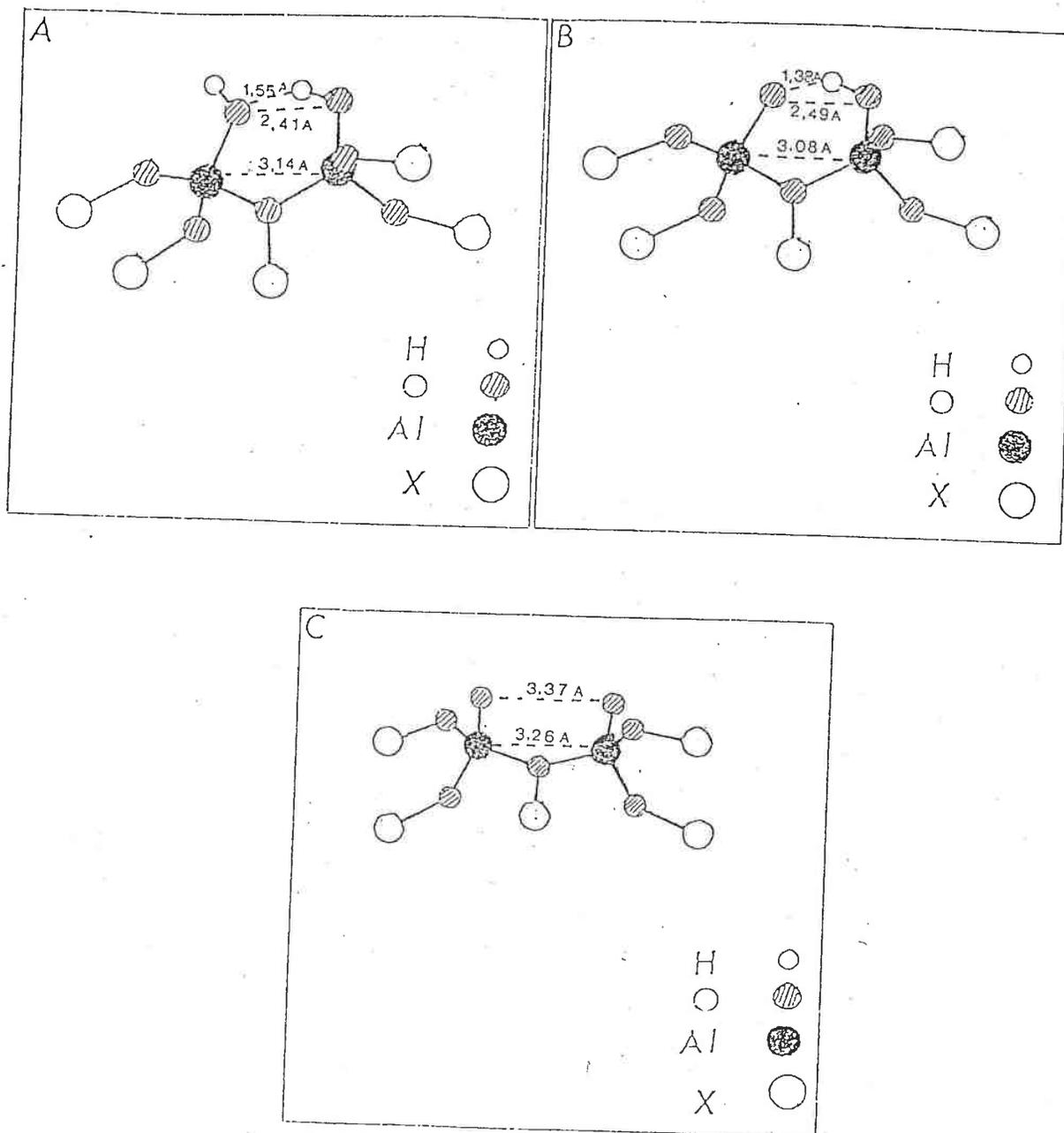
4.3 ETUDE DES PROPRIETES DE L'ALUMINE ANHYDRE

4.3.1 Acidité de surface

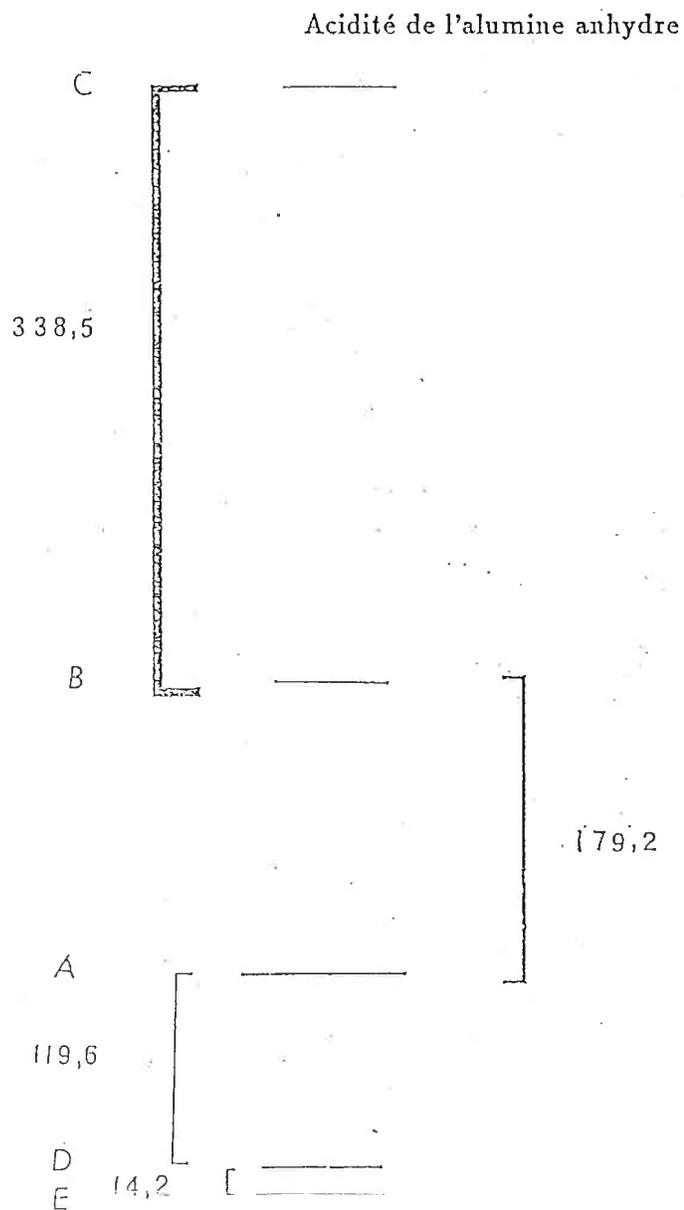
Afin d'étudier l'influence mutuelle des groupements hydroxyles voisins, nous avons répété les calculs précédents sur la molécule ayant perdu un proton (B) (celui qui n'est pas en-

gagé dans une liaison hydrogène) puis ses deux protons (C). Ces géométries d'équilibre sont représentés sur la figure (III.2).

Figure III.2 : Alumine Anhydre.



La première déprotonation demande 179,3 (451,1) kcal/mole, la deuxième 338,6 (547) kcal/mole. Comme il était prévisible, la deuxième acidité met en jeu une énergie beaucoup plus grande que la première.



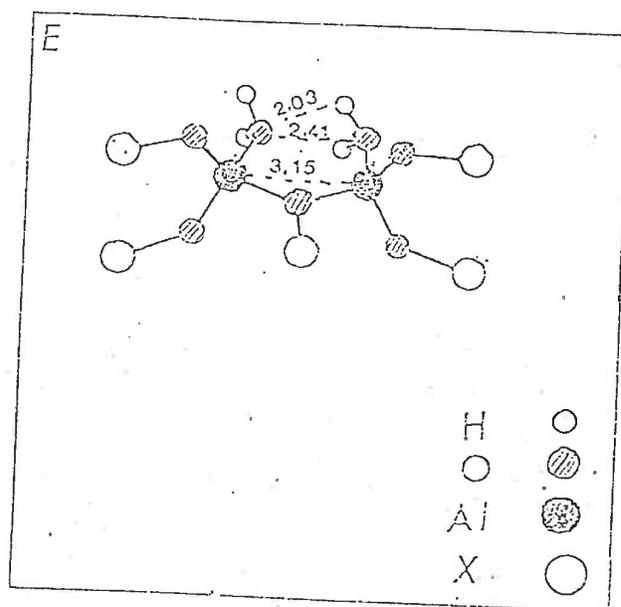
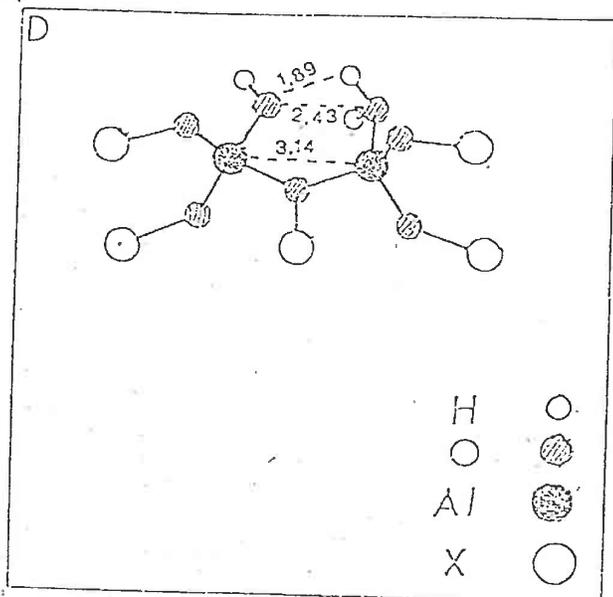
Valeurs
en
Kcal/mole

4.3.2 Basicité de surface

La fixation d'un proton sur un groupement hydroxyle superficiel conduit à une géométrie d'équilibre (D) dans laquelle le proton se fixe sur le groupement hydroxyle engagé dans la liaison hydrogène, et de façon à former lui même une autre liaison hydrogène avec le même atome d'oxygène (géométrie comparable à celle du dimère en fourche de l'eau).

Cette première protonation libère 119,7 (285,1) kcal/mole (voisine de celle de l'eau: 131,5 kcal/mole pour la première protonation). La deuxième protonation (structure (E)) se fait sur l'autre atome d'oxygène et ne libère qu'une dizaine de kcal/mole, ce qui correspond à une très faible basicité.

Protonation de l'alumine anhydre.

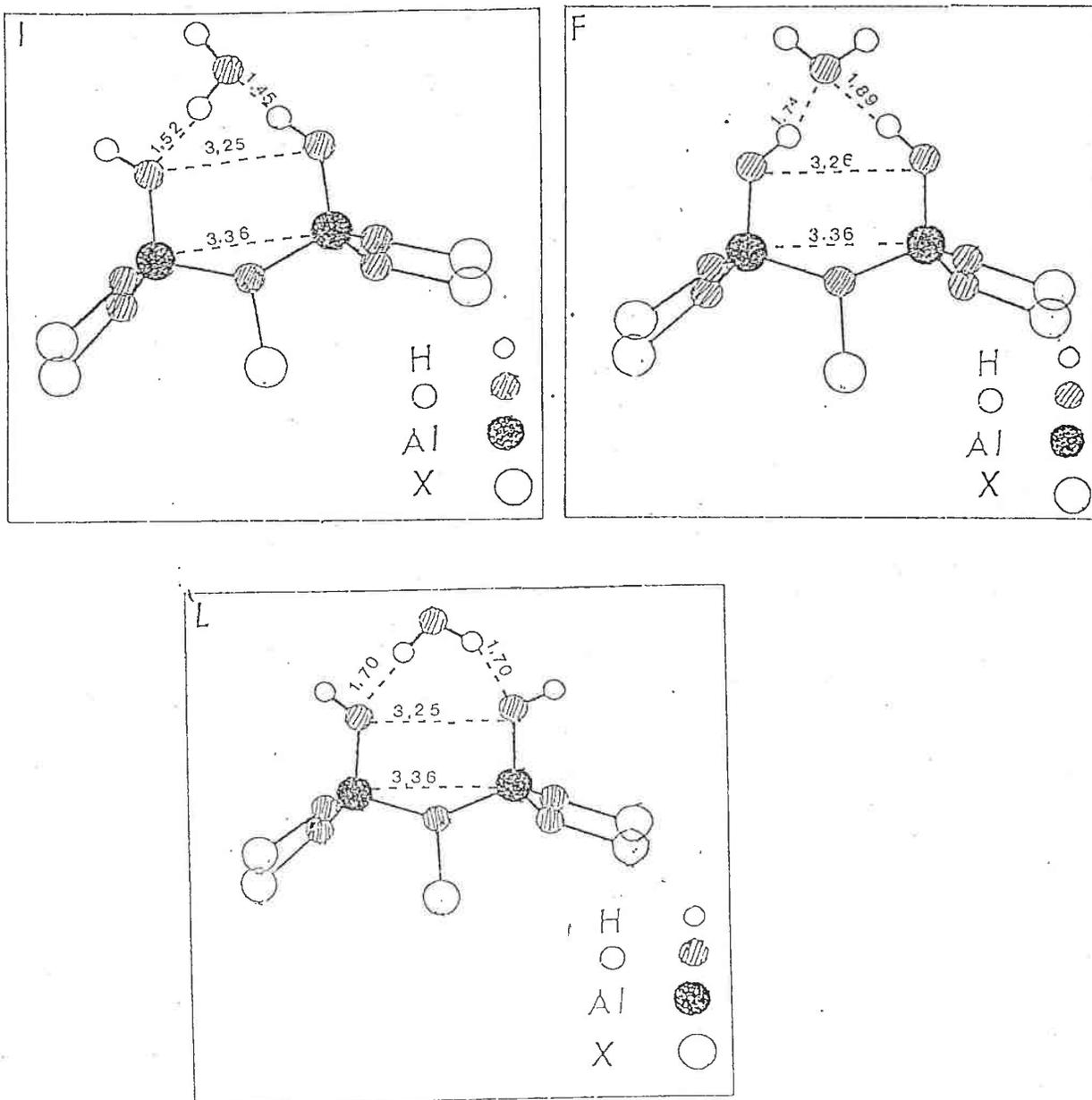


4.4 ALUMINE HYDRATEE

4.4.1 Structure de l'hydrate $Al_2O_3 \cdot X_5, H_2O$

La fixation d'une molécule d'eau sur la paire libre de groupements hydroxyles peut être envisagée de trois façons (I, F et L), représentées sur la figure (III.5).

Figure III.5 : Structures des alumines hydratées.



Les édifices se classent, par stabilité croissante dans l'ordre:

$$\text{Structure(I)} > \text{Structure(F)} > \text{Structure(L)} \quad (4.1)$$

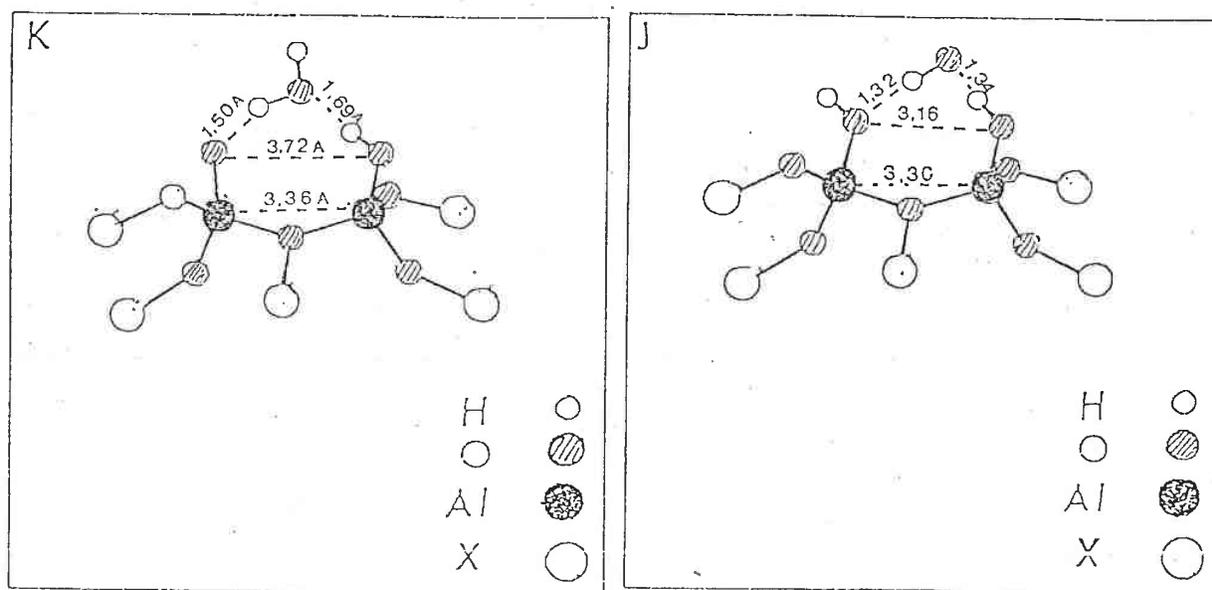
Seule la structure (I) présente une énergie d'interaction non négligeable de l'ordre de 6 (10) kcal/mole. Nos calculs donnent même la structure (F) comme répulsive, aux erreurs d'optimisation près.

4.4.2 Acidité de l'alumine hydratée

L'hydrate correspondant au maximum de stabilité peut perdre un proton de deux façons : soit par départ du proton libre d'un groupement hydroxyle, soit par départ du proton libre de la molécule d'eau (figure III.6). Le premier processus exige 199,4 (477,8) kcal/mole, le second 186 (460,9) kcal/mole.

On remarque que dans les deux cas la quantité d'énergie mise en jeu est supérieure à celle qu'à été calculée dans la molécule anhydre.

Figure (II.6) : Structures déprotonées.



A titre de comparaison nous avons étudié la première déprotonation de l'hydrate (I) qui est souvent considérée par les expérimentateurs. Le processus demande une énergie de 210 kcal/mole.

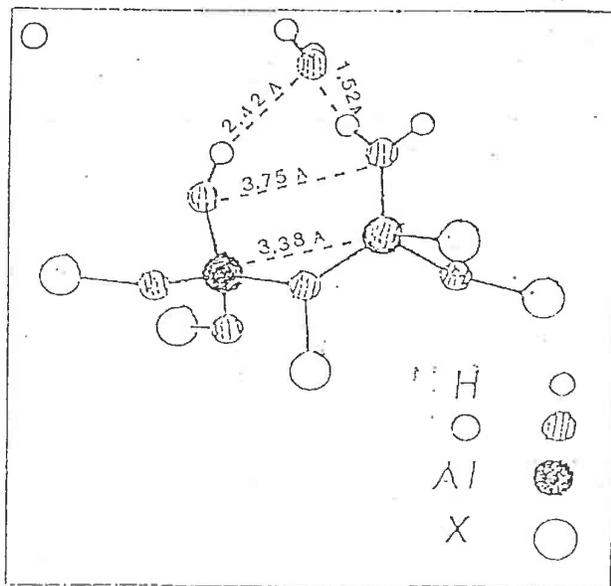
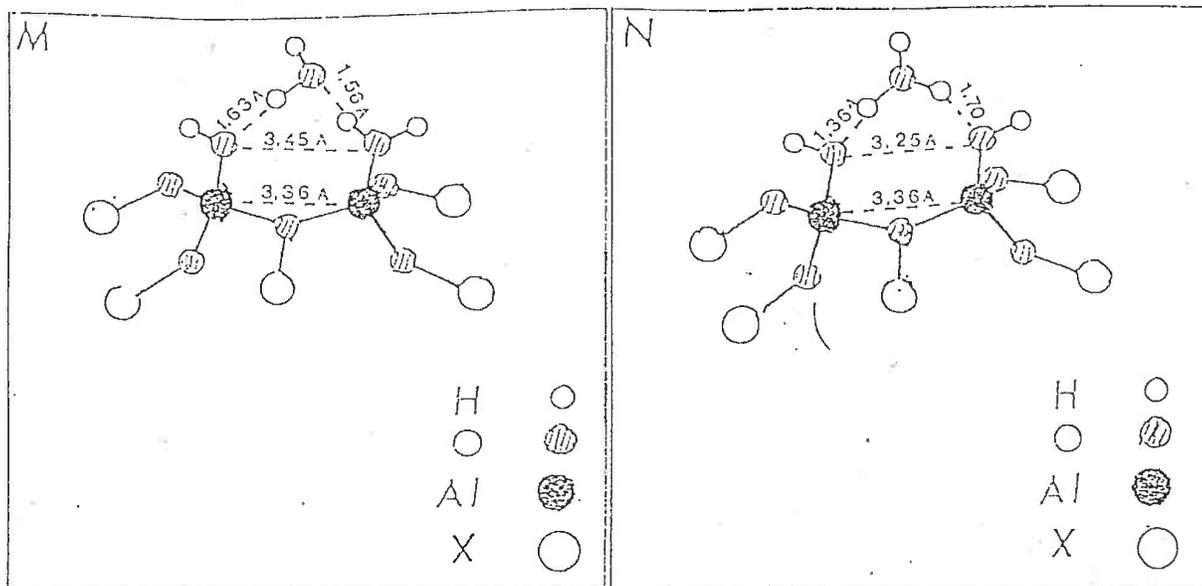
Nous n'avons considéré qu'une forme déprotonée deux fois (structure H) correspondant sensiblement aux formes déprotonées des deux isomères précédents. Les quantités d'énergie mises en jeu sont de 280 kcal/mole pour l'hydrate (I) et 250 kcal/mole pour l'autre.

Ces chiffres montrent que l'acidité des alumines hydratées serait inférieure à celle de l'alumine anhydre.

4.4.3 Basicité de l'aluminium hydratée

Compte tenu des résultats précédents nous n'avons considéré que la fixation d'un proton. La figure (III.7) indique les trois géométries possibles M, N et O.

Figure (III.7) : Structures protonées.



On remarque que la plus forte acidité est obtenue dans le cas de l'hydrate où l'atome d'oxygène de la molécule est engagé dans deux liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface. En ce qui concerne les autres formes protonées, on remarque qu'on passe de l'une à l'autre par un léger déplacement d'un atome d'hydrogène. C'est l'hydrate le plus stable qui semble le moins basique. Dans tous les cas, la basicité de l'alumine hydratée semble supérieure à celle de l'alumine anhydre. En ce qui concerne le rôle de l'hydratation, les propriétés acides de surface semblent donc se comporter à l'opposé des propriétés basiques.

Les calculs précédents ont été repris en considérant des agrégats chargés négativement, l'aspect global des résultats obtenus n'a pas été fondamentalement modifié. Les valeurs numériques ont seulement été toutes translatées. L'exagération de ces valeurs n'est pas étonnante si on se souvient que d'une part, les méthodes semi-empiriques ne donnent pas une bonne représentation des anions car elles ne peuvent pas représenter les orbitales diffuses, et que d'autre part, il est plus facile d'enlever un proton à un système chargé positivement qu'à un système chargé négativement.

Nous conservons donc dans ce mémoire les résultats obtenus pour des agrégats chargés positivement mais dans une étape ultérieure nous nous intéresserons à donner une meilleure simulation de la surface neutre.

4.5 DISCUSSION ET CONCLUSION

Cette étude ne peut être considérée que comme une étude préliminaire et l'extrapolation des résultats obtenus au cas des agrégats de plus grande taille ou aux systèmes dans lesquels l'aluminium est dans un environnement octaédrique, ne saurait être faite sans beaucoup de précaution.

Nos résultats semblent montrer que, en ce qui concerne l'eau chimisorbée, la structure dans laquelle la molécule d'eau engage son atome d'oxygène dans deux liaisons hydrogène avec deux OH de surface (F) souvent invoquée par les expérimentateurs n'est pas la forme la plus stable. La forme (I) que nous proposons a en outre l'avantage de présenter une alternance de liaison covalente et de liaison hydrogène, qui lui permet de se répéter à une, voire deux dimensions.

Une autre conclusion intéressante de cette étude concernant le rôle de l'hydratation est relative à l'évaluation de l'acidité et de la basicité des hydroxyles de surface. La chimisorption de l'eau aurait pour effet selon nos calculs, d'augmenter le caractère basique des alumines.

Ce travail nous semble présenter comme intérêt majeur de montrer les possibilités de la Chimie Quantique en matière de modélisation des systèmes complexes comme l'alumine. Dans la mesure où les possibilités entrevues intéresseraient les expérimentateurs, cette étude pourrait être étendue dans deux directions:

- 1- Modélisation des systèmes possédant des atomes d'aluminium hexacoordonnés.

- 2- Modélisation d'agrégats à trois atomes d'aluminium ou plus, en vue de l'étude de

l'évolution des propriétés avec la taille de l'agrégat.

Ces études nécessiteraient probablement une remise en question des paramètres de calcul affectés à l'atome X, ne serait ce que pour aboutir à des calculs convergeant plus rapidement.

4.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 H. Pines et W. O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2471.
- 2 (a)- H. Knozinger et P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci.*, 17 (1978) 31.
(b)- Zamora et A. Cordoba, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 584.
- 3 B. C. Lippens et J. J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Absorbents and catalysts*. Edited By, B. G. Linsen. Academic Press. London
- 4 F. Tomas, Thèse d'Etat UNV Nancy I (1987).
- 5 (a)- D. A. Griffiths et D. W. Fuerstenau, *J. Coll. Interf. Science*, 80 (1981) 71.
(b)- P. Rouxhet et R. E. Sempels, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I*, 70 (1974) 2021.
- 6 N. D. Parkyns, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 410.
- 7 (a)- E. Rakotonarivo, J. Y. Bottero, F. Thomas, J. E. Poirier et J. M. Cases
(b)- R. E. Sempels et P. Rouxhet, *J. Coll. Inter. Scienc.*, 55 (1976) 263.
- 8 J. A. Lercher, C. Colombier et H. Noller, *J. Chem. Soc. Farad. Tran. I*, 80 (1984) 949.
- 9 J. L. Carter, P. J. Lucchesi, P. Corneil, D. J. C. Yates et J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3070.
- 10 A. D Sherry, *Spectroscopic and calorimetric studies of hydrogen bond*.
- 11 J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 220.
- 12 M. Repellin, Thèse Université Claude Bernard-Lyon (1975).
- 13 G. D. Gatta, B. Fubini et G. Venturello, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 64.
- 14 H. E. Hallam, *J. Cat.*, 14 (1969) 104.
- 15 J. B. Peri et R. B. Hannan, *Spect. Chimica. Acta*, 64 (1960) 1526.
- 16 L. Mariette, J. F. Hemidy et D. Cornet, *Adsorp. and Cat. on Ox. Sur.*, (1985) 263.
- 17 A. V. Uvarov, *Zhur. fir. Kim.*, 36 (1962) 1346.
- 18 J. G. Lavelley et M. Benaissa, *Adsorp. and Cat. on Ox. Sur.*, (1985) 251.
- 19 (a)- M. Che, K. Dyrek, M. Kermarec et A. J. Tench, *Rev. Chem. Min.*, 21 (1984) 669.
(b)- M. Chen, J. E. Crewell et J. T. Yates, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 5906.
- 20 Y. K. Burstein et A. N. Isaev, *Theor. Chim. Acta.*, 64 (1984) 397.
- 21 A. A. Blinznyuk et A. A. Voityuk, *J. Mol. Stru.*, 164 (1988) 343.
- 22 S. H. S. Sulk, T. S. Chen, D. E. Hagen et C. K. Luturs, *Theor. Chim.*, 70 (1986) 3.
- 23 M. T. C. Martins Costa, à paraître au QCPE, thèse 1988.
- 24 D. Rinaldi, A. Cartier et P. E. J. Hoggan, à paraître au QCPE.
- 25 A. Julg, *Crystals as Giant Molecules* 8 (1978), (Lecture Notes Chemistry 9).

Chapitre 5

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objet l'étude des possibilités offertes par les méthodes semi-empiriques de la Chimie Quantique, en matière de modélisation moléculaire.

Notre étude a porté sur trois types de problèmes de complexité croissante : un critère moléculaire permettant de définir une propriété physico-chimique bien caractérisée : le caractère acido-basique d'une molécule; le phénomène de liaison hydrogène, et finalement la modélisation d'un système d'une complexité beaucoup plus grande : la surface des alumines amorphes.

En ce qui concerne les propriétés acido-basiques moléculaires, les méthodes semi-empiriques de Chimie Quantique à condition de les choisir avec soin, permettent de retrouver l'évolution de l'ensemble des propriétés chimiques et physico-chimiques des séries d'amines aliphatiques, des dérivés de la pyridine et d'alcools aliphatiques, notamment d'atteindre par le calcul des échelles de basicité et d'acidité en phase gazeuse identiques à celles fournies par l'expérience.

Dans le cas présent, notre étude a permis de choisir entre les divers critères de basicité ou d'acidité celui qui décrit le mieux le processus. Le résultat est particulièrement simple puisque la seule énergie de la dernière orbitale occupée permet de corrélérer complètement le phénomène.

La liaison hydrogène est un phénomène très complexe puisqu'il met en jeu à la fois une interaction de type électrostatique et un échange électronique entre les deux partenaires. Les méthodes semi-empiriques les plus évoluées, et en particulier MNDO, décrivent très mal ce phénomène ce qui en limite l'usage dans de nombreuses applications (systèmes biologiques en solution aqueuse entre autres). A l'époque où nous avons entrepris ce travail la méthode AM/1 venait d'être présentée et ses auteurs annonçaient qu'elle avait été corrigée des défauts de MNDO. Notre étude a permis de montrer les limites de AM/1, qui sont beaucoup plus strictes qu'on pouvait le penser et d'analyser les causes de ces défaillances et à montrer que dans l'état actuel des choses la méthode MNDO modifiée (MNDO/H) était la mieux adaptée.

La troisième partie de notre travail a consisté à faire appel à la méthode MNDO/H pour l'étude des surfaces d'alumine à l'aide des petits agrégats. Nous avons dû mettre au point une méthodologie originale pour simuler le mieux possible le comportement d'un agrégat réel au moyen de systèmes ne comportant qu'un nombre limité d'atomes. Cela nous a amené à définir les caractéristiques d'un pseudo atome d'aluminium monovalent destiné à isoler le

petit agrégat modèle en perturbant le moins possible sa structure électronique par rapport à celle qu'auraient les atomes qui les composent à la surface d'une alumine amorphe. Cette étude nous a permis d'apporter un certain nombre de résultats originaux susceptibles de faire progresser l'interprétation des propriétés physico-chimique des surfaces d'alumine.

En résumé, les méthodes semi-empiriques de la Chimie Quantique, qui sont maintenant du ressort des possibilités de micro-ordinateurs, se révèlent de bons outils de modélisation sous réserve que leur utilisateur connaisse suffisamment bien leur principe pour pouvoir se permettre de les adapter à la résolution du problème qu'il se pose.

NOM DE L'ETUDIANT : RGUINI Nourredine

NATURE DE LA THESE : Doctorat de l'Université de NANCY I en Chimie informatique
et théorique



VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 21 JUIL. 1988 1980

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



Résumé

Dans ce travail, nous montrons qu'il est possible, dès lors que la méthodologie d'utilisation des calculs semi-empiriques est au point, de résoudre des problèmes d'intérêt physico-chimiques intéressants, voire très compliqués, sur un micro-ordinateur, ce qui pourrait faire de ces méthodes de modélisation moléculaire quantique un outil quotidien pour les chimistes.

Nous étudions le caractère acido-basique de plusieurs familles de molécules et montrons qu'il est corrélé avec l'énergie des orbitales frontières. Une comparaison des différentes méthodes semi-empiriques pour l'étude de la liaison hydrogène est présentée et une suggestion de nouvelle paramétrisation est proposée pour l'étude de ce problème. Cela, nous conduit ensuite à l'étude de la modélisation des surfaces d'alumine amorphe, nous proposons une méthodologie originale pour approcher ce problème compliqué et apporter des résultats susceptibles de faire progresser la connaissance de l'hydratation des alumines.

Mots clés

- 1) Chimie informatique
- 2) Chimie Quantique
- 3) Méthodes semi-empiriques
- 4) Relations Structure-Activité
- 5) Liaison hydrogène
- 6) Alumines