



N° d'ordre : 14/2003-M/CH

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie **Houari Boumediene**
USTHB./Alger
Faculté de Chimie.

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de :

MAGISTER

Spécialité : Physico-Chimie Théorique)

Par

YAMINA BELMILOUD

Sujet

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET DE LA
REACTIVITE DES COMPOSES PRECURSEURS A LA
SYNTHESE D'HETEROCYCLES D'INTERET
PHARMACEUTIQUE ET AGROCHIMIQUE**

Soutenu le : 20 /10 /2003

devant le jury composé de :

M^r. B. MAOUCHE	Professeur	USTHB	Président
M^r M. BRAHIMI	Maître de conférences	USTHB	Directeur de thèse
M^r Y. BADJA-HADJ-AHMED	Professeur	USTHB	Examinateur
M^r H. MEGHEZZI	Maître de conférences	USTHB	Examinateur
M^r A. AFIR	Maître de conférences	USTHB	Examinateur
M^{me}.S. KELLOU	Maître de conférences	USTHB	Examinatrice

Table des matières

Chapitre I : Introduction Générale	1
Chapitre II : Les Méthodes de la Chimie Quantique	9
Introduction	9
Equation de Schrödinger	10
Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
Méthode de Hartree-Fock.....	13
a- méthode à particule indépendantes.....	13
b- méthode LCAO-SCF.....	14
c- équation de HF-Roothan.....	17
d- résolution d'équations complexes par la méthode auto-cohérente SCF.....	18
e- choix de la base.....	19
Traitement de corrélation.....	23
Traitement de l'échange par Slater-méthode X- α	24
La Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT).....	28
Les théorèmes de Hohenberg et Khon.....	30
Premier théorème de Hohenberg et Khon.....	31
Second théorème de Hohenberg et Khon.....	33
Formalisme de Khon et Sham	35
Approximation de la densité locale.....	40
Approximation non-locale	43
Approximation du Gradient Généralisé.....	45
a- Fonctionnelles d'échange GGA.....	45
b- Fonctionnelles de corrélation GGA.....	46
Connexion adiabatique.....	47
Les fonctionnelles Hybrides.....	49
Bibliographie.....	51

Chapitre III : Etude de la structure et de la stabilité des différentes conformations	53
du NMF et du NMF substitué dans le cadre de HF, post HF et DFT.	
Introduction	53
Méthodes de calculs.....	55
Résultats et discussions.....	56
Conclusion.....	86
Bibliographie.....	88
 Chapitre IV : Etude de la tautomérie du N-Hydroxy Méthylène Formamide.	 91
Introduction.....	91
Résultats et discussions.....	94
Conclusion.....	106
Bibliographie.....	107
 Chapitre V : Etude structurale comparative d'un imidate N-acylé (CCIM) et d'un	 108
imidate non acylé (BImEI).	
Introduction.....	108
A- Etude théorique de la structure du CCIM.....	109
B- Etude théorique de la structure du BImEI.....	119
1- Etude de la structure du monomère de BImEI.....	121
2- Etude de la structure du dimère du BImEI.....	127
Conclusion.....	136
Bibliographie.....	138
 Conclusion Générale et perspectives.....	 139
Annexe.....	142

INTRODUCTION GENERALE

Depuis 1972 la structure de l'acétamide a été l'objet d'intenses controverses [1-12]. Les premières études menées par Kitano et Kuchitsu [13], en utilisant la diffraction électronique, ont fourni peu d'informations sur la planéité de ce composé. Par la suite, d'autres études, par diffraction neutronique [14] sur la forme rhomboédrique de l'acétamide, ont montré que la structure de l'acétamide s'écarte légèrement de la planéité et qu'une liaison C-H du groupement méthyl est perpendiculaire au plan qui porte les atomes C, O et N. Les études IR, réalisées par Hansen et coll. [15] et Dunham [16], ont montré que l'acétamide se rapproche d'une structure plane. En 1992, Wong et Wiberg [17] ont mené une étude théorique sur ce composé au niveau ab-initio au moyen de la méthode de perturbation Moller Plesset (MP2) et d'interaction de configuration du premier et du deuxième niveau (CSID) en employant la base 6-31+G**. Ces chercheurs ont abouti aux résultats suivants:

- l'acétamide non plan est le conformère qui possède la plus basse énergie.
- une liaison C-H du groupement méthyle est perpendiculaire au plan qui porte les atomes, autres que les hydrogènes.
- l'atome d'azote se présente dans une structure pyramidale.

La planéité dans le formamide demeure un sujet d'actualité. En effet, les premiers travaux datant de 1957 [18] ont montré que le formamide se présente sous une forme plane, ce n'est que trois ans plus tard que le vrai problème a commencé quand Costain et Coll. [19] ont publié un article où ils ont proposé la structure non plane du formamide. Par la suite, de nombreux chercheurs [20] se sont intéressés à l'étude de sa structure à cause de la grande importance qu'il occupe en chimie organique en tant que prototype des polypeptides. Mais malgré les grands efforts des chercheurs, expérimentateurs et théoriciens, l'écart à la planéité dans ce composé continue d'être un sujet de controverse.

Il est certain que la question qui reste toujours posée est:
est ce que le formamide et l'acétamide ont une structure plane? par conséquent, le doublet de l'azote est il conjugué avec la double liaison du groupement carbonyle ou pas ?.

Dans le cas du butadiène par exemple, les résultats expérimentaux prouvent l'existence d'une délocalisation des électrons π le long du squelette carboné ce qui engendre une structure plane plus stable. En effet, la réaction d'addition d'une mole de brome sur ce système à 40°C donne un pourcentage de 20% pour l'addition en position 1, 2 et 80% pour l'addition en position 1, 4 [21]. Plusieurs études théoriques ont montré que le butadiène peut également se présenter sous une forme gauche stable [22].

Nous rappelons que le phénomène de délocalisation des électrons π se produit généralement quand il y a alternance entre doubles et simples liaisons (cas du butadiène). Comme il peut également se produire quand il y a alternance entre un doublet libre d'un hétéroatome et un doublet π d'une liaison (cas de l'acétamide et du formamide).

Si on se réfère aux différents travaux concernant la planéité des systèmes conjugués, tels que l'acétamide, le formamide et le butadiène [1-22], une question pourrait être posée:

y a-t-il délocalisation à chaque fois qu'il y a conjugaison?

L'étude théorique réalisée par R. Allman et coll. [23] sur le **N-Méthylène Formamide (NMF)** ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{O}$) au niveau HF/3-21G a attiré notre attention. En effet, ces auteurs, contrairement à l'intuition du chimiste qui prévoit pour un tel composé une planéité donc une délocalisation des quatre électrons π le long du système, comme dans les composés isoélectronique du **NMF** (butadiène, acroléine et glyoxale...etc) [22], trouvent une structure gauche plus stable. Ils trouvent un angle de torsion formé par les deux plans contenant respectivement les doubles liaisons $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}=\text{O}$ de 21 degrés. Notons que l'étude du spectre IR du NMF solide à -196°C conduit aux fréquences $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ [24 -a]. Celles-ci correspondent respectivement à des fréquences de vibration des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{N}$ localisées [24-b].

Une recherche bibliographique nous a permis de localiser le chaînon $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ du **NMF** dans plusieurs composés, notamment dans les imidates N-acylés où il constitue le chaînon élémentaire.

Les Imidates N -acylés (ou les imino-esters N-acylés) présentent un large domaine d'application dans la synthèse de nombreux composés hétérocycliques comme:

- les Quinazolines et leurs dérivés qui ont de nombreuses applications dans le domaine médical [25].
- les Triazoloquinazolines et les Triazopyrimidines qui donnent lieu à un grand nombre d'applications en pharmacologie [26].

- les 3-amino 1, 2, 4 triazoles qui sont largement utilisés en agrochimie comme herbicide [27] et dans la biosynthèse des chlorophylles [28].
- les [1, 2-a] benzimidazo-1, 3, 5 triazin-4 ones et leurs dérivés qui sont utilisés, en biologie [29] comme herbicides [30] dans les pesticides des arbres forestiers et comme agents de stimulation de croissance [31].

Rappelons, que tous ces composés peuvent être synthétisés par d'autres voies. Mais les réactions faisant intervenir les imidates N-acylés suscitent un intérêt particulier, en raison de leurs bons rendement et de leurs réalisations à température ambiante [32].

Contrairement à leurs homologues N-alkylés les imidates N-acylés présentent une forte réactivité vis à vis des agents nucléophiles [33]. Celle-ci a été toujours attribuée à la conjugaison des liaisons C=N et C=O, ce qui rend le carbone imidique très électrophile et facilite, par conséquent, les réactions d'addition et de condensation [32].

Le N-4-Chlorobenzoyl -4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (**CCIM**) (Figure 1) est un imino-ester N-acylé. Harizi et Coll. [32] ont identifié la structure du **CCIM** par analyse au rayons X. Selon les résultats de ces travaux, le **CCIM** se présente uniquement sous la forme EZ et se cristallise dans le système triclinique avec $Z=2$ (2 molécules par maille). Ces auteurs ont pu mettre en évidence la non planéité du système. En effet, les données expérimentales indiquent un angle dièdre de 73.89 degrés entre les plans formés par les atomes $C_1N_2C_3$ et $N_2C_3O_4$ (**Figure 1**). Ces observations, contre toute attente, ont permis de conclure que les imidates N-acylés ne présentent pas de liaisons C=N et C=O conjuguées, écartant ainsi l'hypothèse qui associe l'importante réactivité à la délocalisation des électrons π le long du chaînon C=N-C=O. Selon Harizi et Coll. [32] c'est la polarisation de la liaison C=N par acylation de l'azote qui facilite les réactions d'addition. En effet, les alcools, les diols, les thiols et les dithiols s'additionnent à température ambiante aux imidates N-acylés par simple mise en contact des réactifs et sans recourir à la catalyse acide, alors que dans les mêmes conditions opératoires, l'action de ces agents nucléophiles sur d'autres types d'imidates (les N-thioamino, les N-cyanés et les N-éthoxy carbonylés) ne donne pas ce type d'addition même après chauffage prolongé.

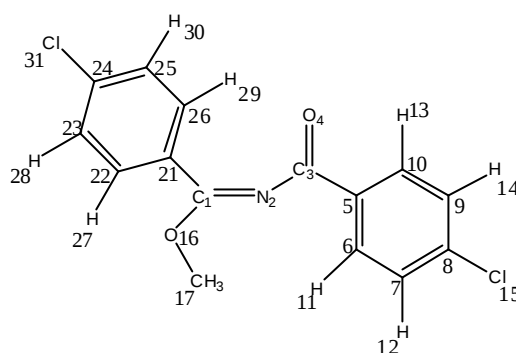


Figure 1: structure et numérotation du **CCIM**

Afin d'apporter plus de précisions sur la non délocalisation des électrons π dans les imidates N-acylés, nous avons entrepris une étude théorique approfondie de la structure et de la conformation du **NMF** qui est le plus petit système qui possède l'alternance $C=N-C=O$, chaînon constitutif des imidates N-acylés. Signalons par ailleurs que ce système peut être synthétisé à partir de la réaction de retro-Diels-Alder sur le 2-azabicyclo [2 ,2, n] alk-5-ènes, par pyrolyse sous vide à 450°C et 10^{-5} torr [24]. Hormis l'étude théorique menée par R. Allman et coll.[23] au niveau HF/3-21G et sa synthèse par Marie-Claire Lasne et Coll. [24], le **NMF** n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune autre étude. Certains de ses isomères interviennent comme intermédiaires réactionnels dans plusieurs mécanismes en chimie et en biochimie [34]. Une série de calculs semi-empirique, ab-initio (HF et DFT) a été menée dans ce travail pour établir la structure géométrique du **NMF**. Dans le but de savoir si la double liaison $C=N$ joue le même rôle de transmetteur d'électrons π que la double liaison $C=C$ dans le nitrosoéthylène ($H_2C=CH-N=O$) [22], nous avons examiné l'effet de la substitution d'un hydrogène ($RHC=N-CH=O$) par les groupements: **R=OH** (**N-Hydroxy Méthylène Formamide**, **NHMF**) et **R=OCH₃** (**N-Méthoxy Méthylène Formamide**, **NMMF**) [35]. Signalons par ailleurs que le **NHMF** est le plus petit imidate N-acylé. Pour savoir si ce dernier pourrait être considéré comme une entité chimique capable de réagir sans passer par sa forme tautomère, nous avons étudié la tautométrie du **NHMF** dans les cas, non assistée et assistée par une molécule d'eau.

Dans le but d'effectuer des comparaisons et d'enrichir la discussion sur le problème de la non planéité constaté dans les imidates N-acylés, nous avons procédé dans ce mémoire à une étude détaillée du monomère du **N-Benzimidazolyl Ethyl Imidate d'Ethyle** (**BImEI**)

(Figure 2) qui est un imidate simple. Signalons que ce composé d'origine synthétique [36] est un important précurseur dans la synthèse de nombreux composés hétérocycliques à intérêt biologique [37] et agrochimique [38]. D'après l'étude cristallographique réalisée par R. Abderrahim et Coll. [39], le **BImEI** se cristallise dans le système monoclinique avec $Z=4$ (4 molécules par maille). Le lien entre deux molécules suivant l'axe horizontal s'effectue par des liaisons hydrogène intermoléculaires du type N-H...N; par contre le lien entre celles-ci et les deux autres molécules qui se trouvent sur le même plan suivant l'axe vertical n'a pas été décrit. Ces auteurs ont aussi indiqué la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. Signalons par ailleurs que les angles dièdres N=C-N=C détectés dans cette expérience sont de 120 degrés, nous avons constaté au cours de cette étude que ce composé présente un écart à la planéité dans sa forme cristalline. Afin de compléter les données expérimentales, nous avons examiné les modifications structurales qu'engendre la formation du dimère par conséquent la formation des liaisons hydrogène inter et intra moléculaires.

En résumé, nous allons essayer d'expliquer dans ce travail les différentes causes qui peuvent engendrer la non planéité dans les imidates N-acylés (**CCIM** et **NMF**) et dans un imidate non-acylé, le **BImEI** [40-41].

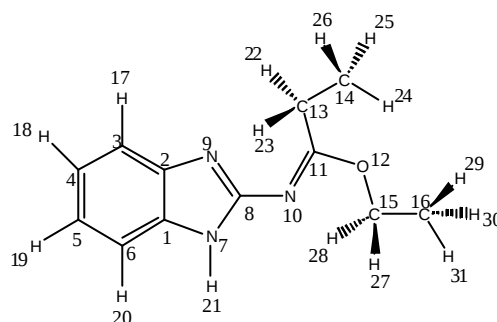


Figure 2: structure et numérotation du monomère du **BImEI**

Cette introduction générale fait l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre est consacré à la présentation des méthodes de la chimie quantique utilisées, à savoir les méthodes ab-initio; Hartree-Fock (HF) et la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT). Nos calculs aux différents niveaux théoriques ont été fait à l'aide du logiciel GAUSSIAN 98 [42].

Nous présentons dans le troisième chapitre une étude de la structure et de la stabilité des différentes conformations du NMF et du NMF substitué dans le cadre de HF, post HF et théorie de la fonctionnelle densité (DFT).

Dans le quatrième chapitre nous étudierons la tautomérie du **N-Hydroxy Méthylène Formamide**.

Le cinquième chapitre sera consacré à une étude structurale comparative d'un imidate N-acylé (CCIM) et d'un imidate non acylé (BImEI).

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous tenterons de dégager les principaux résultats obtenus et présenterons quelques perspectives ouvertes par ce travail.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] Radom L. Lathan W A, Hehre W J and Pople J A, Aust. J. Chem., 25, 1601, **1972**.
- [2] Hagler A T, Leiserowitz L and Tuval M, J. Am Chem Soc, 78, 4600, **1976**.
- [3] Caillet J, Claveric P and Pullman B. Theor Chim Acta, 47, 17, **1978**.
- [4] Nalewajski J, J. Am Chem Soc, 100, 41, **1978**.
- [5] Fogarasi G. Pulay P, Torok F and Bogs J E, Journal of Molecular Structure, 69, 79, **1980**.
- [6] Williams J O, Alsenoy V C and Schafer L, J. Mol Struct. (Theochem), 76, 171, **1981**.
- [7] Radom L and Riggs N V, Aust J Chem, 35, 1071, **1982**.
- [8] Fogarasi G and Balazas A, Journal of Molecular Structure, 133, 105, **1985**.
- [9] Jeffrey G A, Houk K N, Padden-Row M N Rondon N G and Mitra J. J. Am Chem Soc, 107, 321, **1985**.
- [10] Jasien P G, Stevens W J and Krauss M J. Journal of Molecular Structure, 139, 197, **1986**.
- [11] Lim K-T and Franci M M, J. Phys Chem, 91, 2716, **1987**.
- [12] - Popelier P, Lenstra A T H van Alsenoy C and Geise H J, J. Am Soc, 111, 5658, **1989**.
- Yven Jean, Isabelle Demachy, Journal of Molecular Structure 632, 1-3, **2003**
- [13] Kitano M and Kuchitsu K, Bull Chem Soc, Japan, 46, 3048, **1973**.
- [14] Jeffrey G A. Ruble J R. Mc Mullan R K, De Frees D J, Binkley J S and Popic J A. Acta Cryst, B36, 2292, **1980**.
- [15] Hansen E L. Larsen N W and Nicolaisen M. Chem Phys Lett, 69, 69, **1980**.
- [16] Kydd R A and Dunham A R C, J Mol Structure, 69, 79, **1980**.
- [17] Wong M W and Wiberg K B, J Phys Chem, 96, 668, **1992**.
- [18] R. J. Kurland and E. B. Wilson, J. Chem. Phys. 27, 585, **1957**.
- [19] C. C. Costain and J. M. Dowling. J. Chem. Phys. 32, 158, **1960**.
- [20] - E.Hirota, R. Sugisaki, C. J. Nielsen, G. O. Sorensen J. Mol. Spectrosc. 49, 251, **1974**.
- R. F. Nalewajski. J. Am. Chem. Soc. 100, 41, **1978**.
- Géza Fogarazi and péter G. Szalay J. Phys. Chem. 101, 1400-1408, **1997**.
- Horst M. Sulzbach, Paul V. R. Schleyer and Henry F. Schaefer. J. Am. Chem. Soc. 117, 2632-2637, **1995**.
- [21] C. Ouahes Chimie Organique Office des Publications Universitaires.
- [22] - R. George De Maré J. of Molecular Structure, 107, 127-132, **1984**.
- Alain J. P. Devaquet, Roderick E. Townshend and Warren J. Henre. J. Amer Chemical Society. 98, 4068, **1976**.
- Jacques Breulet, Timothy J. Lee J. Amer Chemical Society. 84, 6250, **1984**.
- [23] R. Allmann; R. Kupfer M. Nagel and E.U. Wurthwein; Chem. Ber.117, 1597, **1984**.
- [24] (a) - Marie-Claire Lasne, Jean-louis Ripoll and André theillier J.chem. Research (S) 214 , 215T, **1982** .
(b) - the Aldrich library of infrared spectra second Edition CHARLES J. POUCHERT
- [25] - R. A. Partyka et R. R. Crenshaw, U. S. 4, 001, 1977, 238- Chem. Abst. 86, 155661r, **1977**.
- P. M. Manoury et Coll. J. Med. Chem. 29, 19, **1986**.
- [26] - R. A. Hardy Jr, J. S. Babber U. S. 95, 62258, **1981**.
- V. K. Pandey. Biol. Mem. 8, 74, **1983**.
- [27] - Teijin Ltd, Jpn Kokai Tokkyo Koho C. A. 102, 127340r, **1985**.
- Mothes W. U. Exp. App. Acarol. 8, 27, **1990**.
- [28] Ruediger W. Benz J. Biosci, 34c, 1055, **1979**.
- [29] P. N. Preston. Ed. Wiley New York 46, **1986**.
- [30] R. W. Ward, E. Carl, J. Agric. Food Chem 34, 1005, **1986**.
- [31] A. Widdig, E. Kuehle, F. Grewe. German Patent0. 79, 115589, **1973**.

- [32] A. Harizi, T. Jouini, B. Hajjem, H. Zentour et B. Baccar J. Soc. Alger. Chim. 10, 121, **2000**.
- [33] - B. Hajjem, A. Harizi et B. Baccar. J. Soc. Chim. Tunisie, 8, 505, **1994**.
- A. Harizi, B. Hajjem et B. Baccar, J. Soc. Chim. Tunisie, 10, 675, **1995**.
- [34] - S. Arulmozhirraja, P. Kolandaivel, J. of Mol. Struct. (TheoChem) 429, 165-173, **1998**.
- Tibor Pasinszki and Nicholas P.C. Westwood, J. Phys. Chem. 99, 1649-1654, **1995**.
- K. Senthilkumar; P. Kolandaivel; Computers and Chemistry 26, 207-221, **2002**.
- [35] Y. Belmiloud et M. Brahimi et D. Kheffache. - Modélisation de la structure et de la réactivité des imidates N-acylés -. **Sixième congrès de la Société Algérienne de Chimie. « Mai 2002 - Sétif »**
- [36] - A. Matsen. J. Org. Chem. 42, 610, **1977**.
- L. Clause. Ann. Chem. 287, 360, **1995**.
- [37] P. N. Preston; Condensed Imidazoles in the chemistry of heterocyclic compounds A. Weissberger E. C. Taylor; Ed. Wiley: New York 46, **1986**
- [38] - R. W. Ward; E. Carl; V J. Agric. Food Chem. 34 (6),1005-10, **1986**
- A. Widdig; E. Kuehle; F. Grewe; H. Kaspers; German Patent (DOS) 2206010 (**1973**), C. A 79, 115589 (**1973**).
- [39] R. Abderrahim, T. Jouini, H. Zantour et B. Baccar. J. Soc. Alger. Chim, 11(2),185-191, **2001**.
- [40] Y. Belmiloud et M. Brahimi. - L'apport de la mécanique quantique à la détermination des structures moléculaires par diffractions aux rayons X des imidates N-acylés et non acylés- **Sixième journées d'étude de Chimie Quantique. Constantine 17-18 Mai 2003**.
- [41] Y. Belmiloud et M. Brahimi et D. Kheffache. - Etude Théorique de la structure d'un Imidate N-acylé, Comparaison avec les données Cristallographiques. - **Premier Congrès Algérien de Cristallographie. 2-5 Novembre 2002 « USTHB, Alger»**.
- [42] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

LES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

Introduction

Toute théorie physique résulte d'une synthèse de certaines idées physiques (basées sur l'expérience) et d'un certain appareil mathématique. L'élaboration d'une théorie est toujours un processus compliqué faisant apparaître des contradictions, et qui se développe par une suite d'approximations, néanmoins on discerne dans ce processus contradictoire tout au moins à ses débuts, une structure logique déterminée comportant trois étapes successives :

1^{ère} étape lors de laquelle on formule et on précise le sens des idées de base afin de jeter les fondements physiques de la théorie.

2^{ème} étape lors de laquelle on cherche un appareil mathématique adéquat aux idées physiques et permettant de raccorder les deux, ce qui revient à postuler la signification qu'on attache aux différents symboles mathématiques (afin que les relations mathématiques expriment les lois physiques).

3^{ème} étape où l'appareil mathématique, revêtu d'une signification physique concrète, est mis en œuvre. Les résultats théoriques nouveaux qu'on obtient sont alors vérifiés si possible par l'expérience, ce qui permet d'affiner le contenu physique de la théorie et de perfectionner son appareil mathématique. C'est ainsi que la mécanique quantique a trouvé son origine dans les travaux de Planck sur l'interprétation du spectre du corps noir, et des années durant, elle n'a cessé de se développer pour apporter des solutions à des faits que l'expérience avait pu résoudre. Dans ce présent travail, on s'intéressera essentiellement aux méthodes de la chimie quantique qui a pour objectif l'étude de la structure, des propriétés et de la réactivité des substances matérielles, grâce à un formalisme basé sur la dite mécanique quantique.

Théorie de la Fonctionnelle Densité

Cette méthode offre, pour la plupart des structures moléculaires complexes, une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observations physiques associés. Ce développement important tant au niveau théorique qu'au niveau développement informatique de logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur

des systèmes relativement complexes. Cette méthode est largement utilisée ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques ab-initio de Hartree-Fock et post Hartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et elle est d'autre part plus facile d'emploi.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est issue d'une série de méthodes développées dans le souci constant d'améliorer la méthode de Hartree-Fock (HF). L'approche HF présente en effet les inconvénients suivants:

- ❖ Non prise en compte de la corrélation pour les électrons à spins antiparallèles.
- ❖ Utilisation d'un opérateur d'échange non local non satisfaisant tant sur le plan conceptuel (interprétations physiques obscures) que pratique (économie en temps de calcul).

Pour introduire la corrélation, plusieurs méthodes ont été utilisées, en particulier la méthode d'interaction de configuration (variationnelle) **IC**, la méthode du champ auto-cohérent multi-configurationnelle **MCSCF** et la méthode d'IC perturbative de type Moller-Plesset **MP**.

Ces méthodes ont permis une amélioration de la précision mais augmentent de manière considérable le temps de calcul déjà élevé dans HF.

La méthode X_α de Slater [20] propose à l'inverse une approximation locale de l'échange (exprimée en fonction de la densité électronique du système) qui permet de réduire le temps de calcul (croissant en n^3 au lieu de n^4 pour HF).

C'est finalement la théorie de la fonctionnelle de la densité, construite à partir des travaux de Hohenberg et Kohn qui permet de pallier à la fois aux deux insuffisances de la théorie de HF. Cette approche permet en effet l'utilisation d'un potentiel local pour l'échange (qui n'est autre que celui utilisé dans la méthode de X_α) et une prise en charge satisfaisante des effets de corrélation. Les fondements de la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique sont très différents de ceux des méthodes conventionnelles ab-initio. Cependant, comme nous allons le voir dans cette partie, ils peuvent néanmoins être exposés en leur faisant référence.

Equation de Schrödinger.

En mécanique quantique, le traitement de tout système passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [1] dépendante du temps :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H(t) \Psi(t) \quad (1)$$

Où $H(t)$ et $\Psi(t)$ sont respectivement l'opérateur hamiltonien et la fonction d'onde.

En absence d'un champ extérieur (ou dans un champ extérieur constant) tous les instants sont équivalents vis à vis du système physique envisagé (état stationnaire), ce qui nous conduit à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

$\hat{H}$: Opérateur hamiltonien du système étudié

Ψ : Fonction d'onde du système

E : Energie du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire à N électrons de coordonnée

($\mathbf{r}$) et de M noyaux de coordonnée ($\mathbf{R}$) s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) \quad (3)$$

où

$$\hat{T}_E(r) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{T}_N(R) = \sum_{K=1}^M \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique nucléaire}$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \quad \text{Opérateur d'interaction électron - noyau}$$

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Opérateur d'interaction électron - électron}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} \quad \text{Opérateur d'interaction noyau - noyau}$$

L'hamiltonien du système (3) étant fonction non seulement des coordonnées électroniques mais aussi des coordonnées nucléaires, la fonction d'onde totale du système est alors fonction

des coordonnées tant électroniques (r) que nucléaires (R) $\Psi(r,R)$. Cela complique considérablement la recherche des solutions de l'équation (2).

Dans les calculs pratiques des propriétés moléculaires on a tendance à séparer les mouvements nucléaire et électronique.

Approximation de Born – Oppenheimer

L'approximation fondamentale de M. Born et R. Oppenheimer [2] consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en considérant, lors de l'étude de la structure électronique moléculaire, que les noyaux sont immobiles du fait de leur grande masse comparée à celle de l'électron. En terme de mécanique quantique, une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale d'une molécule $\Psi(r,R)$ est exprimable sous forme de produit des fonctions électroniques $\Psi_{el}(r,R)$ et nucléaire $\Psi_N(R)$.

$$\Psi(r,R) = \Psi_{el}(r,R) \Psi_N(R) \quad (4)$$

Les coordonnées R font partie de Ψ_{el} en tant que paramètres.

Ceci nous permet d'écrire :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r,R) = E_{el} \Psi_{el}(r,R) \quad (5)$$

Avec:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el}(r) + \hat{V}_{elN}(r,R) + \hat{V}_{el el}(r) \quad (6)$$

$\hat{H}_{el}$ est l'hamiltonien électronique, Ψ_{el} est la fonction d'onde électronique qui dépend explicitement des coordonnées (r) des électrons et paramétriquement des coordonnées nucléaires (R).

$$E_{tot}(R) = E_{el}(R) + V_{NN}(R) + T_N(R) \quad (7)$$

Le terme de répulsion des noyaux $V_{NN}(R)$ est ajouté à $E_{el}(R)$, ainsi $E_{tot}(R)$ représente l'énergie totale du système pour une position donnée des noyaux.

La fonction d'onde nucléaire (décrivant le mouvement de vibration des noyaux) est solution de l'équation de Shrödinger vibrationnelle:

$$\hat{H}_{vib} f_{vib}(R) = E_{vib} f_{vib}(R) \quad (8)$$

où:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{vib} &= -\sum_k \frac{1}{2} \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \hat{V}_{NN}(R) \\
 &= -\sum_k \frac{1}{2} \frac{\nabla_k^2}{M_k} + E_{tot}(R)
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

est l'opérateur hamiltonien de M noyaux dont le potentiel d'interaction serait la fonction E_{tot} déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger électronique.

L'approximation de Born Oppenheimer peut perdre sa validité pour des systèmes présentant un fort couplage vibronique, mais des études spectroscopiques montrent que l'on peut l'utiliser dans la plupart des cas.

Méthode de Hartree-Fock:

La méthode de Hartree Fock [3,4] repose essentiellement, sur le modèle à particules indépendantes et sur l'utilisation du principe variationnel [5].

a- Modèle à particules indépendantes

Pour un système à N électrons, l'équation de Schrödinger (5) que nous écrivons par la suite pour simplifier $\hat{H} \Psi = E \Psi$ est impossible à résoudre exactement à cause de la présence des termes de répulsion électronique $\frac{1}{r_{ij}}$ qui interdisent la séparation des coordonnées de chaque électron, cela signifie qu'une fonction multi-électronique Ψ ne peut pas être exactement décrite par un produit de fonctions mono-électroniques Ψ_i .

On suppose cependant en première approximation que Ψ peut se mettre sous la forme d'un produit de N spin orbitales mono-électroniques $\Psi_i(r, s)$ orthonormées chacune produit d'une fonction des coordonnées d'espace $\Phi_i(r)$ et d'une fonction de spin $s(\Delta)$ [$a(\Delta)$ ou $b(\Delta)$], selon que l'état de la composante de spin de l'électron est $s(\Delta) = \pm \frac{1}{2}$.

Pour tenir compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli, lié à des systèmes de fermions, qui suppose l'anti-symétrie de la fonction d'onde, on écrit la fonction d'onde normalisée et anti-symétrisée fondée sur le produit de Hartree, sous forme d'un déterminant de Slater [6]:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \dots & \Psi_N(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \dots & \Psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \dots & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Psi_1(1) \dots \Psi_N(N)| \quad (10)$$

b- Méthode LCAO-SCF

La méthode repose sur l'utilisation du théorème qui stipule que la valeur moyenne de E dans tout état de $|\Psi\rangle$ est une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental E_0 :

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (11)$$

En utilisant ce théorème RITZ a montré qu'il existe une équivalence entre résoudre l'équation de Schrödinger $H \Psi = E \Psi$ et optimiser la valeur moyenne de H dans un état donné $|\Psi\rangle$:

$$d \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (12)$$

La détermination des spin orbitales Ψ_i peut donc être effectuée en minimisant $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ tout en maintenant les Ψ_i orthonormées.

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = d_{ij} \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (13)$$

On utilisera donc une méthode de minimisation avec contrainte où sont introduits les multiplicateurs de Lagrange e_{ij} . La fonctionnelle à minimiser est :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \sum_j e_{ij} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (14)$$

L'application du principe variationnel à cette fonction s'écrit :

$$d \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_i \sum_j e_{ij} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \right] = 0 \quad (15)$$

et conduit aux équation de HF suivantes :

$$\hat{F}(1) \Psi_i(1) = \sum_{j=1}^N e_{ij} \Psi_j(1) \quad i = 1, \dots, N \quad (16)$$

où e_{ij} représente un élément de la matrice énergie et $\hat{F}$ l'opérateur mono-électronique de Fock, fonctionnelle de Ψ_i :

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (17)$$

qui contient la contribution cinétique électronique et potentielle électron-noyau et où la répulsion électron-électron est remplacée par sa valeur moyenne.

Les opérateurs de Coulomb $\hat{J}_j$ et d'échange $\hat{K}_j$ ont pour expression :

$$\hat{J}_j(1) \Psi_i(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(2) dt_2 \right] \Psi_i(1) \quad (18)$$

$$\hat{K}_j(1) \Psi_i(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) dt_2 \right] \Psi_j(1) \quad (19)$$

Physiquement, l'opérateur de Coulomb est interprété comme suit :

Le numérateur $\Psi_j^*(2) \Psi_j(2)$ est la densité de charge de l'électron (2) répartie sur toute l'orbitale Ψ_j .

L'intégrale $J_j(1)$ correspond donc au potentiel de répulsion électrostatique dû à l'électron (2) lorsque sa position est moyennée par l'orbitale Ψ_j .

L'opérateur d'échange quant à lui, ne peut être défini que lorsqu'il agit sur une fonction d'onde particulière et le résultat de cette action n'est pas proportionnel à la fonction de départ (contrairement au cas de l'opérateur de Coulomb). Ce caractère non local de l'opérateur d'échange n'a pas d'analogue classique et en rend l'interprétation délicate.

Le terme d'échange doit en fait son existence à l'anti-symétrie de la fonction d'onde totale et serait absent si cette dernière n'était qu'un simple produit de Hartree . Il est donc caractéristique de la nature fermionique du système et n'apparaît que lorsque les projections de spin des électrons occupant les orbitales Ψ_i et Ψ_j sont parallèles.

- L'opérateur de Fock est un opérateur hermétique, par suite (e_{ij}) est une matrice hermétique qui peut être diagonalisée par une transformation unitaire des orbitales . Une telle opération laisse invariant le déterminant de Slater, la densité électronique et par suite l'hamiltonien de Fock .

Finalement les opérateur de HF sont ainsi obtenus dans leur forme canonique :

$$\hat{F}(1) \Psi_i(1) = e_i \Psi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (20)$$

Dans cette formule les e_i représentent les énergie des spin orbitales canoniques de HF et ont pour expression :

$$e_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (21)$$

avec

$$h_{ii} = \int \Psi_i^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_k} \right] \Psi_i(1) dt_1 \quad \text{intégrales mono-électroniques}$$

$$J_{ij} = \iint \Psi_i(1) \Psi_i^*(1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j^*(2) \Psi_j(2) dt_1 dt_2 \quad \text{intégrales de Coulomb}$$

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) \Psi_j^*(2) dt_1 dt_2 \quad \text{intégrales d'échange}$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{HF} &= \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N e_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|R_K - R_L|} \\ &= \sum_{i=1}^M h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|R_K - R_L|} \end{aligned} \quad (22)$$

Ψ_{HF} étant défini par la relation **(10)** (déterminant de Slater)

Il est intéressant de noter que comme on a toujours $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$, lorsque $i = j$, on a la relation $J_{ii} - K_{ii} = 0$

C'est à dire il n'existe pas de terme parasite à ce qu'on appelle couramment la self interaction. Ceci constitue une des différences importantes entre la théorie de HF et celle de la fonctionnelle de la densité où ce problème se pose.

Notons par ailleurs que l'énergie totale n'est pas la somme des énergies orbitales, puisque les équations de HF **(16)** comportent des termes d'interaction donnés par les intégrales de Coulomb et d'échange.

C- Equation de HF-Roothan (HF-R)

Pour simplifier le calcul des équations de HF, difficiles à résoudre telles quelles, on utilise la méthode LCAO développée par Roothan [7], qui consiste à supposer que chaque spin orbitale Ψ_i peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques C_p :

$$\Psi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} c_p \quad (23)$$

Signalons que les orbitales atomiques introduites ne sont pas nécessairement des fonctions propres de l'hamiltonien atomique et n'ont donc pas de signification physique immédiate, mais ce sont des fonctions mono-électroniques centrées sur les noyaux.

Les équations **(20)** se mettent alors sous la forme matricielle :

$$F C = S C e \quad (24)$$

où

F est la matrice de Fock

C la matrice des coefficients du développement LCAO

e la matrice dont la diagonale est composée des valeurs propres des orbitales

S la matrice de recouvrement entre les OA, d'éléments :

$$S_{pq} = \int c_p^*(1) c_q(1) dt_1 = \langle c_p | c_q \rangle \quad (25)$$

Les éléments de la matrice de Fock s'écrivent à présent :

$$F_{pq} = \langle c_p | \hat{F} | c_q \rangle = h_{pq} + \sum_{r,s}^M p_{rs} \left[\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right] \quad (26)$$

où

h_{pq} est le terme mono-électronique, $\langle pq | rs \rangle$ représente les intégrales à deux électrons :

$$\langle pq | rs \rangle = \iint c_p^*(1) c_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} c_r(1) c_s(2) dt_1 dt_2 \quad (27)$$

et p_{rs} est un élément de la matrice densité :

$$p_{rs} = 2 \sum_i^{occ} C_{ri} C_{si} \quad (28)$$

bien que les équations de HF-R constituent une simplification du problème à N électrons, leur résolution n'en reste pas moins ardue à cause du fait que l'opérateur de Fock dépend des solutions des équations elles même .

Une procédure de calcul itérative dite SCF (self consistent field) doit alors être mise en œuvre.

d- Résolution d'équations complexes par la méthode auto-cohérente SCF

L'équation matricielle (24) peut être simplifiée dans le cas de fonctions de base orthogonales:

$$\bar{F} \bar{C} = \bar{C} \bar{e} \quad (29)$$

Les notations $\bar{X}$ indiquent que les matrices $\bar{F}$ et $\bar{C}$ sont exprimées dans la nouvelle base orthogonale. Le passage de l'équation (24) à l'équation (29) se fait à l'aide d'une transformation unitaire. La technique d'orthogonalisation la plus utilisée est celle de Löwdin [8] , dans laquelle la nouvelle matrice de Fock $\bar{F}$ se déduit de l'ancienne F par :

$$\bar{F} = X^T F X \quad \text{avec} \quad (X = S^{-1/2}) \quad (30)$$

La résolution de l'équation (29) conduit à un ensemble de fonctions propres $\{\Phi_i\}$ et de valeurs propres (e_i) . En pratique, puisque la matrice F dépend des OM qui dépendent elles mêmes de la matrice des coefficients C , cette résolution doit se faire au moyen d'un processus

auto-cohérent , c'est à dire de façon itérative. Les grandes lignes de ce processus sont après n étapes :

- 1- Utilisation des fonctions $\Phi_i^{(n)}$ pour la construction des fonctions d'onde $\Psi^{(n)}$ et calcul des matrices $F^{(n)}$ et $S^{(n)}$
- 2- Orthogonalisation de la base $\{ \Phi_i^{(n)} \}$ et expression de la matrice $\bar{F}^{(n)}$
- 3- Résolution de l'équation (29) et obtention des fonctions $\Phi_i'^{(n+1)}$
- 4- Réexpression des fonctions $\Phi_i'^{(n+1)}$ en fonctions orthogonales $\Phi_i^{(n+1)}$
- 5- Construction de la fonction d'onde totale $\Psi^{(n+1)}$
- 6- Comparaison des fonctions d'onde $\Psi^{(n)}$ et $\Psi^{(n+1)}$ (ou des densités électroniques $r^{(n)}$ et $r^{(n+1)}$)
- 7- si $|\Psi^{(n)} - \Psi^{(n+1)}|$ est inférieur au critère de convergence, le processus SCF a convergé, c'est à dire que les fonctions sont alors les spin orbitales Φ_i canoniques de HF et $\Psi^{(n+1)}$ s'identifie à Ψ_{HF} sinon retour à l'étape 1 avec les nouvelles fonctions $\Phi_i^{(n+1)}$.

Il est important de souligner ici que dans les méthodes LCAO, le nombre et la qualité des fonctions de base choisies pour exprimer chaque OA Φ_i dans l'équation (23) conditionnent la qualité de la résolution de l'équation (20).

Plutôt qu'une seule fonction de base par OA , on utilise généralement une combinaison linéaire de n fonctions C_m (base dite nX)

e- Choix de la base

L'aptitude de tel ou tel calcul dépend de façon substantielle des choix des fonctions atomiques de base, car cette série doit présenter une convergence assez rapide, en effet un petit nombre d'orbitales atomiques doivent approcher l'orbitale moléculaire avec une précision requise. Donc il existe trois critères essentiels de choix des fonctions de base:

- les fonctions de base doivent donner des résultats proches de ceux obtenus par la vraie fonction d'onde (par exemple, à proximité des noyaux et à grande distance de ces derniers).
- Les fonctions de base doivent permettre le calcul analytique des intégrales requises afin de faciliter la tâche de calcul.
- Leur nombre ne doit pas être élevé du fait du risque de la complexité des intégrales biélectroniques multicentres de type $\langle p \, q / r \, s \rangle$ (27).

On distingue deux types de bases habituellement utilisées dans le calcul ab-initio :

- Bases formées par les orbitales de Slater
- Bases formées par les orbitales Gaussiennes.

• **Base d'Orbitales de Slater :** Slater Type Orbital (STO) [9].

Elles sont déduites à partir des orbitales hydrogénoïdes

$$c(r, x) = N r^{n-1} \exp(-x r) Y_L^m(q, f) \quad (31)$$

$Y_L^m(q, f)$ sont les harmoniques sphériques .

X est l'exposant de Slater obtenu à partir de la règle empirique de Slater .

N est le Coefficient de normalisation:

$$N = \frac{(2x)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \quad (32)$$

les bases STO présentent l'inconvénient d'engendrer des calculs d'intégrales compliqués et longs, ce qui limite son utilisation seulement aux petits systèmes, comme les atomes ou les molécules diatomiques.

• **Base d'orbitale Gaussiennes** : « Gaussian Type Orbital » **GTO** :

BOYS [10] a proposé en 1950 d'utiliser un jeu d'orbitales atomiques de type gaussienne (GTO) pour approcher chacune des orbitales atomiques de Slater (STO).

$$c(r, q, f) = N r^{n-1} \exp(-x r^2) Y_L^m(q, f) \quad (33)$$

N est le facteur de normalisation:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n} (n-1)!}{(2n-1)!}} \sqrt{\frac{(2x)^{2n+1}}{p}} \quad (34)$$

une STO de symétrie donnée est représentée par une combinaison linéaire de GTO de même symétrie:

$$c = \sum C_i g_i(a_i) \quad (35)$$

on détermine alors l'ensemble des exposants a_i et des coefficients C_i qui permettent une bonne description de la STO.

L'avantage des fonctions Gaussiennes est que le calcul des intégrales biélectroniques peut se faire analytiquement. En effet le produit de deux fonctions gaussiennes quelconques ayant leurs centres sur les atomes a et b est une autre fonction gaussienne dont le centre est situé en un point c. Cela permet de réduire le calcul d'une intégrale à 4 centres <ab/cd> à une intégrale bicentrique <c/d> beaucoup plus simple. Le défaut essentiel réside dans leur comportement au voisinage du noyau ainsi qu'à grande distance. Pour décrire donc d'une façon efficace la forme des orbitales atomiques il faut plusieurs Gaussiennes, ce qui fait croître rapidement la dimension de la base. C'est ainsi qu'une solution judicieuse a été adoptée, celle-ci consiste à considérer une nouvelle base de fonctions contractée (une combinaison linéaire de Gaussiennes primitives dont les coefficients et les exposants sont fixes et optimisés une fois pour toutes à partir d'un calcul atomique), elle est de forme :

$$g_c = \sum_{i=1}^n C_i g_p \quad (36)$$

g_c =l'ensemble des fonctions contractées.

g_p =l'ensemble des fonctions primitives

bases atomiques minimales**A/- base simple ZETA [11,12] :**

Chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussienne primitives, contractées en une fonction.

$$\text{STO-}n\text{G} \quad n=3,4,\dots,6 \quad (37)$$

B/- base Split-Valence double ZETA :

Elle sont désignées par la notation :

$$n\text{-xyG} \quad [13] \quad (38)$$

exemple : 3-21G [14,15], 4-31G [16], 6-31G [16,17].

Où chaque orbitale atomique interne est représentée par n Gaussiennes primitives contractées en une seule fonction, quant aux orbitales de valence (s et p , de même nombre quantique) elles seront décrites par n Gaussiennes primitives contractées en deux fonctions.

C/- base split-Valence triple ZETA :

Elle sont désignées par la notation :

$$n\text{-xyzG} \quad (39)$$

Les OA de cœur sont décrites par n Gaussiennes primitives contractées en une fonction, mais les Orbitales de valences dans ce cas seront décrites par trois fonctions Gaussiennes x , y , z .

bases enrichies

Les bases enrichies incluent des orbitales atomiques qui ne sont pas occupées dans l'état fondamental en plus des fonctions représentant les OA de cœur et de valence, qui sont soit :

1/- des orbitales de Polarisation [18] : Ce sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome (p pour l'Hydrogène, d pour l'Oxygène ...etc.). Elles servent à décrire l'hybridation et la polarisation des nuages atomiques.

-Une étoile (*) signifie : Orbitale de polarisation sur chaque atome lourd (3-21G*)

-Deux étoiles (**) signifie : Orbitale de polarisation sur tous les atomes y compris les Hydrogènes (3-21G**).

2/- **des orbitales diffuses** [19] : Ce sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome (3s ou 3p pour le carbone et l'Oxygène par exemple....etc). elles sont utilisées dans l'étude des ions négatifs.

-un (+) signifie : Orbitale diffuse sur chaque atome lourd (3-21+G)

-deux (++) signifie : Orbitale diffuse sur tous les atomes, y compris l'Hydrogène.

Traitement de la corrélation:

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons de spin opposé. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater [6] Ψ^{HF} comme fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même point de l'espace il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèles. Ceci introduit une erreur systématique sur le calcul de l'énergie électronique totale E_{HF} . Il en résulte une erreur de corrélation inhérente à l'approximation LCAO-MO.

L'énergie de corrélation est par suite définie par la différence:

$$E_C = E_{\text{exa}} - E_{HF} \quad (40)$$

Où E_{exa} est l'énergie exacte (non relativiste), qui serait obtenue si la fonction d'onde décrivant le système électronique était exacte. Comme E_{HF} a été obtenue par un calcul variationnel, on aura nécessairement $E_{HF} > E_{\text{exa}}$, et l'énergie de corrélation sera négative c'est à dire qu'elle contribue comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

Toutefois, comparée aux énergies d'interaction coulombienne J et d'échange K , l'énergie E_C reste généralement très faible.

La corrélation électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes: la corrélation dynamique qui concerne les paires d'électrons localisées autour d'un même noyau (et dont le traitement est l'un des points forts des méthodes DFT) et la corrélation non dynamique qui concerne les paires d'électrons partagées par plusieurs noyaux.

Une stratégie utilisée pour introduire la corrélation dans la fonction d'onde en prenant l'approximation HF comme point de départ, consiste à développer la fonction d'onde sur plusieurs déterminants:

$$|\Psi\rangle = \sum_k C_k D_k \quad (41)$$

c'est la technique employée dans les méthodes multi-configurationnelles:

- interaction de configuration variationnelle (IC).
- champ auto-cohérent multi-configurationnelle (MCSCF).
- interaction de configuration perturbative de type Moller-Plesset (MP).

Cette technique consiste à utiliser deux types de spin orbitales obtenues par la résolution de l'équation de HF:

- les N spinorbitales occupées qui sont utilisées par la fonction $|\Psi_{HF}\rangle$.
- Les orbitales virtuelles orthogonales aux spin orbitales occupées; il en existe une infinité dans la limite de HF .

L'ensemble des spin orbitales occupées et virtuelles forment une base orthonormée parce que l'opérateur de Fock est hermitique.

Traitement de l'échange par Slater - Méthode X-a

L'approximation X- α de Slater [20] consiste à simplifier les équations de HF en remplaçant l'opérateur d'échange non local de l'équation (16):

$$K_J(1)\Psi_{ji}(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) dr_2 \right] \Psi_j(1)$$

par un opérateur moyen local.

Si l'on reprend les équations de HF (16, 17, 18 et 19):

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} + \sum_{J=1}^N [J_J(1) - K_J(1)]$$

$$J_J(1)\Psi_i(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(2) dt \right] \Psi_i(1)$$

$$F(1)\Psi_i(1) = e_i \Psi_i(1) \quad i=1, \dots, N$$

on développe l'équation (16) et on obtient:

$$h(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} dt_2 \right] \Psi_i(1) - \sum_{j=1}^N d(m_s^i, m_s^j) \left[\int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_i(2)}{r_{12}} dt_2 \right] \Psi_j(1) = e_i \Psi_i(1) \quad (42)$$

avec

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} \quad (43)$$

il apparaît clairement qu'à cause du terme d'échange (dernier terme à gauche de l'égalité (42)), Ces équations ne peuvent pas se mettre sous la forme d'une équation monoélectronique.

En multipliant et en divisant le terme d'échange par $\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)$, l'équation (42) peut alors se mettre sous la forme plus exploitable.

$$h(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} dt_2 \right] \Psi_i(1) + \left[\int j_{xi}(1,2) \frac{1}{r_{12}} dt_2 \right] \Psi_i(1) = e_i \Psi_i(1) \quad (44)$$

Dans cette équation, le terme $j_{xi}(1,2)$ représente la densité de charge d'échange:

$$j_{xi}(1,2) = - \sum_{j=1}^N d(m_s^i, m_s^j) \frac{\Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2)\Psi_i(1)\Psi_j(2)}{\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (45)$$

Vérifiant la condition:

$$\int j_{xi}(1,2) dt_2 = -1 \quad (46)$$

Cette distribution de charge peut être interprétée comme suit:

- un électron, à la position 1 est accompagné par une distribution de charge d'échange, due aux électrons de même spins (le terme d'échange de l'équation (42) n'étant non nul que pour des spins parallèles.
- Par ailleurs, cette distribution de charge est de signe opposé à celle de l'électron, puisque d'après le principe de Pauli, on ne peut trouver deux électrons de même spin au même endroit.

Tout se passe donc comme si un électron ayant la fonction d'onde centrée à la position 1 était entouré d'un trou de Fermi de densité de charge égale à 1, ce "trou" empêchant l'approche des électrons de même spin.

La distribution de charge $j_{xi}(1,2)$ étant différente pour chaque Ψ_i , Slater pour simplifier la résolution de l'équation (44) prend une valeur moyenne, la même pour tous les Ψ_i , de cette distribution d'échange:

$$\bar{j}_x(1,2) = \sum_{i=1}^N P_i j_{xi}(1,2) \quad (47)$$

Avec:

$$P_i = \frac{\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)}{\sum_{i=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (48)$$

P_i étant la probabilité de trouver un électron à la position 1 dans l'orbitale Ψ_i .

Soit encore:

$$\bar{j}_x(1,2) = - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2)\Psi_i(1)\Psi_j(2)}{\sum_{i=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (49)$$

Slater définit ainsi un potentiel d'échange moyen (le même pour tous les électrons):

$$\bar{V}_x(1) = \int \frac{\bar{j}_x(1,2)}{r_{12}} dt_2 = - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1)\Psi_j(2) dt_2}{\sum_{i=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (50)$$

En se plaçant dans le cadre du modèle d'un gaz d'électrons homogène, Slater aboutit à une expression simplifiée de ce potentiel d'échange:

$$\bar{V}_x^{Slater}(1) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3} (j(1))^{1/3} \quad (51)$$

Plus tard, Gaspar [21] et Kohn-Sham[22], en partant de l'expression de l'énergie totale(plutôt que de l'équation de Schrödinger monoélectronique), aboutissent par application du principe variationnel à une expression du potentiel d'échange moyen, identique à celle de Slater à un facteur 2/3 près. L'utilisation du potentiel d'échange de Gaspar et Kohn-Sham fournit de

meilleurs résultats pour l'énergie totale et les fonctions d'onde Ψ_i , que celle du potentiel d'échange de Slater.

Pour résoudre cette ambiguïté, Slater propose d'utiliser dans l'expression du potentiel d'échange un paramètre α ajustable (d'où le nom de la méthode):

$$V_{xa}(1) = -\frac{3}{2}a \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3} (j(1))^{1/3} \quad (52)$$

avec:

$$\begin{cases} a = 1 & \text{Slater} \\ a = \frac{2}{3} & \text{Gaspar, Khon et Sham} \end{cases} \quad (53)$$

C'est ce terme qu'il insère dans l'équation de Schrödinger monoélectronique (7), pour obtenir l'équation $X\alpha$:

$$\left[h(1) + \int \frac{j(2)}{r_{12}} dt_2 \bar{V}_{xa}(1) \right] \Psi_i^{xa}(i) = e_i^{xa} \Psi_i^{xa}(i) \quad (54)$$

Au point de vue pratique, les méthodes $X\alpha$ ont l'avantage de permettre des économies de calcul considérable pour les grands systèmes vis à vis de la méthode HF; le nombre de fonctions de base passe de n^4 pour HF à n^3 dans le cadre LCAO- $X\alpha$.

Par ailleurs, ces méthodes conduisent à des résultats aussi bons, voire meilleurs dans certains cas que ceux de HF. C'est pourquoi il existe deux points de vue différents quant à l'analyse de cette approximation:

- d'un côté on peut la voir comme une approximation aux équations HF (c'est le sens de la démarche de Slater).
- d'un autre côté, on peut la voir comme faisant partie d'une hiérarchie de méthodes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

On verra, en effet que Kohn et Sham aboutissent avec leurs équations monoélectroniques, dans le cadre de l'approximation de la densité locale à l'équation $X\alpha$ de Slater lorsque la corrélation est négligée.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Après avoir développé la théorie de HF et ses limites, nous avons énuméré les solutions partielles apportées à ses défauts. Ces solutions sont apportées d'une part par les méthodes d'interaction de configuration toutes confondues qui résolvent le problème de la corrélation électronique dont souffrait la théorie de HF et d'autre part par les méthodes du type $X\alpha$ qui corrigent l'erreur introduite par le terme d'échange dans les équations de HF. Mais aucune des deux types de méthodes n'apporte de solutions complètes aux deux défauts simultanément et c'est dans cet esprit là que la théorie de la fonctionnelle de la densité est développée.

Qu'est ce qu'une fonctionnelle?

Une fonctionnelle $G(f)$ est une fonction qui a pour variable de base la fonction f , c'est à dire qu'une fonctionnelle fait correspondre un scalaire à une fonction. Un exemple de fonctionnelle est donné par $E_{\text{HF}}(\Psi_{\text{HF}})$ qui donne l'expression de l'énergie E_{HF} à partir de la fonction Ψ_{HF} .

Une fonctionnelle est "locale" si elle dépend exclusivement de f , et "non locale" si elle dépend en plus de f d'autre grandeurs telles que par exemple le Gradient (∇) ou le laplacien (Δ) de f .

L'idée centrale de la DFT est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non pas à l'aide de la fonction d'onde $\Psi(x^n)$ ($4n$ variables) mais plutôt en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ (4 variables) [ref]. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelle:

$$E = F[r] = T[r] + E_{\text{Ne}}[r] + V_{\text{ee}}[r] \quad (55)$$

où

$T[r]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{\text{Ne}}[r]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau:

$$E_{\text{Ne}}[r] = \int V(r) r(r) dr \quad (56)$$

$V_{\text{ee}}[r]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui est décomposée en deux fonctionnelles:

$$V_{ee}[r] = J[r] + E_{xc}[r] \quad (57)$$

où $J[r]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que:

$$J(r) = \frac{1}{2} \iint r(r_1) r(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (58)$$

et $E_{xc}[r]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les interactions électron-électron non classiques, cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[r]$ et d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[r]$:

$$E_{xc}[r] = E_x[r] + E_c[r] \quad (59)$$

les premiers travaux sur la DFT remontent à 1927, avec Thomas et Fermi [23-27] qui eurent l'idée de traiter les électrons du système par un gaz homogène d'électrons libres non interagissant, conduisant à une forme analytique de l'énergie, Les différentes hypothèses émises dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi seront développées dans l'annexe A. Dans leur modèle, l'interaction électronique V_{ee} est limitée à la seule répulsion coulombienne classique $J(r)$. Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac[28] y ajoute quelques années plus tard (1930) une fonctionnelle d'échange, elle aussi calculée analytiquement. Le problème majeur de ces deux modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche et en sous couche des atomes et à traiter la liaison chimique. En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes.

Plusieurs autres auteurs, en s'appuyant sur les modèles de Thomas-Fermi (TF) et Thomas-Fermi-Dirac (TFD), comme Weisacker, en s'appuyant sur les travaux de Wigner [29] ont eu l'intuition d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique. Il est en effet important de calculer plus précisément l'énergie cinétique T , puisqu'elle représente le plus grand terme des autres composantes de l'énergie électronique du système. En effet, toute approximation à T a des répercussions dramatiques sur l'énergie totale.

Si elle présente l'avantage de décrire la liaison chimique, cette nouvelle fonctionnelle de Von Weizsacker [30] est dans l'impossibilité de décrire des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation. Même si ces modèles présentent de grandes lacunes dans la

mesure où ils ne décrivent pas le modèle en couche des atomes, et la liaison chimique respectivement pour les modèles de TF et TFD d'une part et dans l'impossibilité de décrire les ions négatives pour le modèle de Weisacker d'autre part, il est prouvé, après la publication des théorèmes de Hohenberg et Kohn [31] (1964), qu'à l'état fondamental, le modèle de TF peut être considéré comme une approximation d'une théorie plus exacte qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il existe donc une fonctionnelle énergie $E[r]$ exacte et il existe un principe variationnel exact dont le modèle de Thomas et Fermi serait une approximation.

LES THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN:

Nous rappelons que l'Hamiltonien d'un système à N électrons de coordonnées (r) se déplaçant dans un potentiel engendré par M noyaux de coordonnées (R) supposés fixes est défini par l'équation (6):

$$\hat{H} = \hat{T}_{el}(r) + \hat{V}_{elN}(r, R) + \hat{V}_{el-el}(r)$$

$$\hat{T}_{el}(r) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i^2 \quad \text{Opérateur d'énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{V}_{el-el}(r) = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Opérateur d'énergie de répulsions électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{elN}(r, R) = \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad \text{Opérateur d'énergie d'attraction électron-noyaux}$$

Pour ce système, le potentiel extérieur $v(r)$ fixe l'hamiltonien et détermine ainsi avec N toutes les propriétés de l'état fondamental: la fonction d'onde Ψ , l'énergie E et la densité électronique $r(r)$ sont donc des fonctionnelles de $v(r)$.

A la place de N et $v(r_i)$, Hohenberg et Khon utilisent la densité électronique $\rho(r)$ (nombre d'électrons par unité de volume) comme variable de base. Cette dernière est définie à partir de la fonction d'onde multiélectronique de l'état fondamental $\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ comme suit:

$$r(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (60)$$

Avec

$$\int r(r)dr = N \quad (61)$$

N: nombre d'électrons total

Premier Théorème de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg et Kohn s'explique comme suit :

Si on fait l'hypothèse que toute densité $r(r)$ est construite à partir d'une fonction Ψ représentant l'état fondamental du système pour un certain potentiel $v(r)$, alors si Ψ_1 est l'état fondamental dans le potentiel $v_1(r)$ et Ψ_2 l'état fondamental dans le potentiel $v_2(r)$, on a l'implication:

$$r_1(r) = r_2(r) \Rightarrow v_2 = v_1 + \text{constante}$$

en d'autres termes, Hohenberg et Kohn montrent que $v(r)$ est une fonctionnelle unique de $r(r)$.

Ce théorème peut être démontré d'une manière simple (démonstration par l'absurde):

Si nous faisons comme hypothèse de départ qu'il existe deux potentiels externes v et v' différents de plus d'une constante, chacun donnant la même densité ρ pour son état fondamental, cela suppose que nous avons deux Hamiltonien $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ pour lesquels les densités de l'état fondamental sont identiques, alors que les fonctions d'ondes Ψ et Ψ' sont différentes.

On pourra schématiser ces deux systèmes comme suit:

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow r(\vec{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext} \quad (62)$$

En appliquant le principe de l'énergie minimale pour l'état fondamental avec Ψ' comme fonction d'essai pour $\hat{H}$, on obtient:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (63)$$

Les deux Opérateurs H et H' diffèrent par leur potentiel externe:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (64)$$

On aura :

$$E_0 < E'_0 + \int r(\vec{r})(V_{ext} - V'_{ext})d\vec{r} \quad (65)$$

où E_0 et E'_0 sont les énergies de l'état fondamental pour H et H' respectivement.

Et en appliquant à l'opérateur H' la fonction Ψ comme une fonction d'essai on obtient:

$$E'_0 < E_0 - \int r(\vec{r})(V_{ext} - V'_{ext})d\vec{r} \quad (66)$$

En additionnant les équations (65) et (66) nous obtenons cette conclusion aberrante:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Notre hypothèse n'étant donc pas vérifiée. Ceci implique que $\rho(r)$ détermine un $v_{ext}(r)$ unique.

Hohenberg et Kohn montrent alors que l'énergie associée à un état fondamental non dégénéré est une fonctionnelle de la densité électronique $E[r(r)]$ que nous pouvons réécrire sous la forme:

$$E[r(r)] = T[r(r)] + V_{ne}[r(r)] + V_{ee}[r(r)] \quad (67)$$

$$E[r(r)] = \int r(r)V(r)dr + F_{HK}[r(r)] \quad (68)$$

$$\text{où} \quad V_{ne}[r(r)] = \int r(r)V(r)dr \quad (69)$$

et $F_{HK}[r(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie indépendamment du potentiel extérieur.

$$F_{HK}[r(r)] = T[r(r)] + V_{ee}[r(r)] \quad (70)$$

où

$$V_{ee}[r(r)] = J[r(r)] + \text{terme non classique} \quad (71)$$

$J[r(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique:

$$J[r(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_1)r(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (72)$$

Le terme non classique est une quantité très importante qui représente, d'une part, l'énergie d'échange et de corrélation, d'autre part, la différence entre les énergies cinétiques des systèmes avec et sans interaction.

Tous les secrets de la DFT résident dans cette Fonctionnelle $E_{\text{HK}}[r]$, car on connaissant parfaitement $E_{\text{HK}}[r]$, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger non pas d'une façon approximative mais, d'une façon exacte.

Second théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème proposé par Hohenberg et Kohn justifie l'utilisation du principe variationnel dans l'espace des densités électroniques $r(r)$ [31]. Il s'écrit de manière identique à celui de l'équation :

$$E^0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (73)$$

qui opère dans l'espace des fonctions d'onde:

$$E^0 = E_v[r^0] = \min_r E_v[r] = \min_r F^{\text{HF}}[r(r)] + \int V(r)r(r)dr \quad (74)$$

L'indice v dans E_v est là pour souligner que le principe variationnel exprimé dans l'équation (74) s'applique exclusivement à des densités v -représentables, c'est à dire à des densités qui correspondent bien à un potentiel externe $V(r)$ au travers du premier théorème de Hohenberg-Kohn. Malheureusement, les conditions pour qu'une densité soit v -représentable sont inconnues. [32]. Par conséquent, l'utilisation tel quel du principe de minimisation de l'équation (74) est impossible puisqu'il peut conduire, sans la contrainte de v -représentabilité, à des densités qui ne sont plus v -représentables, c'est à dire dépourvues de sens physique. La difficulté peut être contournée si la densité r^0 est seulement n -représentable, c'est à dire positive ou nulle en tout point de l'espace et obtenue à partir d'une fonction d'onde antisymétrique Ψ^0

Levy montre en 1979 [33] que parmi l'infinité des fonctions d'onde Ψ qui s'intègrent en r^0 , la fonction d'onde Ψ^0 de l'état fondamental est celle qui minimise la quantité $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ telle que:

$$F[r^0] = F^{HF}[r^0] = \langle \Psi^0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow r^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (75)$$

où le potentiel externe n'intervient pas. L'équation de minimisation de l'énergie (75) peut alors se réécrire en faisant disparaître la contrainte de v -représentabilité au profit de la seule contrainte de n -représentabilité de la façon suivante:

$$\left. \begin{aligned} E^0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum V(r_i) | \Psi \rangle \\ &= \min_r \left\{ \min_{\Psi \rightarrow r} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum V(r_i) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_r \left\{ \min_{\Psi \rightarrow r} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int V(r) r(r) dr \right] \right\} \\ &= \min_r \left\{ F(r) + \int V(r) r(r) dr \right\} \\ &= \min_r E(r) \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

Dans le même esprit que pour le modèle de HF l'état fondamental du système doit satisfaire le principe stationnaire:

$$d \left\{ E(r) - m \left[\int r(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (77)$$

Conduisant aux équations d'Euler-Lagrange:

$$m = \frac{d E[r]}{d r(r)} = V(r) + \frac{d F[r]}{d r(r)} \quad (78)$$

où m est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de n -représentabilité $\left(\int r(r) dr - N = 0 \right)$

correspondant au potentiel chimique dans la théorie de Thomas et Fermi. Cependant, les fonctionnelles $T[r]$ et $V_{ee}[r]$ contenues dans $F[r]$ n'étant pas connues explicitement, l'énergie F ne peut pas être calculée de façon exacte.

L'équation (78) est l'équation de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle montre que l'énergie de l'état fondamental $E_v[r(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F^{HF}[r(r)]$ par rapport à la densité.

Les méthodes de calcul précis de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont cependant loin d'être faciles à exécuter à cause du fait que la fonctionnelle $F^{HF}[r(r)]$ est difficile à mettre sous une forme simple.

Notons encore une fois de plus que ce principe variationnel repose de manière cruciale sur la condition de v -représentabilité de $r(r)$

Kohn a montré que le délicat problème de la non représentabilité de certaines densités $r(r)$ qui rendrait inutilisable le théorème de HK, pourrait être "contourné", à condition que l'on soit "suffisamment près" de l'état fondamental physique $r(r)_{cal} \approx r(r)_{phys}$

Plus précisément, si $r(r)$ est la densité de l'état fondamental non dégénéré dans un potentiel $V(r)$, alors toutes les densités "voisines" $r(r) + d r(r)$ peuvent être obtenues à partir d'un potentiel "voisin" $V(r) + d V(r)$, $d r(r)$ est arbitraire, mais doit satisfaire la condition de conservation.

$$\int d r(r) dr = 0 \quad (79)$$

Dès lors toutes les densités proches de la densité de l'état fondamental non dégénéré seront v -représentables.

Un des problèmes les plus ouverts au stade actuel de la théorie, concerne l'évaluation d'une proximité.

Formalisme de Kohn et Sham:

Kohn et Sham proposent des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn (67).

$$E_V(r(r)) = T_E(r(r)) + V_{El}(r(r)) + V_{EE}(r(r)) \quad (80)$$

De telle sorte que l'énergie cinétique puisse être calculée simplement, mais de manière rigoureuse, et non plus de manière approximative comme dans la théorie de Thomas et Fermi [23-27] (Appendice A) qui repose sur l'approximation du gaz d'électrons homogène.

Pour comprendre le traitement en question, il convient de partir de la formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental:

$$T = \sum_{i=1}^{N'} n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (81)$$

Où les Ψ_i et les n_i sont respectivement les spin orbitales naturelles et leur nombre d'occupation.

Le principe de Pauli impose que $0 \leq n_i \leq 1$.

Par ailleurs, d'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn, T est une fonctionnelle de:

$$r(r) = \sum_{i=1}^{N'} |\Psi_i(r)|^2 \quad (82)$$

Pour un système réel où les électrons interagissent entre eux, il y a une infinité de termes ($N' = \infty$) dans les équations (81) et (82) qui ont un poids important.

Par souci de simplification, les expressions de T et $r(r)$ sont utilisées dans le cas particulier où $n_i=1$ pour les N orbitales occupées et $n_i=0$ pour les autres orbitales vides, soient:

$$T_s(r(r)) = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (83)$$

$$\text{et} \quad r(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (84)$$

les expressions T_s et r décrivent exactement un système de N électrons sans interaction (approximation de Hartree Fock) de fonction d'onde de l'état fondamental:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Psi_1 \dots \Psi_N| \quad (85)$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité $F[r(r)]$ (70) en fonction de $T_s(r(r))$ comme suit:

$$F[r(r)] = T_s(r(r)) + J(r(r)) + E_{xc}(r(r)) \quad (86)$$

Avec

$$E_{xc}(r(r)) = [T(r(r)) - T_s(r(r))] + [V_{ee}(r(r)) - J(r(r))] \quad (87)$$

Fonctionnelle contenant:

- les énergies d'échange et de corrélation (c'est à dire la partie non classique de V_{ee}).
- la différence en énergie cinétique des systèmes interagissant et sans interaction.

L'équation d'Euler - Lagrange (78) devient maintenant :

$$\frac{dE(r(r))}{dr(r)} = m = v_{eff}(r) + \frac{dT_s(r(r))}{dr(r)} \quad (88)$$

Où le potentiel effectif de Kohn et Sham est défini par:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{dJJ(r(r))}{dr(r)} + \frac{dE_{xc}(r(r))}{dr(r)} \quad (89)$$

$$= v(r) + \int \frac{r(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r)$$

Avec :

$$v_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}(r(r))}{dr(r)} \quad (90)$$

est le potentiel d'échange-corrélation.

Il convient de noter que l'équation (88) n'est qu'un simple réarrangement de l'équation (78), dans laquelle la forme explicite de T_s en fonction de la densité est inconnue.

Pour obtenir l'énergie totale, fonctionnelle de $r(r)$ on l'exprime en fonction des Ψ_i satisfaisant à l'équation (85) , comme suit:

$$E(r(r)) = T_s(r(r)) + J(r(r)) + E_{xc}(r(r)) + \int v(r) r(r) dr \quad (91)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_i dr + J(r(r)) + E_{xc}(r(r)) + \int v(r) r(r) dr$$

Cette énergie est ensuite minimisée par rapport aux spin orbitales Ψ_i tout en les maintenant orthonormées:

$$\int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr = d_{ij} \quad (92)$$

Afin de garantir la validité de T_s et la condition: $\int r(r) dr = N$

A cet effet, Kohn et Sham utilisent une méthode de minimisation avec contrainte où sont introduits les multiplicateurs de Lagrange e_{ij} .

La fonctionnelle à minimiser est la suivante:

$$E(r(r)) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr \quad (93)$$

Et l'application du principe variationnel à cette fonctionnelle s'écrit:

$$\frac{d}{d\Psi_i} \left[E(r(r)) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr \right] = 0 \quad \text{avec } i = 1, \dots, N \quad (94)$$

Qui conduit aux équations:

$$\hat{h}_{eff} \Psi_i = \sum_{j=1}^N e_{ij} \Psi_j \quad i=1, \dots, N \quad (95)$$

Avec:

$$\hat{h}_{eff} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \quad (96)$$

$v_{eff}(r)$ est un opérateur local et l'hamiltonien monoélectronique, $\hat{h}_{eff}$ est un opérateur hermitique.

Par suite (e_{ij}) est une matrice hermitique et peut être diagonalisée par une transformation unitaire des orbitales.

Une telle transformation laisse invariant le déterminant de Slater de l'équation (85), la densité (84) et par suite l'hamiltonien (96).

Les équations orbitales précédentes sont ainsi obtenues dans leurs formes canoniques:

$$\hat{h}_{eff} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = e_i \Psi_i \quad i = 1, \dots, N \quad (97)$$

Avec

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{r(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (98)$$

Et

$$r(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (100)$$

Ce sont les célèbres équations de Kohn et Sham.

Notons que comme v_{eff} dépend de $r(r)$, ces équations doivent être résolues de manière auto cohérente; on commence avec un $r(r)$ hypothétique, on construit $v_{eff}(r)$ à partir de l'équation (98) on trouve alors un nouveau $r(r)$ à partir des équations (97) et (100).

L'énergie totale est ensuite déterminée à partir de la densité résultante, soit par le biais de l'équation (91) ou soit à partir de la formule:

$$E = \sum_{i=1}^N e_i - \frac{1}{2} \iint \frac{r(r)r(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(r(r)) - \int v_{XC}(r)r(r)dr \quad (101)$$

Car

$$E(r(r)) = \int v(r)r(r)dr + F(r(r)) \quad (102)$$

$$= \int v(r)r(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{r(r)r(r')}{|r-r'|} dr dr' + T_s(r(r)) + E_{XC}(r(r))$$

Et

$$\sum_{i=1}^N e_i = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \Psi_i \right\rangle \quad (103)$$

$$= T_s(r(r)) + \int v_{eff}(r)r(r)dr$$

$$= T_s(r(r)) + \int v_{eff}(r)r(r)dr + \iint \frac{r(r)r(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int v_{XC}(r)r(r)dr$$

On note que comme dans la théorie de HF l'énergie électronique totale n'est pas la somme des énergies orbitales.

Ces deux théories ont en commun le fait qu'elles fournissent toutes les deux des équations monoélectroniques pour décrire des systèmes multiélectroniques.

les équations de Kohn et Sham contiennent cependant un potentiel **local** plus général $v_{eff}(r)$ alors que les équations de HF ne tiennent pas compte de la corrélation pour des électrons de spins antiparallèles et font intervenir un potentiel d'échange **non local**.

Les deux méthodes sont donc différentes.

On note enfin que comme le potentiel effectif ne contient pas de spin électronique, les solutions de (97) sont doublement dégénérées, c'est à dire que pour chaque valeur propre e_i , il y a deux solutions indépendantes se partagent la même partie spatiale.

Elles peuvent être choisies comme $j_i(r)a(s)$ et $j_i(r)b(s)$, la densité électronique $r(r)$ étant telle que $r(r) = r^\uparrow(r) + r^\downarrow(r)$.

L'approximation de la densité local (LDA)

Si les équations de K-S (97-100) tiennent compte d'une manière exacte de l'énergie cinétique $T_s(r(r))$, elles laissent encore la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[r(r)]$ de l'équation (86) non résolue de manière précise. La forme mathématique de $E_{xc}[r(r)]$ est donc inconnue, ce qui nous amène à faire des approximations. Ainsi si $r(r)$ varie suffisamment lentement, nous pouvons introduire pour $E_{xc}[r]$, l'approximation de la densité locale (LDA) [22] qui consiste à considérer l'ensemble des électrons comme un gaz homogène d'électrons de densité $r(r)$ et à exprimer l'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc} en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule e_{xc} sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[r(r)] = \int r(r)e_{xc}(r(r))dr \quad (104)$$

L'introduction de l'approximation LDA permet d'exprimer le potentiel d'échange-corrélation intervenant dans les équations de Kohn et Sham (103) comme un opérateur local défini à partir de l'énergie d'échange-corrélation par particule de la manière qui suit:

$$v_{xc}^{LDA}(r(r)) = \frac{d \left[\int r(r)e_{xc}(r(r))dr \right]}{dr(r)} \quad (105)$$

Plusieurs formes ont été proposées pour v_{xc} et e_{xc} dans l'approximation locale. En général, ces formules tiennent compte de la dépendance de v_{xc} et de e_{xc} avec la polarisation de spin définie par:

$$x(r) = \frac{r^\uparrow(r) - r^\downarrow(r)}{r(r)} \quad (106)$$

Où $r(r) = r^\uparrow(r) + r^\downarrow(r)$, v_{xc} et e_{xc} sont alors des fonctions des deux variables $r(r)$ et $x(r)$:

$$e_{XC} = e_{XC}(r(r), x(r)) ; \quad v_{XC} = v_{XC}(r(r), x(r)) \quad (107)$$

et l'approximation est maintenant celle d'une densité locale de spin (LSD).

L'énergie d'échange - corrélation peut être alors séparée en deux contributions, l'une due à l'échange et l'autre due à la corrélation:

$$E_{XC}^{LSD}[r^a, r^b] = E_X^{LSD}[r^a, r^b] + E_C^{LSD}[r^a, r^b] \quad (108)$$

Dans l'approximation d'une densité électronique de spin locale associée à un gaz d'électrons libres distribués uniformément dans l'espace des phases, l'énergie d'échange prend la forme :

$$E_X^{LSD} = -2^{1/3} C_X \int ([r^a]^{4/3} + [r^b]^{4/3}) dr \quad (109)$$

Avec

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3}$$

L'énergie de corrélation est exprimée de la façon suivante:

$$E_C^{LSD} = \int r(r) e_C[r^a(r), r^b(r)] dr \quad (110)$$

$e_C[r^a(r), r^b(r)]$ représente l'énergie de corrélation par particule, cependant sa forme explicite n'est pas connue analytiquement.

Diverses évaluations approchées de l'énergie de corrélation ont été suggérées par différents auteurs [34-38].

La paramétrisation proposée par Vosko-Wilk-Nusair [34] (VWN) est une paramétrisation à partir de calculs Monte-Carlo précis pour des gaz d'électrons et est considérée comme une référence, représentant la limite de l'approximation locale.

Le potentiel d'échange exprimé en fonction de la densité de spin électronique en se basant sur le traitement statistique d'un gaz d'électrons libre de Dirac [28], est de la forme:

$$v_X^a(r^a(r)) = -\frac{2}{3} \left(\frac{81}{4p} \right)^{1/3} (r^a(r))^{1/3} \quad (111)$$

Avec une expression analogue dépendant de la densité de spin b .

Signalons par ailleurs que les premières idées de la méthode de la densité locale **LDA** ont été imaginées dès 1951 par Slater, elles ont été proposées pour simplifier la méthode de Hartree-Fock. L'idée de Slater était de faire une approximation à l'opérateur de Fock non local qui est

un opérateur compliqué, par un opérateur local. Pour faire cette approximation Slater a introduit le modèle de gaz d'électrons homogène, d'où on a les équations de X- α , connue sous le nom "équation Hartree-Fock-Slater":

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + \int \frac{r(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{x\alpha}(r) \right] c_i = e_i c_i \quad (112)$$

le potentiel local X- α est de la forme:

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2}a \left\{ \frac{3}{p} r(r) \right\}^{1/3} \quad (113)$$

où le paramètre $\alpha=1$ dans la prescription originale.

En 1965 Kohn et Sham ont réalisé que l'approximation X- α était équivalente à leur approximation (**LDA**) quand on néglige la corrélation dans l'équation (112), en utilisant la formule d'échange de Dirac:

$$E_x^{LDA}[r] = -K_D[r] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3} \int r(r)^{4/3} dr \quad (114)$$

avec:

$$V_x^{LDA} = -\left(\frac{3}{p} r(r) \right)^{1/3}$$

il résulte ainsi, que l'équation de K-S est équivalente à l'équation de X- α avec $\alpha=2/3$, la même valeur de α a été trouvée par Gaspar en 1954 [21].

La différence entre les résultats obtenus par Slater d'une part et Gaspar, Kohn-Sham d'autre part, provient de la non-commutativité de deux opérations: variation de l'énergie totale et expression du terme d'échange en fonction de la densité électronique qui sont effectuées en ordre inverse dans les deux méthodes.

Cette ambiguïté mène à prendre α comme un paramètre ajuster pour différents calculs de X- α , les valeurs de α sont comprises entre 2/3 et 1 en moyenne ≈ 0.75 , comme l'indique le tableau suivant [39]:

Tableau:

Atome (Z)	α
H(1)	0.978
He(2)	0.773
Li(3)	0.781
Be(4)	0.768
B(5)	0.765
C(6)	0.759
N(7)	0.752
O(8)	0.744
F(9)	0.737
Ne(10)	0.731
Ar(18)	0.722
Kr(36)	0.706

La méthode de $X\alpha$ peut être considéré comme une partie de la DFT, où on a négligé la corrélation et avec une approximation à la fonctionnelle d'énergie d'échange:

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2}aK_D[r] = -\frac{9}{8}a\left(\frac{3}{p}\right)^{1/3} \int r(r)^{4/3} dr \quad (115)$$

L'approximation non-locale

La méthode LSD n'est valable que pour une densité variant lentement. Bien que nous ne puissions pas donner une forme analytique exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation, rien n'empêche a priori de penser qu'elle dépende de la distribution électronique complète et non seulement de la valeur de la densité en un point donné. L'évolution naturelle de l'approximation de la densité locale sera alors de faire intervenir le gradient de cette densité et son carré $\nabla^2 r(r)$. Si nous introduisons la dépendance par rapport au gradient de la densité électronique $\nabla r(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation, nous obtenons la relation:

$$E_{xc}[r(r)] = \int r(r) e_{xc}[r(r), \nabla r(r)] dr \quad (116)$$

L'énergie d'échange-corrélation par particule dépend alors de la densité au point r et du gradient de la densité en ce point. Les corrections ainsi introduites sont qualifiées de non-locales, et tiennent compte en partie de l'inhomogénéité électronique.

L'expression de l'énergie d'échange-corrélation peut aussi s'écrire:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{r(r) r_{xc}(r, r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (117)$$

Où $r_{xc}(r, r')$ est la fonction d'échange-corrélation.

La relation (117) nous indique que l'énergie d'échange-corrélation provient de l'interaction électronique entre chaque électron au point r et la densité de charge du trou d'échange corrélation $r_{xc}(r, r')$ à la position r' .

Le concept du trou d'échange-corrélation a été initialement introduit par Slater [20], son rôle au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité est largement discuté par Gunnarson et al. [38]. La considération des fonctions trou est essentielle dans la détermination des expressions analytiques des fonctionnelles d'échange-corrélation.

Quelle que soit la forme de la fonctionnelle en question, les approximations doivent satisfaire certaines conditions. Dans chaque cas, la fonctionnelle considérée correspond à un trou de Fermi pour l'échange et un trou de Coulomb pour la corrélation.

Il est bien établi maintenant que la fonction de trou-corrélation (Coulomb) doit avoir la propriété suivante:

$$\int r_c^{ss'}(r, r') dr = 0 \quad (118)$$

L'interprétation physique du $r_c^{ss'}(r, r')$ est que la présence d'un électron à la position r exclut fortement toute probabilité de présence d'un autre électron à l'intérieur d'une sphère de rayon $s = |r - r'|$. Parallèlement, un trou de Fermi doit satisfaire les condition qui suivent:

$$r(r, r') = -r(r) \quad (119)$$

Le trou de Fermi élimine toute possibilité de trouver deux électrons de même spin à la même position de l'espace. On retrouve ici le principe de Pauli.

$$r_x(r, r') \leq 0 \quad (120)$$

L'effet de l'échange réduit la répulsion électronique, et enfin:

$$\int r_x(r, r') dr = -1 \quad (121)$$

assure que le trou de Fermi élimine exactement un électron lorsque son effet sur tout l'espace est pris en considération.

Les fonctionnelles locales satisfont à ces contraintes. Dans l'approximation LSD, le trou de Fermi est symétrique autour de la position de l'électron. L'introduction des corrections non-locales permet sa déformation produisant ainsi un trou de Fermi qui reflète mieux l'effet de l'échange.

Les Approximations du Gradient Généralisé

Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[r_A, r_B] = \int f(r_a, r_b, \nabla r_a, \nabla r_b) d\vec{r} \quad (122)$$

la fonction f dépend non seulement de la densité r_a et r_b mais aussi de leurs gradient ∇r_a et ∇r_b .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes, les quels seront résolus individuellement:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (123)$$

Plusieurs fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées. Nous citons ici les plus populaires.

a- Fonctionnelles d'échange GGA:

Il a été signalé par plusieurs chercheurs que la source majeure d'erreur dans l'approximation de la densité locale est l'énergie d'échange. L'énergie d'échange est définie dans l'approximation du gradient généralisé par:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_s \int F(S_s) r_s^{4/3}(r) dr \quad (124)$$

Pedew a proposé en 1985 un modèle pour l'énergie d'échange qui a seulement 1% d'erreur, ce modèle a été simplifiée par Perdew et Yang en 1986 [40]. Ils ont proposé une formule simple pour la fonction F et ils sont arrivés à:

$$E_x^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3} \int r^{4/3} F(S) dr \quad (125)$$

avec $F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/15}$

où a, b, et c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont respectivement 1.296, 14 et 0.2

$$S = \frac{|\nabla r|}{2K_f r}, \quad K_f = (3p^2 r)^{1/3}$$

Becke en 1988 [41] a aussi proposé une autre formule de F, elle est définie:

$$F^{B88} = \frac{bS_s^2}{1 + 6bS_s \sinh^{-1} S_s} \quad (126)$$

Où s dénote les électrons a et b , et b est une constante égale à 0.0042 u.a.

b- Fonctionnelle de corrélation GGA:

la fonctionnelle de corrélation la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr [42] qui a pour forme:

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{r}{1 + dr^{-1/3}} dr - ab \int w r^2 \left[C_F r^{8/3} + |\nabla r|^2 \left(\frac{5}{12} - d \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} r^2 |\nabla r|^2 dr \quad (127)$$

où

$$w = \frac{\exp(-cr^{-1/3})}{1 + dr^{-1/3}} r^{-11/3}$$

$$d = Cr^{-1/3} + \frac{dr^{-1/3}}{1 + dr^{-1/3}}$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3p^2)^{2/3}$$

et $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ et $d = 0.349$.

Perdew et Wang [43] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN:

$$E_c^{PW91} = \int r [e_c(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (128)$$

avec: $\frac{4}{3}p r_s^3 = \frac{1}{r}$

et $e_c(r_s)$ est la densité d'énergie de corrélation VWN **(111)** et t est un autre gradient réduit à partir des :

$$t = \frac{|\nabla r|}{2gr k_s}$$

$$g = \frac{[(1+x)^{2/3} + (1-x)^{2/3}]}{2}$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{p} \right)^{1/2}$$

$$H_0 = g^3 \frac{b^2}{2a} \ln \left[1 + \frac{2a}{b} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right]$$

$$H_1 = \nu g^3 t^2 [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7] \exp \left[-100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right]$$

$$A = \frac{2a}{b} \times \frac{1}{\exp(-2ae_c(r_s)/g^3b^2 - 1)}$$

avec $a = 0.09$, $b = \nu C_c(0)$, $\nu = (16/p)(3p^2)^{1/3}$, $C_c(0)=0.004235$ et $C_x=-0.001667$.

La connexion adiabatique

La connexion adiabatique (**ACF** pour **A**diabatic **C**onnection **F**ormula) **[44]**, permet de connecter le système d'électrons non interagissant (où le terme $\frac{1}{r_{ij}} = 0$) avec le système réel

(où le terme $\frac{1}{r_{ij}} \neq 0$).

L'hamiltonien des deux systèmes est relié par un paramètre de couplage électronique λ (the coupling strength parameter), par la relation suivante:

$$\hat{H}_l = \hat{T} + \hat{V}^l_{ext} + l \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (129)$$

Le potentiel effectif V_{ext}^l est adapté pour chaque valeur de l de manière à ce que la densité soit dans tous les cas égale à celle du système réel. Ainsi $r(\vec{r})$ est indépendante de la valeur de l . Il apparaît clairement que pour $l = 0$ on retrouve l'opérateur hamiltonien du système non-interagissant de référence et $V_{ext}^{l=0} = V_s$. Quand $l = 1$ on a l'expression de l'opérateur hamiltonien le système réel avec:

$$V_{ext}^{l=1} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{V}_{eff} = \int \frac{r(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

L'équation (129) relie d'une façon générale les deux systèmes (non interagissant et le système réel) en passant par des systèmes partiellement interagissant, à travers un continuum artificiel. Ce chemin qu'on rencontre en thermodynamique est appelé: *connexion adiabatique*.

En terme de connexion adiabatique, l'énergie du système interagissant $E_{l=1}$ peut avoir cette expression:

$$E_{l=1} - E_{l=0} = \int_0^1 dE_l$$

donc:
$$E_{l=1} = \int_0^1 dE_l + E_{l=0} \quad (130)$$

pour utiliser cette relation, nous avons besoin d'une expression explicite de dE_l , A cet effet, examinons la variation de l'énergie totale en fonction de l .

L'hamiltonien correspondant à cette énergie est:

$$d\hat{H}_l = dV_{ext}^l + dl \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (131)$$

En utilisant le formalisme du trou on obtient:

$$dE_l = \int r(\vec{r}) dV_{ext}^l dr + \frac{1}{2} dl \iint \frac{r(\vec{r}_1) r(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} dl \iint \frac{r(\vec{r}_1) h_{xc}^l(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (132)$$

de (131) et (132) on obtient:

$$E_{l=1} - E_{l=0} = \int r(\vec{r}) [V_{ext}^{l=1} - V_{ext}^{l=0}] d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_1) r(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int_0^1 \iint \frac{r(\vec{r}_1) h_{xc}^l(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{r_{12}} dl d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (133)$$

où l est un paramètre indépendant de la densité $r(\vec{r})$, remplaçant $V_{ext}^{l=0}$ et $V_{ext}^{l=1}$ respectivement par V_s et V_{eff} , et en utilisant l'expression d'énergie du système non interagissant de Kohn et Sham:

$$E_{l=0} = T_s + \int r(\vec{r})V_s d\vec{r} \quad (134)$$

en utilisant l'intégrale du trou d'échange et de corrélation du couplage électronique on a:

$$\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{xc}^l(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dl \quad (135)$$

finalement on arrive à l'expression de l'énergie réelle, système interagissant:

$$E_{l=1} = T_s + \int r(\vec{r})V_{eff} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_1)r(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_1)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (136)$$

l'expression d'énergie d'échange et de corrélation est:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{r(\vec{r}_1)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (137)$$

elle contient le terme de l'intégrale du trou d'échange et de corrélation du couplage de force $\bar{h}_{xc}$

Les Fonctionnelles Hybrides

Les fonctionnelles (DFT / HF) hybrides, représentent l'hybridation entre la fonctionnelle de la densité d'échange pure et le terme d'échange exact de Hartree-Fock. Elles se réfèrent généralement à la méthode de connexion adiabatique.

La relation E_{xc} en fonction de V_{xc} est donc une intégration par rapport à un paramètre de couplage électronique ? de la forme :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_l | V_{xc}(l) | \Psi_l \rangle \quad (138)$$

Pour $\lambda = 0$, le système est non interagissant et pour $\lambda = 1$, le système est complètement interagissant.

L'approximation la plus simple pour résoudre l'équation (138) comme une moyenne de deux valeurs aux points limites, c'est à dire E_{xc} sera une fonction linéaire de ?, elle est sous forme :

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2}E_{xc}^{l=0} + \frac{1}{2}E_{xc}^{l=1}$$

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2}\langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2}\langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle \quad (139)$$

En $\lambda = 0$, les électrons n'interagissent pas, l'énergie de corrélation est alors nulle, le premier terme de l'équation (139) est exactement le terme d'échange donné par la méthode de Hartree-Fock (E_x^{exact}). D'après Becke [45], et dans la méthode dite half-half (moitié - moitié), le deuxième terme est donné par l'approximation LSDA.

L'équation (139) devient alors :

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2}E_x^{exact} + \frac{1}{2}(E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad (140)$$

Dans le but de rendre l'équation (140) plus pratique et comme les méthodes GGA (Approximations du Gradient Généralisés) sont une amélioration de LDA (Approximation de la Densité Locale), une version généralisée de la méthode half and half a été introduite par Becke [45]. Cette méthode est dite Becke 3 ou B3 et elle fait intervenir trois paramètres a , b et c , sa fonctionnelle est de la forme :

$$E_{xc}^{B3} = E_{xc}^{LSD} + a(E_{xc}^{l=0} - E_x^{LSD}) + bE_x^B + cE_c^{pw91} \quad (141)$$

Becke utilise dans son approche sa fonctionnelle d'échange B88 [46] et la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang (PW 91) [47]. Dans son équation, la fonctionnelle d'échange exacte totale est regroupée avec le paramètre " a ", par contre les coefficients " b " et " c " regroupent les contributions du gradient de corrélation d'échange et de corrélation.

Les trois paramètres a , b et c sont déterminés par ajustement des valeurs expérimentales. Ces paramètres dépendent de la fonctionnelle F_x^{LDA} mais ont pour valeurs approximatives respectives : $a = 0.20$, $b = 0.72$, $c = 0.81$

Ces trois paramètres font réduire l'erreur absolue moyenne, dans les énergies atomiques, de l'ordre de 2 à 3 kcal / mol.

Stephens et coll. proposent en 1994 [48] une autre fonctionnelle hybride, qui est la B3LYP, où la fonctionnelle de corrélation PW 91 [47] dans E_{xc}^{B3} est remplacée par la fonctionnelle (Lee-Yang-Parr) LYP [42], les trois paramètres a , b et c sont pris de la fonctionnelle hybride de Becke.

L'expression de la B3LYP est donnée par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSD} + aE_{xc}^{l=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSD} \quad (142)$$

Bibliographie

- [1] E. Shrödinger, Ann. Physik, 79, 361, **1926**.
- [2] M. Born et J. R Oppenheimer, Ann. Physik. 84, 457, **1927**.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89, **1928**.
- [4] V. Fock, Z. Physik. 61, 126, **1930**.
- [5] L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York (**1935**).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 509, **1930** ; ibid, 34, 1293, **1929**.
- [7] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69, **1951**.
- [8] Löwdin, P. O. Adv. Chem. Phys. 2, 207, **1959**.
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57, **1930** ; 42, 33, **1930**.
- [10] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. A 200, 542, **1952**.
- [11] W. J. Here, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 5, 2657, **1969**.
- [12] J. R. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 64, 5142, **1976**.
- [13] J. A. Pople, Modern Theoretical Chemistry, Vol. 4, Ed. H. F. Schaefer. New York Plenum Press **1977**.
- [14] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102, 939, **1980**.
- [15] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, J. Am. Chem. Soc. 104, 2797, **1982**.
- [16] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 724, **1971**.
- [17] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Theo. Chem. Acta. 28, 213, **1973**.
- [18] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Mol. Phys. 27, 209, **1974**.
- [19] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel. P. V. R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4, 294, **1983**.
- [20] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, **1951**.
- [21] R. Gaspar, Acta. Phys. Acad. Sci. Hung, 3, 263, **1954**.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, **1965**.
- [23] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542, **1927**.
- [24] E. Fermi, Z. Physik. 48, 73, **1928**.
- [25] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei. 6, 602, **1927**.
- [26] N. H. March, Self Consistent Fields in Atoms, Pergamon, Oxford, **1975**.
- [27] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei. 7, 342, **1928**.

- [28] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 376, **1930**.
- [29] Wigner, E. Phys. Rev. 40, 749, **1932**.
- [30] Weizsacker, C. F. Von Physik, 96, 431, **1935**.
- [31] P.Hohenberg , W.Kohn, Physical review 136, 864, **1964**.
- [32] Pan, R.G.Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules ; Oxford University Press: Oxford, **1989**.
- [33] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76, 6062, **1979**.
- [34] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, **1980**.
- [35] U. Von Barth, L. Hedin, J. C. Solid StatePhys. 5, 1629, **1972**.
- [36] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 32, 5048, **1981**.
- [37] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C ; Solid State Phys. 4, 2064, **1971**.
- [38] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B13, 263, **1954**.
- [39] R. G; Parr and W. Yang Density Functional Theory of Atoms and Molecules Oxford Science Publication p 155.
- [40] J. P. Perdew and Y. Yang. Phys. Rev. B 33, 8800, **1986**.
- [41] A. D. Becke, Phys. Rev. B38, 3098, **1988**.
- [42] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B37, 785, **1988**.
- [43] J. P. Perdew and Y. Wang. Electronic Structure of Solids 91, Academic Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin, **1991**).
- [44] J. Harris, Phys. Rev. A29, 1648, **1984**.
- [45] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372, **1993**.
- [46] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 88, 1053, **1988**.
- [47] J. P. Perdew and Y. Wang, Electronic structure of solid'91, Academic Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin, 1991)
- [48] Stephens, P. J., Devlin, J. F., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J, J. Phys. Chem. 98, 11623, 1994 .

**Etude de la structure et de la stabilité des différentes conformations
du NMF et du NMF substitué dans le cadre de HF, post HF et
théorie de la fonctionnelle densité (DFT).**

Introduction:

Parmi les isomères de C_2H_3NO étudiés par différents auteurs [1-3], le **N-Méthylène-Formamide (NMF)** $H_2C=N-CH=O$ n'a fait l'objet à notre connaissance, que d'une seule étude théorique au niveau HF/3-21G par R. Allmann [4]. Cet auteur, contre toute attente, contrairement à l'intuition du chimiste qui prévoit pour un tel composé une planéité donc une délocalisation des quatre électrons π comme dans les composés isoélectroniques du **NMF** (butadiène, acroléine et glyoxale) [5], trouve une structure gauche plus stable. L'auteur trouve un angle de torsion, formé par les deux plans contenant respectivement les doubles liaisons $C=N$ et $C=O$, de 21 degrés [4]. Ceci a attiré notre attention et l'intérêt d'étudier au niveau HF, MP2 et DFT cet isomère qui n'obéit pas aux mêmes règles de délocalisation que ses homologues isoélectroniques, même si J. Breulet et coll. [6] prévoient pour le butadiène une structure gauche stable, avec un angle de torsion de 33.2 degrés au niveau Hartree-Fock en utilisant la base standards de Huzinaga-Dunning double-Zeta. Un angle de torsion de 37.8 degrés, a été trouvé par ces auteurs, au même niveau théorique avec la même base étendue aux fonctions de polarisations sur tous les atomes. Ces valeurs sont plus grandes que celle proposée par Squillacote et coll. [7] qui est de 15 degrés et voisine de celle proposée par G.R. De Mare qui est de 38.1 degrés [5].

La synthèse du **NMF** a été réalisée en 1982 par Marie-Claire et Coll. à partir de la réaction de retro-Diels-Alder sur le 2-azabicyclo[2,2,n] alk-5-ènes, par pyrolyse sous vide à 450° et 10^{-5} Torr [8]. L'étude du spectre de vibration du NMF solide à $-196^\circ C$ conduit aux fréquences $\nu_{(C=O)} = 1735\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{(C=N)} = 1695\text{ cm}^{-1}$. Celles-ci correspondent respectivement à des fréquences de vibration de liaisons $C=O$ et $C=N$ localisées, comme celles qu'on trouve dans les composés carbonylés non conjugués ($1700-1750\text{ cm}^{-1}$) pour $C=O$ [9] et ($1585-1695\text{ cm}^{-1}$) pour $C=N$ dans le **Méthylène Imine (MI)**[9], même si de façon générale, une alternance de doubles et simples liaisons engendre une conjugaison donc une délocalisation des électrons π .

Le problème de la planéité des systèmes conjugués est également posé pour le Formamide [10,11]. En effet, Géza et coll. [10] ont montré, pour ce composé, en utilisant des niveaux élevés de corrélation dans l'optimisation de la géométrie tel que MBPT(2), MBPT(4), CCSD et CCSD(T) que l'azote se présente dans une structure pyramidale, et ce ci en utilisant de petites bases, contrairement aux bases très étendues pour lesquelles le formamide est plan.

Une recherche bibliographique nous a permis de localiser le chaînon C=N-C=O du **NMF**, entre autre, dans le N-4-Chlorobenzoyl-4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (**CCIM**) dont la structure du conformère la plus stable est schématisée par la figure 1.

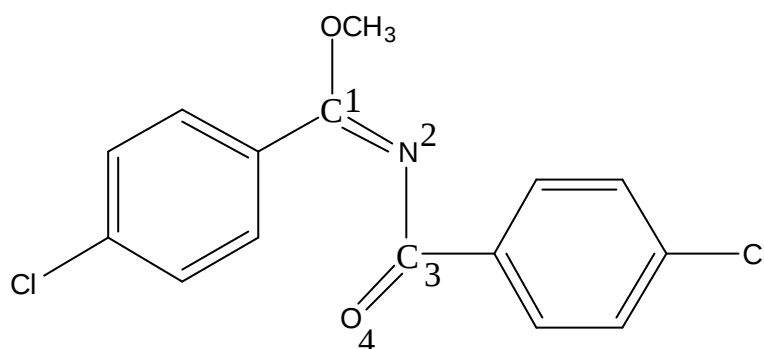


Figure 1: Structure expérimentale la plus stable du CCIM [11]
de configuration E-Z

Le **CCIM** est un imidate N-acylé précurseur dans la synthèse des hétérocycles ayant une importance capitale dans la préparation des produits pharmaco-chimiques [12,13] et agrochimiques [14]. La réactivité des imidates N-acylés vis à vis des agents nucléophiles a été toujours attribuée au fait que les deux doubles liaisons C=N et C=O soient conjuguées [15-21]. La résolution de la structure cristalline du **CCIM** par diffraction RX donne un angle de torsion $C_7N_1C_8O_2$ (Figure1) de 73.9 degrés, donnée expérimentale qui exclut toute planéité donc délocalisation des électrons π sur le chaînon C=N-C=O [15]. Ce résultat conforte, à notre avis, la valeur de l'angle de torsion de 21 degrés dans le **NMF** [4].

Ces composés représentent de potentiels candidats dans la synthèse d'hétérocycles à cause de la présence de la double liaison C=N au voisinage du groupement (-CH=O). Le carbone α dans le **NMF** substitué est attendu être un site hautement électrophile susceptible d'être attaqué facilement par des nucléophiles [22].

Le nitrosoéthylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{O}$), un des isomères du **NMF**, a fait l'objet d'une étude théorique au niveau post-HF et théorie de la fonctionnelle densité. Il apparaît d'après ces auteurs [1] que des minimums locaux apparaissent pour différents angles de torsions.

Nous procéderons dans ce travail à l'étude de la structure et de la conformation du NMF ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{O}$) et du NMF substitué ($\text{HRC}=\text{N}-\text{CH}=\text{O}$), R étant les groupements -OH et -OCH₃ donateurs d'électrons π pouvant avoir un important effet sur la modification des paramètres géométriques des liaisons C=N et C=O [3]. Les calculs seront effectués au niveau HF, post-HF (MP2) et DFT.

Méthodes de calculs:

Les différents calculs effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés au moyen du programme Gaussian 98 [23]. Pour chaque système nous avons procédé à une optimisation complète de la géométrie. Le calcul des paramètres géométriques, des énergies d'ionisation, des moments dipolaires et des charges atomiques ont été effectués au moyen des méthodes ab initio traditionnelle, **Hartree Fock (HF)**, post Hartree Fock (théorie de perturbation du second ordre de Moller Plesset [24]). Les résultats sont comparés avec ceux obtenus dans le cadre de la **Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)** en utilisant la fonctionnelle d'échange exacte de Becke (B3) [25] combinée avec, la fonctionnelle du gradient de correction de Lee-Yang-Parr (LYP) [26] et la fonctionnelle de Perdew and Wang's 1991 (PW91)[27]. Le jeu de bases Gaussiennes utilisées aux différents niveau sont : 6-31G* et 6-311G*. Les fréquences de vibration et les intensités **IR** sont obtenus au niveau HF/6-31G*, MP2/6-31G* et B3LYP/6-31G*. Les fréquences obtenues sont ensuite multipliées par un facteur de correction qui est de 0.9848. Les calculs du « Chemical hardness » (η) et du « chemical potential » (μ) [28] ont été effectués en employant les énergies des orbitales moléculaires de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). En utilisant le théorème de Koopmans dans les expressions du « Chemical hardness » et du « chemical potential » on obtient:

$$\mu = \frac{I + A}{2} \qquad \eta = \frac{I - A}{2}$$

où $I = -E_{\text{HOMO}}$ et $A = -E_{\text{LUMO}}$

I et A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

A- Etude Théorique du N-Méthylène Formamide (NMF)

Une étude théorique de la structure du **NMF** a été réalisée au niveau HF/3-21G en 1984 par Rudolf Allman [4]. Selon cet auteur, ce composé ne présente pas de système π délocalisé. Ce présent travail représente, la première investigation théorique du **NMF** et du **NMF** substitué dans le cadre de Hartree-fock (HF), post-HF (MP2) et théorie de la fonctionnelle densité (DFT/ B3LYP et B3PW91) en utilisant les bases 6-31G* et 6-311G*.

Les profils des énergies potentielles obtenus aux différents niveaux théoriques, pour une rotation interne de zéro à 180 degrés autour de la liaison N₂-C₃ sur le NMF, sont représentés sur la figure 2. Sur ces courbes apparaissent 4 différentes conformations notées (I), (II), (III) et (IV).

Nous constatons que le NMF est gauche dans sa conformation la plus stable (structure II) à tous les niveaux théoriques. Les calculs de fréquences, pour ce conformère, ne donne aucune fréquence imaginaire. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Rudolf Allman qui prévoit une structure gauche plus stable au niveau HF/3-21G[4].

Remarquons par ailleurs que la structure (I), malgré sa stabilité thermodynamique par rapport à la structure (IV), correspond à un état de transition. Le calcul de fréquence, pour ce conformère, conduit à tous les niveaux théoriques, à une fréquence imaginaire. Contrairement à la structure (IV) pour laquelle toutes les fréquences sont positives.

Les tableaux **1-a** et **1-b** rassemblent les principaux paramètres géométriques des structures d'équilibres I, II, III et IV obtenus aux différents niveaux théoriques après optimisation complète de la géométrie en utilisant l'algorithme de Berny [29].

Les résultats obtenus pour la structure (IV) montrent que la longueur de la liaison C=O calculée dans tous les cas n'excède pas 1.204 Å, elle est courte de 0.017 Å comparée aux valeurs standards (1.212-1.219 Å) que l'on trouve dans la famille des formamides [30-31] à l'exception de la valeur de 1.212 Å qu'on obtient pour MP2/6-31G*. Quant à la liaison C=N, les calculs au niveau HF donnent des valeurs inférieures à celles qu'on trouve dans les imines non conjuguées H₂C=NH (1.29 - 1.30) Å [32] de 0.036 et 0.039 Å respectivement pour 6-31G* et 6-311G*.

Les niveaux MP2 et DFT/(B3LYP et B3PW91) conduisent à des valeurs sensiblement égales à la liaison C=N localisée dans le **MI**. On obtient dans tous les cas, pour la liaison N₂-C₃, des valeurs nettement supérieures à celles qu'on trouve dans la littérature pour les distances standards Csp²-Nsp²(1.352 - 1.368 Å) [33]. L'angle de valence C=N-C calculé (125°) est en accord avec la valeur expérimentale rencontrée dans le Formamide [30-31]. Ainsi, bien qu'elles soient dans le même plan (angle de torsion C₁N₂C₃O₄ égal à zéro degré), les liaisons C=N et C=O ne constituent pas un système π délocalisé dans la structure (IV).

La localisation des liaisons C=N et C=O dans la conformation gauche du NMF (structure II) est reproduite au vu des résultats rapportés dans les tableaux 1-a et 1-b qui conduisent aux mêmes conclusions que celles obtenues pour la structure (IV) dans le cadre de HF. Par contre, on obtient une élancement de la distance C=N par rapport au calcul HF/6-31G* de l'ordre de 0.028, 0.016 et 0.014 Å respectivement aux niveaux MP2, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91. Cependant, elles restent légèrement inférieures aux valeurs standards des liaisons C=N [32] et C=O [30-31] localisées. Pour l'angle de valence C₁N₂C₃ on obtient des valeurs de 116.8, 116.0, 119.7 et 120.4 degrés respectivement au niveau HF, MP2, B3LYP et B3PW91. La DFT donne un résultat proche de celui obtenu par Rudolf Allman au niveau HF/3-21G (119.31 degrés). Ces résultats sont largement inférieurs aux valeurs expérimentales dans le **CCIM** (127.5 degrés) [22]. Quant à l'angle de torsion C₁N₂C₃O₄, il dépend sensiblement de la méthode utilisée, en effet, avec la base 6-31G*, on trouve un angle de 38.7, 51.1, 56.9 et 59.7 degrés respectivement pour HF, MP2, B3LYP et B3PW91.

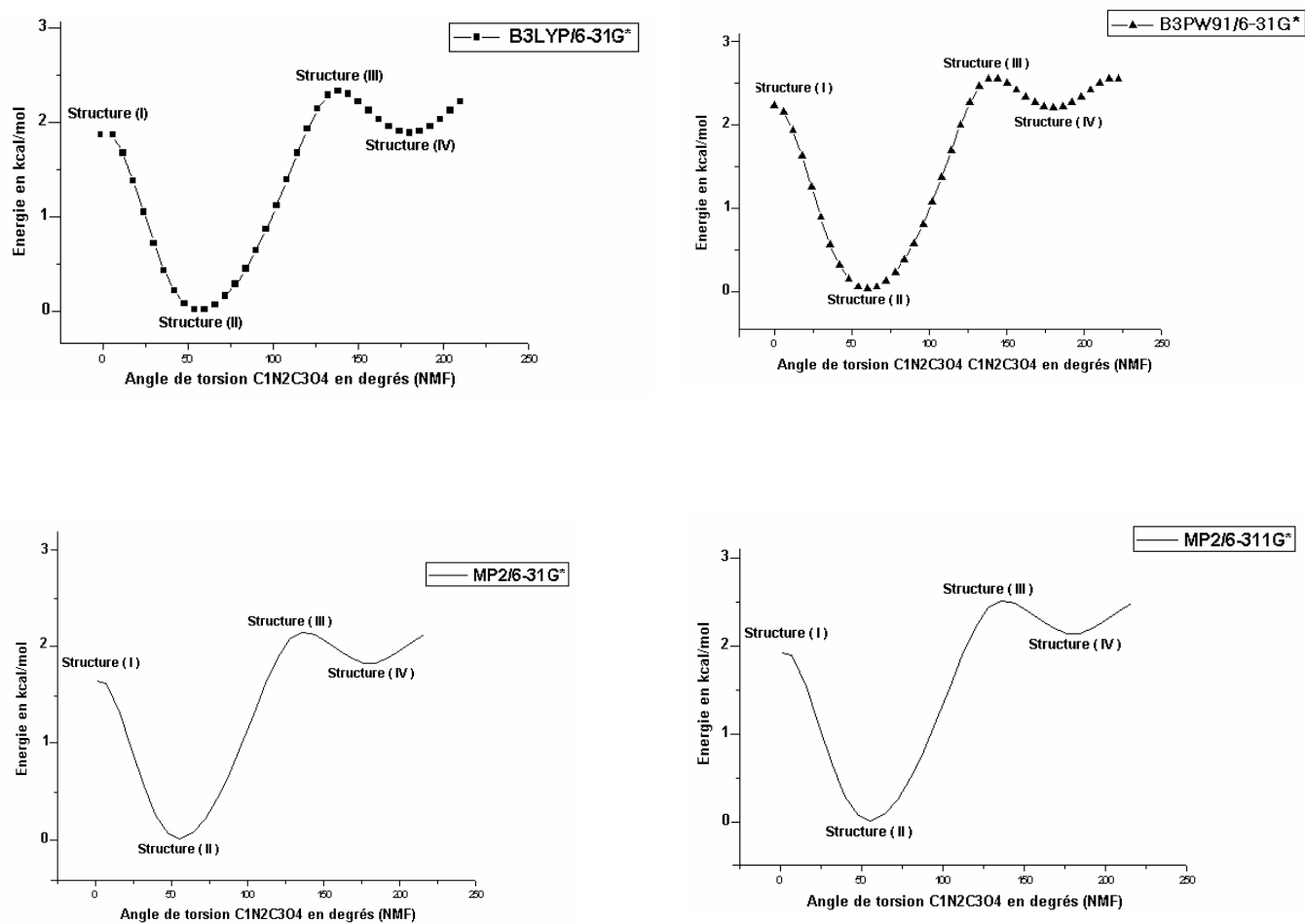
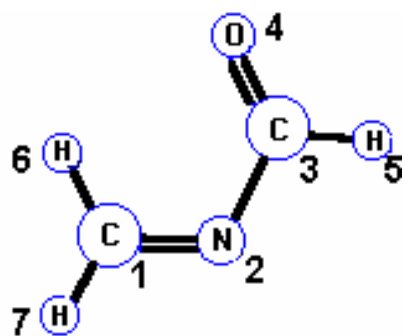
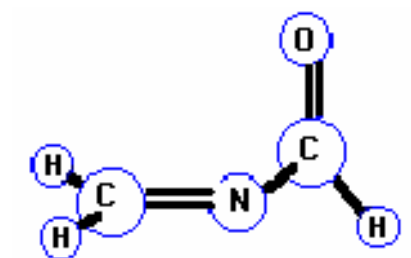


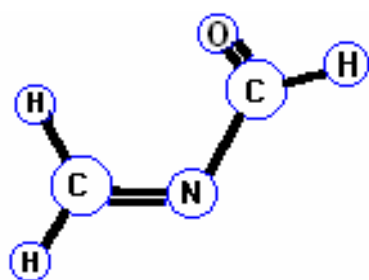
Figure 2-a: les profils des énergies potentielles obtenus pour le **N-Méthylène Formamide (NMF)**



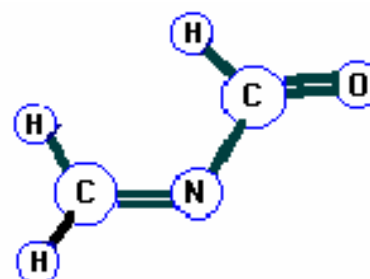
Structure (I)



Structure (II)



Structure (III)



Structure (IV)

Figure 2-b: les différents conformères du NMF

Tableau 1-a: Optimisation des paramètres géométrique (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) au niveau, HF , MP2 et DFT avec la bases 6-31G* du **N-Méthylène Formamide (NMF)**.

Paramètres	HF/6-31G*				MP2/6-31G*				B3LYP/6-31G*				B3PW91/6-31G*			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<u>Liaisons</u>																
C1-N2	1.257	1.254	1.250	1.254	1.286	1.282	1.283	1.284	1.277	1.270	1.272	1.275	1.276	1.268	1.271	1.273
N2-C3	1.420	1.406	1.404	1.412	1.445	1.418	1.425	1.433	1.440	1.406	1.418	1.428	1.436	1.400	1.415	1.424
C3-O4	1.186	1.186	1.181	1.179	1.218	1.220	1.214	1.212	1.209	1.211	1.205	1.202	1.207	1.209	1.203	1.201
C3-H5	1.086	1.087	1.093	1.096	1.099	1.101	1.109	1.113	1.102	1.106	1.112	1.116	1.103	1.106	1.113	1.117
C1-H6	1.080	1.081	1.085	1.086	1.093	1.094	1.097	1.099	1.096	1.097	1.100	1.102	1.097	1.097	1.100	1.102
C1-H7	1.078	1.088	1.078	1.077	1.088	1.088	1.088	1.088	1.091	1.091	1.091	1.090	1.091	1.091	1.091	1.090
<u>Angles de valence</u>																
C1N2C3	115.8	116.8	118.2	115.3	114.0	116.0	114.8	113.0	115.0	119.7	117.1	114.1	114.7	120.4	116.4	113.8
N2C3O4	126.1	125.2	123.3	123.0	126.2	124.5	122.5	122.5	126.5	124.9	122.9	122.9	126.4	124.9	122.8	123.0
N2C3H5	111.9	112.4	114.6	115.3	111.6	112.4	114.8	115.2	111.3	111.9	114.6	115.0	111.4	111.9	114.7	115.0
N2C1H6	123.3	123.2	124.0	123.7	123.1	123.2	124.1	123.7	123.2	123.3	124.1	123.6	123.1	123.3	124.1	123.6
N2C1H7	118.9	119.2	119.4	119.6	118.5	118.9	118.9	119.2	118.7	119.3	119.2	119.5	118.7	119.2	119.2	119.4
<u>Angle dièdre</u>																
C1N2C3O4	0.00	38.7	126.1	180.0	0.00	51.1	135.8	180.0	0.00	56.9	138.2	180.0	0.00	59.7	141.1	180.0
H5C3N2C1	180.0	216.7	303.8	360.0	180.0	227.7	314.0	360.0	180.0	232.4	316.0	360.0	180.0	235.0	319.2	360.0
H6C1N2C3	0.00	2.1	-0.5	0.00	0.00	2.7	0.3	0.00	0.00	3.8	-1.0	0.00	0.00	3.8	-0.7	0.00
H7C1N2C3	180.0	181.6	180.2	180.0	180.0	182.6	180.8	180.0	180.0	183.6	179.8	180.0	180.0	183.6	180.0	180.0

Tableau 1-b: Optimisation des paramètres géométrique (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) au niveau, HF , MP2 et DFT avec la bases 6-311G* du **N-Méthylène Formamide (NMF)**.

Parameters	HF/6-311G*				MP2/6-311G*				B3LYP/6-311G*				B3PW91/6-311G*			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<u>Liaisons</u>																
C1-N2	1.254	1.251	1.248	1.251	1.282	1.279	1.280	1.281	1.272	1.265	1.268	1.270	1.271	1.263	1.267	1.269
N2-C3	1.422	1.406	1.406	1.414	1.448	1.418	1.428	1.435	1.442	1.404	1.421	1.429	1.437	1.398	1.417	1.424
C3-O4	1.179	1.179	1.174	1.172	1.208	1.209	1.203	1.202	1.201	1.203	1.196	1.195	1.200	1.202	1.195	1.193
C3-H5	1.087	1.088	1.095	1.097	1.099	1.102	1.110	1.114	1.101	1.105	1.112	1.115	1.102	1.106	1.113	1.116
C1-H6	1.081	1.083	1.086	1.087	1.093	1.094	1.097	1.099	1.095	1.095	1.099	1.101	1.096	1.096	1.100	1.102
C1-H7	1.078	1.078	1.078	1.078	1.088	1.088	1.088	1.087	1.089	1.090	1.089	1.089	1.090	1.091	1.090	1.089
<u>Angles de valence</u>																
C1N2C3	115.9	117.0	117.9	115.2	114.0	115.9	114.2	112.8	115.3	120.6	116.5	114.4	115.0	121.0	116.0	114.0
N2C3O4	126.3	125.3	123.5	123.2	126.3	124.7	122.7	122.8	127.0	125.1	123.0	123.1	126.5	125.1	123.0	123.2
N2C3H5	111.8	112.3	114.6	115.2	111.4	112.1	114.7	114.8	111.3	111.8	114.7	114.8	111.4	111.8	114.8	114.9
N2C1H6	123.2	123.1	124.0	123.6	123.0	123.1	123.9	123.5	123.1	123.3	124.0	123.6	123.0	123.3	124.0	123.5
N2C1H7	118.9	119.3	119.4	119.6	118.3	118.8	118.8	119.0	118.7	119.3	119.2	119.4	118.6	119.2	119.2	119.4
<u>Angle dièdre</u>																
C1N2C3O4	0.00	41.9	127.6	180.0	-0.1	55.3	137.5	180.0	0.00	61.0	143.3	180.0	0.00	63.9	145.2	180.0
H5C3N2C1	180.0	219.9	305.6	360.0	180.0	231.9	315.9	360.0	180.0	236.4	321.7	360.0	180.0	239.2	323.9	360.0
H6C1N2C3	0.00	1.9	-0.3	0.00	-0.1	2.1	0.5	0.0	0.00	3.4	-0.6	0.00	0.00	3.2	-0.4	0.10
H7C1N2C3	180.0	181.5	180.0	180.0	180.0	182.2	181.0	180.0	180.0	183.3	180.0	180.0	180.0	183.2	180.0	180.0

Il est évidemment difficile de trouver un critère d'évaluation puisque nous manquons de données expérimentales sur la structure géométrique du NMF. Signalons par ailleurs que l'extension de bases de STO-3G* à 6-311G* en passant par 3-21G*, 4-31G* et 6-31G* schématisée sur la figure 3, fait croître l'angle de torsion de 24 à 55.3 degrés au niveau MP2 et de 43.3 à 61 degrés en passant par un pic de 63 degrés pour la base 3-21G* au niveau DFT/B3LYP. Ces résultats montrent que l'angle de torsion tend vers la valeur expérimentale de 73.38 degrés trouvée dans le **CCIM** [22]. Par ailleurs la méthode semi-empirique PM3 donne, par un calcul ad-hoc, pour ce même angle dans le **CCIM** une valeur de 68.6 degrés.

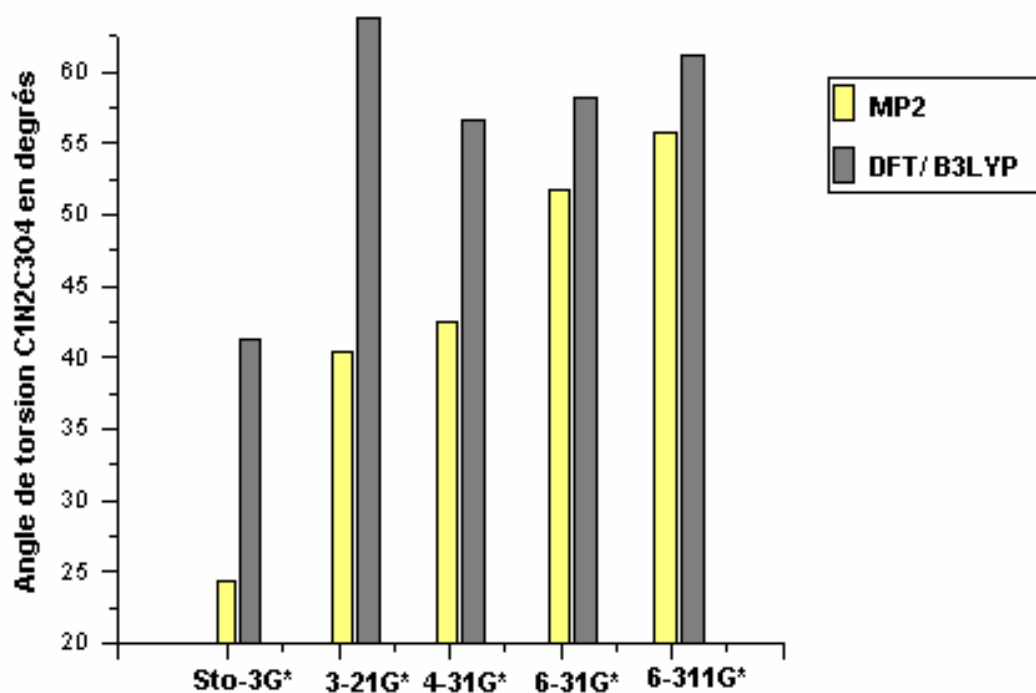


Figure 3: Variation de l'angle de torsion $C_1N_2C_3O_4$ avec l'extension de la base aux niveaux MP2 et DFT

Les fréquences de vibrations de 1710.82 cm^{-1} (C=N) et 1772.40 cm^{-1} (C=O) obtenues au niveau MP2/6-31G* sont corrigées par un facteur de 0.9848 pour reproduire les données expérimentales 1695 cm^{-1} (C=N), 1735 cm^{-1} (C=O) [8] dans le NMF.

Stabilité conformationnelle du N-Méthylène Formamide (NMF)

La transformation structure (II) => structure (IV) est endothermique, elle est de 2.16, 2.14, 1.89 et 2.10 kcal./mole (tableau 1-c et 1-d); le changement de configuration passe par un état de transition représenté par la structure (III) (figure 2), la barrière d'énergie est de 3.15(2.89), 2.51(2.39), 2.33(2.54) et 2.45(2.65) kcal./mole respectivement au niveau HF, MP2, B3LYP et B3PW91/6-31G*(6-311G*).

Ces énergies, qui sont faibles par rapport à celles qu'on trouve dans la littérature pour la rotation autour de la liaison C₂-C₃ dans le butadiène [5], correspondent à la rotation autour de la liaison N₂-C₃. Ceci conforte une fois de plus la conclusion à laquelle on a abouti dans l'étude structurale du NMF, à savoir que les deux liaisons C₁=N₂ et C₃=O₄ ne sont pas conjuguées et que la liaison N₂-C₃ correspond à une liaison simple. Malgré la stabilité thermodynamique de la structure (II) par rapport à la structure (IV), les énergies d'activation obtenues sont faibles et permettent le passage de la structure (II) à (IV).

Le calcul de l'énergie électronique et de l'énergie corrigée au point zéro (E_{ZPE}) conduit au même ordre de stabilité, ce calcul montre que la structure gauche est la plus stable avec une exception pour le niveau HF/6-31G* et 6-311G*. L'énergie thermique calculée en MP2 et DFT reproduit le même classement de stabilité (tableau 1-c et 1-d). D'autre part, les plus grandes valeurs de la capacité calorifique à volume constant (C_v) et de l'entropie (S), correspondent aux minimums (II, IV), alors qu'on obtient les plus petites valeurs pour les états de transitions (I, III).

Dans le but de savoir si la liaison C=N joue le même rôle de transmetteur d'électrons π que la double liaison C=C dans le nitroso-éthylène (H₂C=CH-N=O) [1] lorsque celle-ci est intercalée entre un groupement donneur et un groupement attracteur, nous étudions l'effet de la substitution de l'hydrogène porté par le carbone imidique par des groupements donneurs d'électrons (par effet mésomère) -OH et -OCH₃. Cette substitution donne respectivement les composés N-Hydroxy-Méthylène Formamide (NHMF) et le N-Méthoxy-Méthylène Formamide (NMMF). Ceux-ci peuvent se présenter théoriquement sous quatre formes isomères géométriques possibles, à savoir cis-trans, trans-cis, cis-cis et trans-trans (Figure 4).

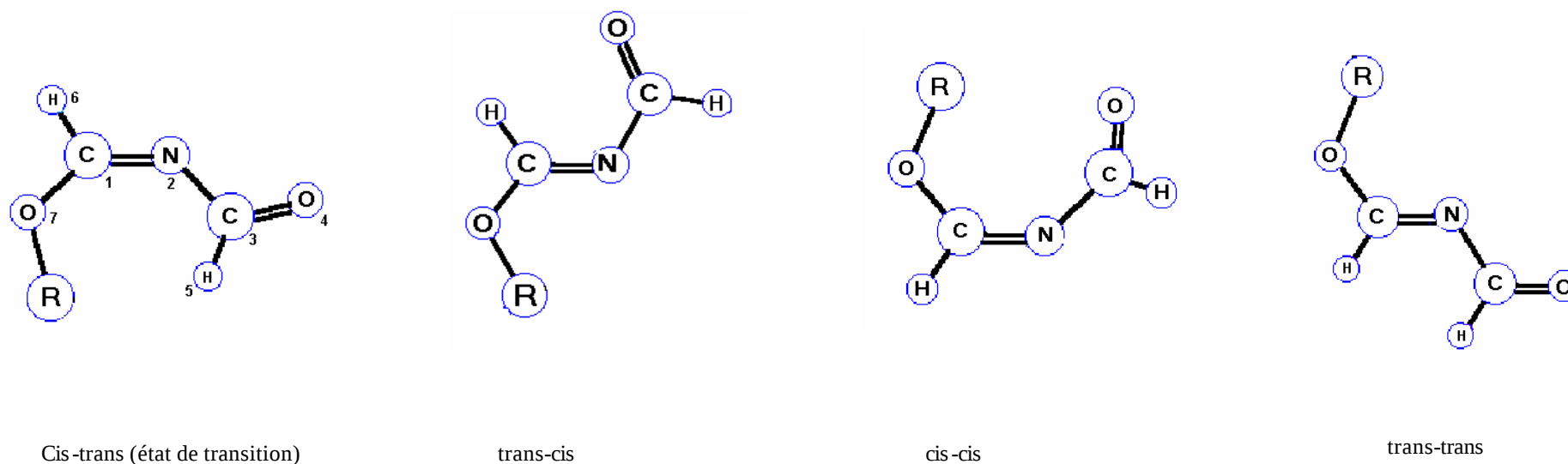


Figure 4: les différentes structures du NMF substituées

R=-H: **N**-Hydroxy **M**éthylène **F**ormamide **NHMF**

R=-CH3: **N**-Methoxy **M**éthylène **F**ormamide **NMMF**

Tableau 1-C : Energie relative ΔE (en kcal/mol), chemical hardness η et chemical potential μ (en eV), moment dipolaire μ_M (en Debye), énergie thermique E_T (en kcal/mol), capacité calorifique C_v (en cal/mol-K), entropie S (en cal/(mol-k)) et la 1^{er} fréquence de vibration ν (en cm^{-1}) au niveau HF,MP2 et DFT au moyen de la base 6-31G* pour le **NMF**.

Parameters	HF/6-31G*				MP2/6-31G*				B3LYP/6-31G*				B3PW91/6-31G*			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
ΔE	0.63	0.00	3.15	2.16	1.55	0.00	2.51	2.14	1.94	0.00	2.33	1.89	2.13	0.00	2.45	2.10
$\Delta E(\text{ZPE})$	0.45	0.00	2.64	1.95	1.41	0.00	2.01	1.81	1.81	0.00	1.88	1.67	2.02	0.00	2.01	1.88
E_T	0.03	2.29	0.00	1.99	0.97	0.00	1.63	1.86	1.94	0.00	1.48	1.66	1.54	0.00	1.59	1.87
C_v	9.876	11.823	10.206	11.855	10.6	12.5	10.9	12.6	10.67	12.68	12.67	12.63	10.6	12.7	10.9	12.6
S	63.034	65.689	63.163	66.041	63.5	66.4	63.6	67.2	63.54	66.85	66.83	66.90	63.5	67.0	63.6	67.0
μ_M	1.81	2.39	4.31	4.76	1.89	2.86	4.70	5.03	1.50	2.58	3.80	3.99	1.51	2.69	3.87	4.04
ν	163i	155	142i	100	203i	136	109i	071	219i	112	124i	083	225i	103	120i	079
η	-	-	-	-	-	7.14	-	6.95	-	2.77	-	2.59	-	2.78	-	2.57
μ	-	-	-	-	-	-4.46	-	-4.76	-	-4.43	-	-4.80	-	-4.45	-	-4.86

L'énergie total pour le conformère le plus stable au niveau :

- HF (structure II) : -206.761196Hartree.
- MP2 (structure II) :-207.343012 Hartree.
- B3lyp (structure II) : -207.953445 Hartree.
- B3PW91 (structure II) : -207.869762 Hartree.

Tableau 1-d: Energie relative ΔE (en kcal/mol), chemical hardness η et chemical potential μ (en eV), moment dipolaire μ_M (en Debye), énergie thermique E_T (en kcal/mol), capacité calorifique C_v (en cal/mol-K), entropie S (en cal/(mol-K)) et la 1^{er} fréquence de vibration ν (en cm^{-1}) au niveau HF,MP2 et DFT au moyen de la base 6-311G* pour le NMF.

Paramètres	HF/6-311G*				MP2/6-311G*				B3LYP/6-311G*				B3PW91/6-311G*			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
ΔE	0.77	0.00	2.89	2.00	1.89	0.00	2.39	2.03	2.25	0.00	2.54	2.56	2.44	0.00	2.65	2.42
$\Delta E(\text{ZPE})$	0.60	0.00	2.39	1.78	1.75	0.00	1.89	1.73	2.14	0.00	2.10	2.02	2.35	0.00	2.23	2.19
E_T	0.00	0.40	1.84	1.63	1.31	0.00	1.50	1.77	1.67	0.00	1.68	2.02	1.87	0.00	1.79	2.19
C_v	09.9	11.9	10.2	11.9	10.6	12.6	10.9	12.6	10.7	12.7	10.9	12.7	10.7	12.7	10.9	12.7
S	63.0	63.7	63.1	66.0	63.5	66.4	63.5	67.0	63.5	66.9	63.5	67.0	63.5	67.0	63.5	67.1
μ_M	1.81	2.45	4.28	4.72	1.86	2.91	4.66	4.97	1.51	2.70	3.88	4.03	1.53	2.80	3.94	4.07
ν	170i	150	138i	100	213i	132	106i	076	227i	110	111i	077	233i	105	108i	073
η	-	-	-	-	-	7.14	-	6.93	-	2.81	-	2.59	-	2.82	-	2.58
μ	-	-	-	-	-	-4.50	-	-4.82	-	-4.56	-	-4.95	-	-4.54	-	-4.97

L'énergie total pour le conformère le plus stable au niveau :

- HF (structure II) : -206.809409 Hartree.
- MP2 (structure II) : -207.427233 Hartree.
- B3lyp (structure II) : -208.008296 Hartree.
- B3PW91 (structure II) : -207.921106 Hartree.

B- Etude Théorique du N-Hydroxy Méthylène Formamide (NHMF).

L'optimisation complète des coordonnées internes des conformères: trans-trans, cis-cis et trans-cis conduit à des structures stables respectivement de même configuration, aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée. Par contre l'optimisation du cis-trans conduit à un état de transition. Le calcul de fréquence conduit à tous les niveaux théorique à une fréquence imaginaire.

Ceci est dû aux répulsions entre les hydrogènes H_5 et H_6 qui sont à une distance de 1.958, 1.924, 1.912 et 1.899 Å respectivement aux niveaux HF, MP2, B3LYP et B3PW91. Ce type de répulsion joue aussi un rôle dans la détermination de la structure la plus stable dans le cis-2-butène [34].

Les tableaux 2-a et 2-b rassemblent les principaux paramètres géométriques des différents conformères. La structure cis-cis est stabilisée par la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire entre H_5 et O_4 . Cette distance varie de 1.644 au niveau B3PW91/6-31G* à 1.862 Å au niveau HF/6-311G*, ces distances correspondent à des liaisons hydrogène comme celles qu'on trouve, dans l'intervalle des données expérimentales, en chimie [35] et en biochimie [36].

La liaison hydrogène engendre dans ce conformère, d'une part la planéité du système à tous les niveaux théoriques (angle de torsion $C_1N_2C_3O_4$ de zéro degré) et d'autre part une élongation des doubles liaisons, C=N de 0.019 et 0.021 Å et C=O de 0.018 et 0.022 Å respectivement au niveau MP2 et B3LYP/6-31G* par rapport à la même distance dans la structure trans-cis qui présente un écart à la planéité. Le niveau HF/6-31G* conduit à des écarts plus petits, soient 0.012 Å. La longueur de la liaison N_2-C_3 est de l'ordre de 1.392 et 1.383 Å respectivement en MP2 et B3LYP/6-31G*. Ces valeurs sont supérieures à une liaison du type σ (Nsp^2-Csp^2) (1.352-1.368 Å) [33]. Ainsi, bien que les liaisons C=N et C=O soient dans le même plan, elles ne constituent pas un système π délocalisé. Les longueurs des liaisons C=N et C=O, dans le conformère trans-cis, correspondent dans tous les cas à des liaisons localisées en les comparant aux données expérimentales que l'on rencontre pour C=N dans les imines non conjugués [32] et de C=O dans la famille des formamides [30-31]. Ceci est confirmé par le calcul de fréquence qui donne $\nu_{C=N} = 1671.82 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{C=O} = 1718.75 \text{ cm}^{-1}$ au niveau MP2/6-31G*.

On aboutit à la même conclusion au niveau HF et DFT avec les bases 6-31G* et 6-311G* qui prévoient des liaisons C=N et C=O localisées. On obtient pour l'angle de torsion $C_1N_2C_3O_4$ une valeur de zéro et 9,4 degrés respectivement au niveau HF/6-31G* et HF/6-311G*. MP2 donne un angle de 28.3 degrés pour 6-31G* et 32.8 degrés pour 6-311G*. Le calcul DFT conduit à des résultats comparables à ceux obtenus au niveau MP2 soit 24.2 et 27.8 degrés pour B3LYP et 24.9 et 28.5 degrés pour B3PW91 respectivement pour les bases 6-31G* et 6-311G*. Ainsi, les doubles liaisons C=N et C=O sont dans tous les cas localisées.

Stabilité conformationnelle du N-Hydroxy Méthylène Formamide (NHMF)

la substitution de H_7 par le groupement (-OH) dans le **NMF**, conduit à une structure plane de configuration cis-cis plus stable que la trans-cis de 1.57(0.81), 3.42(1.78), 4.29(3.00) et 4.48(3.23) kcal/mole (tableaux 2-c et 2-d); ce changement de stabilité de conformation entre le **NMF** et le **NHMF** est dû à la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire $O_7-H_8..O_4$ dans le **NHMF** de longueur 1.826(1.862), 1.718(1.767), 1.676(1.736) et 1.644(1.697) Å (tableaux 2-a et 2-b) respectivement au niveau HF, MP2, B3LYP et B3PW91/6-31G*(6-311G*).

La transformation **cis-cis** → **trans-cis** est endothermique de 4.29(3.00) kcal/mole au niveau B3LYP/6-31G*(6-311G*) et de 1.57(0.81) kcal/mole au niveau HF/6-31G* (6-311G*). Le changement de configuration passe par un état de transition qui se situe à une barrière d'énergie de 26.20 kcal/mole au niveau HF/6-31G* et de 30.65 kcal/mole au niveau B3LYP/6-31G* (Figure 5).

Tableau 2-a: Optimisation des paramètres géométrique (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) au niveau, HF , MP2 et DFT avec la bases 6-31G* du N-Hydroxy Methylène Formamide (NHMF).

Paramètre	HF/6-31G*				MP2/6-31G*				B3LYP/6-31G*				B3PW91/6-31G*			
	Cis-tracns	Trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
Liaison																
C1-N2	1.258	1.262	1.274	1.256	1.285	1.283	1.301	1.283	1.281	1.280	1.301	1.278	1.280	1.278	1.300	1.277
N2-C3	1.392	1.397	1.381	1.394	1.406	1.414	1.392	1.413	1.398	1.408	1.383	1.406	1.394	1.403	1.378	1.402
C3-O4	1.182	1.190	1.202	1.182	1.218	1.222	1.241	1.215	1.208	1.214	1.236	1.206	1.206	1.212	1.235	1.205
C1-O7	1.326	1.309	1.301	1.311	1.353	1.336	1.325	1.335	1.347	1.330	1.316	1.330	1.340	1.325	1.311	1.325
O7-H8	0.948	0.954	0.962	0.954	0.975	0.980	1.000	0.981	0.973	0.978	1.005	0.978	0.971	0.976	1.007	0.976
H8-N2	2.543	2.293	2.430	2.305	2.560	2.295	2.416	2.297	2.550	2.301	2.393	2.305	2.541	2.292	2.377	2.295
O4-H8	-	-	1.826	-	-	-	1.718	-	-	-	1.676	-	-	-	1.644	-
H5-H8	1.958	-	-	-	1.924	-	-	-	1.912	-	-	-	1.899	-	-	-
Angles de valence																
C1N2C3	122.4	115.9	118.8	116.0	120.9	114.8	117.1	114.4	121.4	116.1	117.0	115.5	121.3	115.9	116.6	115.2
N2C3O4	122.9	126.5	126.7	123.5	122.3	125.7	126.9	122.9	123.0	126.3	126.8	123.4	123.0	126.2	126.7	123.4
N2C3H5	118.1	111.9	112.8	115.7	118.5	112.1	113.3	115.7	118.0	111.6	113.5	115.4	118.1	111.8	113.6	115.4
H6C1N2	119.1	125.3	118.8	125.8	119.1	125.9	119.1	126.7	119.2	125.7	119.2	126.4	119.1	125.7	119.1	126.3
O7C1N2	131.2	121.9	129.0	122.7	131.8	121.8	128.7	122.1	131.5	122.0	128.1	122.5	131.5	122.0	127.9	122.3
H8O7C1	114.1	108.9	109.7	108.9	111.4	106.4	106.1	106.2	111.4	107.0	105.8	106.9	111.3	106.9	105.3	106.8
Angle dièdre																
C1N2C3O4	180.0	0.0	0.0	180.0	180.0	28.3	0.0	180.0	180.0	24.2	0.0	180.0	180.0	24.9	0.0	180.0
O7C1N2C3	0.0	180.0	0.0	180.0	0.0	183.1	0.0	180.0	0.0	183.5	0.0	180.0	0.0	183.6	0.0	180.0

Tableau 2-b: Optimisation des paramètres géométrique (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) au niveau, HF , MP2 et DFT avec la bases 6-311G* du **N-Hydroxy Methylene Formamide (NHMF)**.

Paramètre	HF/6-311G*				MP2/6-311G*				B3LYP/6-311G*				B3PW91/6-311G*			
	Cis-trans	Trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
Liaison																
C1-N2	1.255	1.259	1.271	1.253	1.283	1.279	1.297	1.279	1.276	1.274	1.295	1.272	1.276	1.273	1.295	1.273
N2-C3	1.393	1.399	1.382	1.395	1.407	1.414	1.395	1.414	1.398	1.406	1.385	1.406	1.394	1.402	1.379	1.402
C3-O4	1.176	1.184	1.195	1.175	1.207	1.211	1.229	1.205	1.200	1.206	1.227	1.199	1.199	1.205	1.227	1.198
C1-O7	1.323	1.307	1.299	1.308	1.347	1.329	1.319	1.327	1.343	1.327	1.316	1.327	1.337	1.323	1.308	1.322
O7-H8	0.940	0.945	0.951	0.945	0.963	0.968	0.981	0.968	0.966	0.972	0.991	0.972	0.965	0.970	0.994	0.970
H8-N2	2.545	2.298	2.445	2.310	2.561	2.299	2.429	2.30	2.554	2.310	2.416	2.312	2.543	2.300	2.397	2.302
O4-H8	-	-	1.862	-	-	-	1.767	-	-	-	1.736	-	-	-	1.697	-
H5-H8	1.960	-	-	-	1.919	-	-	-	1.925	-	-	-	1.903	-	-	-
Angles de valence																
C1N2C3	122.2	116.1	119.0	116.0	120.5	114.8	117.3	14.08	121.6	116.9	117.6	116.0	121.3	116.6	117.2	115.6
N2C3O4	123.1	126.5	126.8	123.8	122.5	125.7	127.0	123.2	123.2	126.1	126.8	123.6	123.3	126.2	126.8	123.7
N2C3H5	118.1	111.9	112.7	115.5	118.4	112.0	112.9	115.4	118.0	111.7	113.3	115.2	118.1	111.8	113.5	115.3
H6C1N2	119.1	125.3	118.8	125.8	119.0	125.8	119.0	126.6	119.4	125.8	119.3	126.5	119.3	125.7	119.2	126.4
O7C1N2	131.2	122.0	129.3	122.8	131.8	122.1	129.0	122.3	131.4	122.2	128.4	122.5	131.3	122.1	128.2	122.4
H8O7C1	114.7	109.5	110.9	109.6	111.9	107.1	107.26	107.0	112.2	107.8	107.3	107.8	112.0	107.7	106.7	107.6
Angle dièdre																
C1N2C3O4	180.0	9.4	0.0	180.0	180.0	32.8	0.0	180.0	180.0	27.8	0.0	180.0	180.0	28.5	0.0	180.0
O7C1N2C3	0.0	180.9	0.0	180.0	-0.05	183.1	0.0	180.0	0.0	183.8	0.0	180.0	0.0	183.9	0.0	180.0

Tableau 2-c: Energie relative ΔE (en kcal/mol), chemical hardness η et chemical potential μ (en eV), moment dipolaire μ_M (en Debye), énergie thermique E_T (en kcal/mol), capacité calorifique C_v (en cal/mol-K), entropie S (en cal/mol-K) et la 1^{er} fréquence de vibration ν (en cm^{-1}) au niveau HF,MP2 et DFT au moyen de la base 6-31G* pour le **NHMF**.

Paramètres	HF/6-31G*				MP2/6-31G*				B3LYP/6-31G*				B3PW91/6-31G*			
	cis-trans	Trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
ΔE	13.43	1.57	0.00	4.60	13.42	3.42	0.00	5.50	13.43	4.29	0.00	5.77	13.97	4.48	0.00	6.01
$\Delta E(\text{ZPE})$	12.42	0.97	0.00	3.89	12.55	2.94	0.00	4.69	12.64	3.88	0.00	5.14	13.08	4.16	0.00	5.45
E_T	12.27	1.35	0.00	4.17	12.45	3.25	0.00	5.05	12.56	4.25	0.00	5.51	13.01	4.53	0.00	5.83
μ_M	4.32	2.42	1.16	4.00	4.44	2.52	1.36	4.15	3.83	2.48	0.90	3.59	3.89	2.52	0.90	3.65
C_v	13.16	14.79	13.79	14.91	13.99	15.58	14.43	15.72	13.96	15.63	14.35	15.75	13.9	15.59	14.27	15.7
S	68.00	73.34	68.86	70.62	68.69	71.56	69.14	71.78	68.64	71.84	68.35	71.53	68.61	71.80	68.83	71.51
ν	122i	36	187	122	152i	135	198	98	147i	118	213	115	152i	120	217	114
η	-	-	-	-	-	7.24	7.00	7.23	-	2.86	2.81	2.87	-	2.86	2.82	2.86
μ	-	-	-	-	-	-4.33	-4.71	-4.37	-	-4.36	-4.82	-4.35	-	-4.40	-4.89	-4.39

L'énergie total pour la structure la plus stable (cis-cis) au niveau :

- HF : -281.6469286 Hartree.
- B3LYP : -283.2020081 Hartree.
- B3PW91: -283.0920118 Hartree.
- MP2: -282.4077606 Hartree.

Tableau 2-d: Energie relative ΔE (en kcal/mol), chemical hardness η et chemical potential μ (en eV), moment dipolaire μ_M (en Debye), énergie thermique E_T (en kcal/mol), capacité calorifique C_v (en cal/mol·K), entropie S (en cal(mol·k) et la 1^{er} fréquence de vibration ν (en cm^{-1}) au niveau HF,MP2 et DFT au moyen de la base 6-311G* pour le **NHMF**.

Paramètre	HF/6-311G*				MP2/6-311G*				B3LYP/6-311G*				B3PW91/6-311G*			
	Cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	Trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
ΔE	12.75	0.81	0.00	3.32	12.49	1.78	0.00	3.38	12.94	3.00	0.00	4.48	13.24	3.23	0.00	4.72
$\Delta E(\text{ZPE})$	11.71	0.24	0.00	2.65	11.37	1.31	0.00	2.64	11.91	2.56	0.00	3.82	12.27	2.87	0.00	4.13
E_T	11.55	0.58	0.00	2.90	11.25	1.59	0.00	2.95	11.81	2.90	0.00	4.17	12.18	3.21	0.00	4.49
μ_M	4.28	2.45	1.12	3.95	4.40	2.56	1.30	4.10	3.82	2.49	0.91	3.55	3.88	2.54	0.91	3.62
C_v	13.17	14.80	13.86	14.89	14.02	15.58	14.55	15.68	13.99	15.64	14.47	15.74	13.92	15.59	14.37	15.69
S	67.99	72.61	68.98	70.53	68.73	71.44	69.39	105	68.66	71.73	69.10	71.52	68.62	71.67	68.97	71.48
ν	126i	52	180	124	154i	145	179	4.42	152i	127	201	114	155i	129	206	114
η	-	-	-	-	-	7.29	7.01	7.28	-	2.90	2.80	2.89	-	2.90	2.82	2.89
μ	-	-	-	-	-	-4.38	-4.78	-4.42	-	-4.52	-4.97	-4.52	-	-4.52	-5.01	-4.52

L'énergie total pour la structure la plus stable (cis-cis) au niveau :

- HF :-281.7142032 Hartree.
- B3LYP l: -283.2776247 Hartree.
- B3PW91: -283.1630231 Hartree.
- MP2 : -282.5259583 Hartree.

Ces énergies correspondent à une rotation autour de la double liaison $C_1=N_2$. et sont respectivement deux et trois fois plus grandes que celles qu'on trouve dans la littérature pour la rotation autour de la liaison C_2-C_3 dans le butadiène (13.23 kcal./mole) [5]. Ces énergies d'activation sont assez élevées pour permettre, dans des conditions douces, le passage de l'une vers l'autre des deux conformères. Ainsi les deux structures cis-cis et trans-cis peuvent exister l'une en absence de l'autre. L'extension de la base de 6-31G* à 6-311G* entraîne une stabilité thermodynamique de 42.97, 75.80, 48.73 et 45.81 kcal./mole pour la structure trans-cis et 42.21, 74.17, 47.45 et 44.56 kcal./mole pour la cis-cis respectivement au niveau HF, MP2, DFT/ (B3LYP, B3PW91) Tableaux 2-c et 2-d.

Par ailleurs, le passage de la structure trans-trans à trans-cis se produit par une rotation autour de la liaison N_2-C_3 (figure 6). L'énergie est exothermique de 3.03 et 3.30 kcal./mole respectivement au niveau HF/6-31G* et B3LYP/6-31G*. La barrière d'énergie est de 2.31 et 1.82 kcal./mole respectivement pour les mêmes niveaux que précédemment. Ceci prouve que la liaison N_2-C_3 est une liaison simple.

La structure cis-trans correspond dans tous les cas à un état de transition, elle se situe à la hauteur d'une barrière d'énergie de 13.43, 13.42, 13.43 et 13.97 kcal./mole respectivement au niveau HF, MP2, B3LYP et B3PW91/6-31G* par rapport à la structure la plus stable (tableaux 2-c et 2-d).

Le calcul de l'énergie électronique, de l'énergie corrigée au point zéro et thermique, conduit pour toutes les méthodes aux même ordre de stabilité :



On constate par ailleurs que la structure cis-cis possède le plus petit moment dipolaire et que la structure cis-trans qui est un état de transition en a le plus grand. La capacité calorifique à volume constant (C_v) et l'entropie (S) conduisent aux mêmes conclusions que pour le NMF.

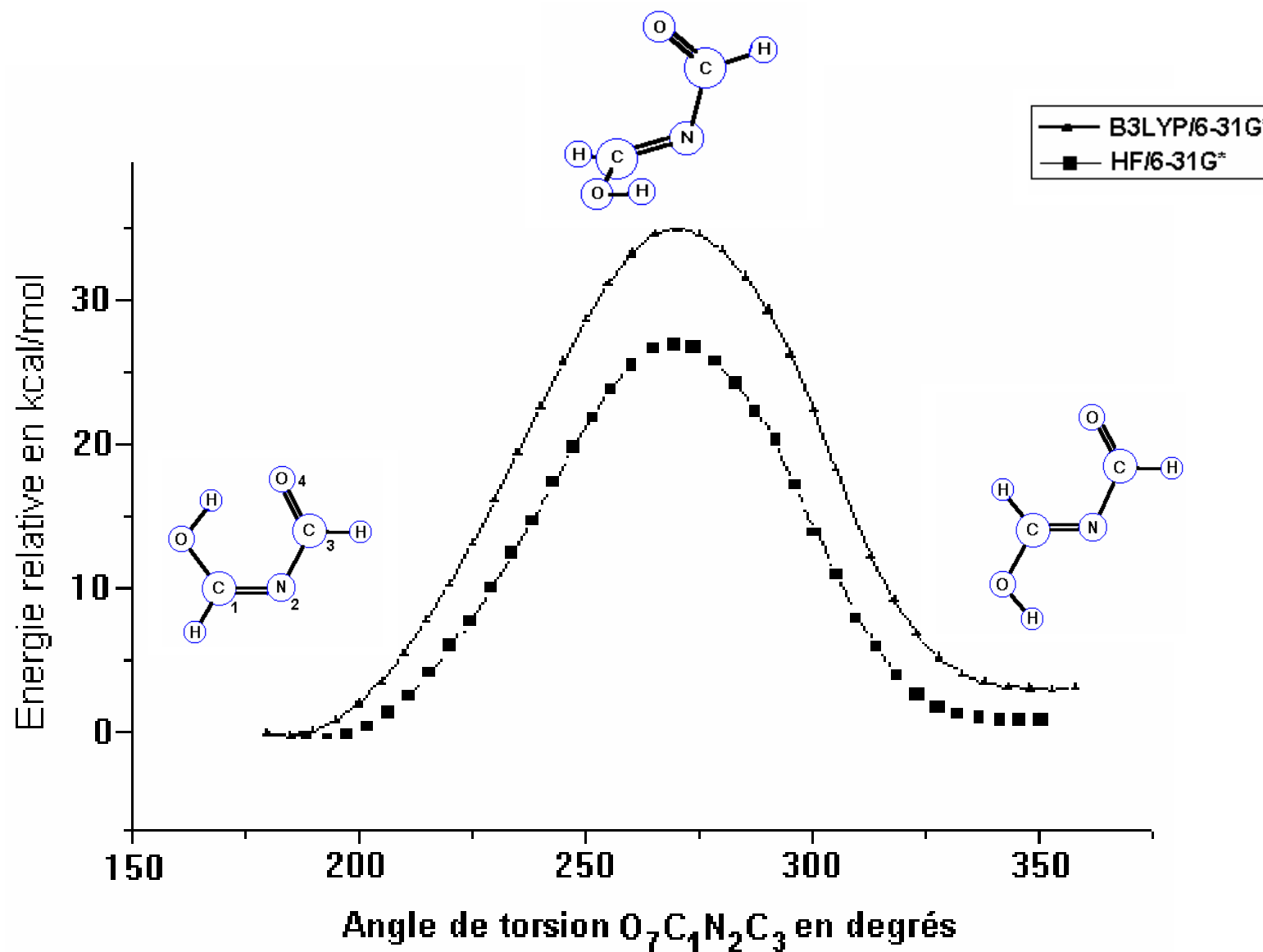


Figure 5: changement de configuration cis-cis à trans-cis dans le NHMF par rotation autour de $C_1=N_2$ au niveau HF et DFT/6-31G*

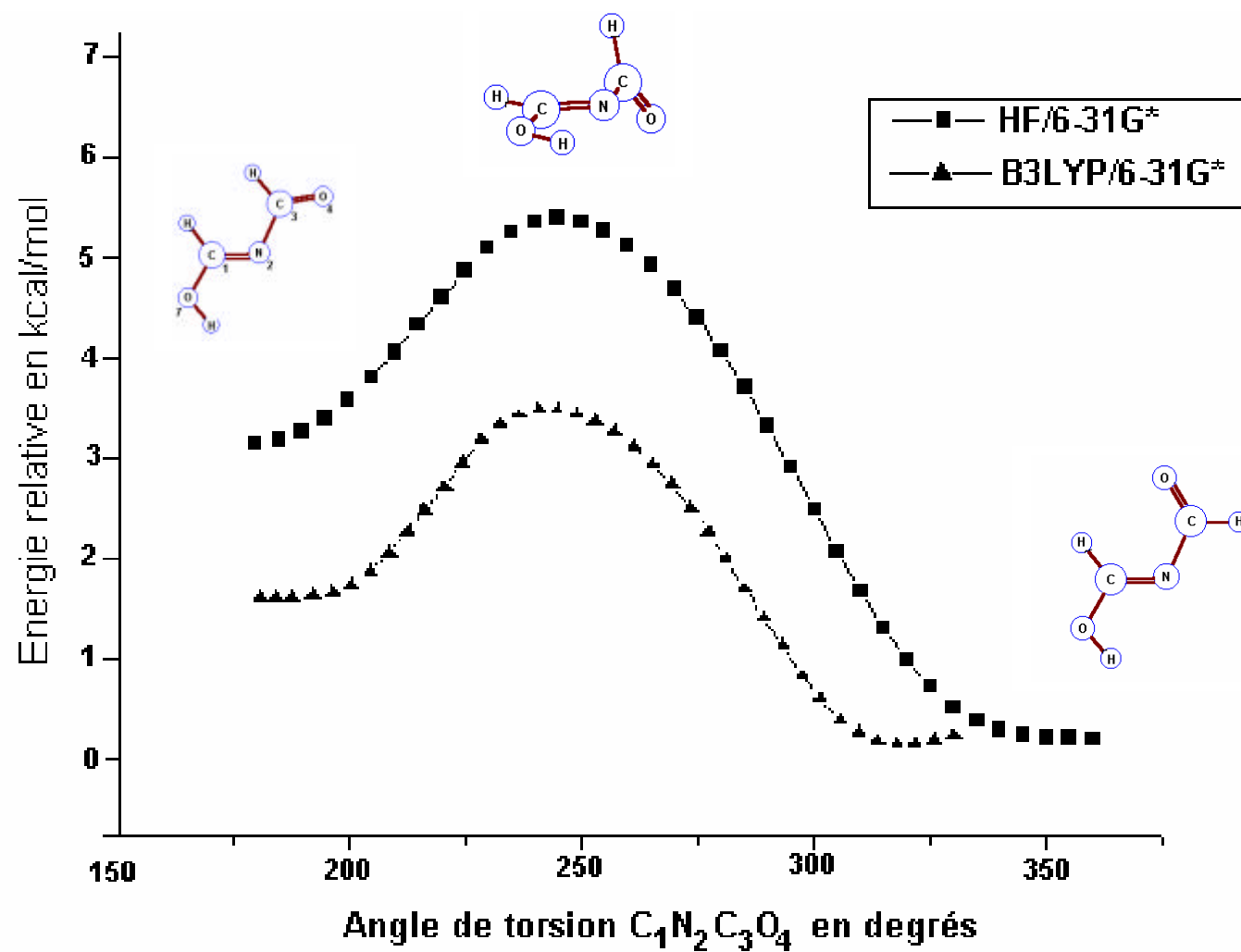


Figure 6: changement de configuration trans-trans à trans-cis dans le NHMF par rotation autour de N_2-C_3 au niveau HF et DFT/6-31G*.

C- Etude Théorique du N-Méthoxyméthylène Formamide (NMMF)

La substitution de H₇ du **NMF** par le groupement -OCH₃ nous permettra de vérifier si la stabilité du **NHMF** dans la conformation cis-cis est bien due à la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire. L'optimisation complète des structures géométriques des différents conformères du NMMF, suivit d'un calcul de fréquences montre que le conformère cis-trans est un état de transition et que le conformère trans-cis correspond à l'état le plus stable comme dans le **NMF** et contraire au **NHMF** où le conformère cis-cis est le plus stable. Les tableaux 3-a et 3-b rassemblent les principaux paramètres géométriques des différents conformères du **NMMF** obtenus aux différents niveaux théoriques. Les calculs donnent pour tous les conformères des distances C=N et C=O qui se rapprochent des valeurs standards des liaisons doubles localisées [24-25-26]. On remarque un léger étirement de la liaison N₂-C₃ de 0.008 à 0.028 Å au niveau HF et de 0.007 à 0.036 Å au niveau DFT par rapport à une liaison Nsp²-Csp² standard (1.352 - 1.368) Å [33]. Pour la liaison C₁-O₇, les résultats obtenus (tableaux 3-a et 3-b) donnent des valeurs nettement inférieures à celles qu'on trouve dans la littérature [33] et elles restent toujours dans l'intervalle des liaisons simples.

Le conformère cis-cis s'écarte de la planéité, son angle de torsion varie entre 53.9 et 60 degrés pour tous les niveaux (tableau 3-a). Les calculs DFT donnent pour le conformère trans-cis une structure gauche, l'angle de torsion est de l'ordre de 27.5 degrés au niveau B3LYP/ 6-31G* et de 28.4 degrés pour B3PW91/6-31G*, HF/6-31G* donne un écart de 9 degrés. L'extension de la base à 6-311G* augmente l'angle de torsion de l'ordre de 6.8 degrés au niveau HF et de 3.5 degrés au niveau DFT (tableau 3-b). Ces écarts à la planéité empêcheront, par conséquent, la délocalisation du système π le long du chaînon C=N-C=O.

Stabilité conformationnelle du N-Méthoxyméthylène Formamide (NMMF)

Le calcul de l'énergie électronique, de l'énergie corrigée au point zéro et thermique (tableaux 3-c et 3-d) conduisent pour toutes les méthodes aux même ordre de stabilité des différents conformères : trans-cis > trans-trans > cis-cis > cis-trans.

Le moment dipolaire varie en sens inverse de la stabilité. En effet, on trouve, dans tous les cas une valeur minimale du moment dipolaire pour la structure la plus stable.

On remarque par ailleurs que les valeurs les plus basse de l'entropie (S) et de la capacité calorifique à volume constant (C_v) correspondent au conformère cis-trans (état de transition) et les plus grandes valeurs pour les minimas.

CHARGES ET ORBITALES MOLECULAIRES FRONTIERES:

Le calcul des charges aux niveaux HF, MP2 et DFT (Tableaux 4 et 5) du NMF conduit à une charge négative sur le carbone imidique (C_1), ce qui exclut, pour ce composé quand on considère les charges nettes comme indices de réactivités, une éventuelle attaque nucléophile sur ce site. Ce même chaînon dans le **CCIM** conduit au résultat contraire. En effet, dans le **CCIM**, les attaques nucléophiles se font sur le carbone imidique C_1 [22].

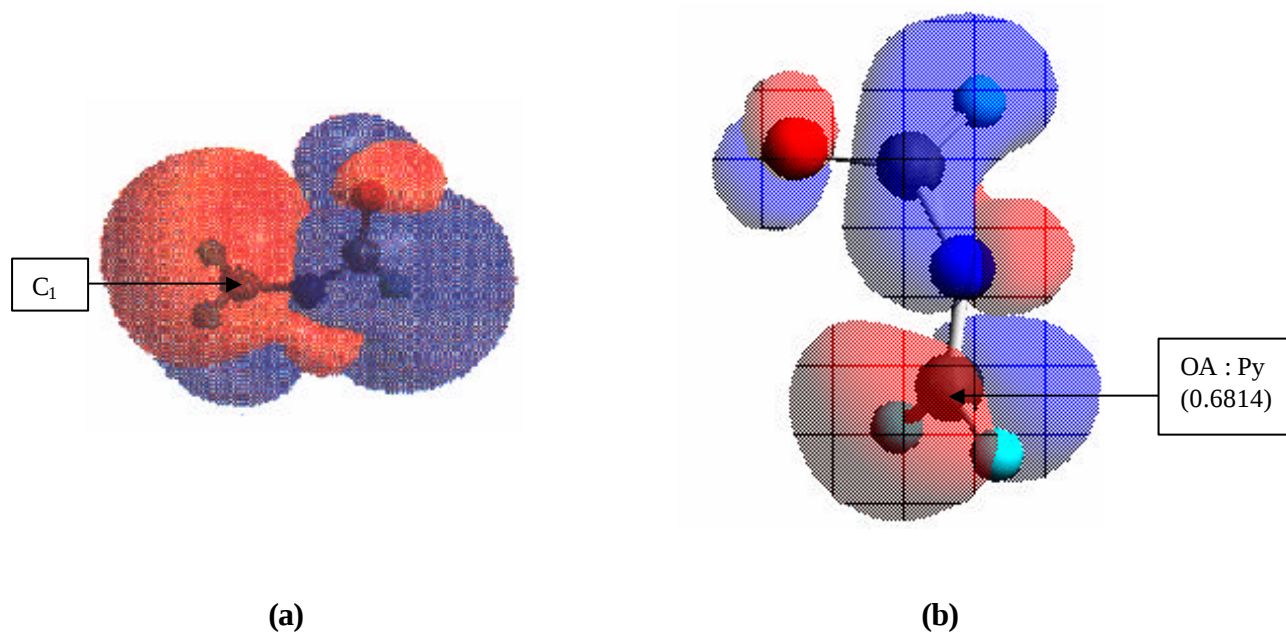
Comme les charges ne sont pas dans tous les cas de bon indices de réactivité, il est nécessaire de regarder ce à quoi conduit la théorie des orbitales frontières.

La contribution des différentes Orbitales Atomiques (OA) à la LUMO (orbitale moléculaire qui interagit avec la HOMO du nucléophile) dans le **NMF**, donnée sur la figure 7, montre que celle-ci est essentiellement localisée sur le carbone C_1 avec une contribution des OA nP_z de 0.63 malgré la charge négative qu'il acquiert à tous les niveaux théoriques.

L'effet de la substitution de l'hydrogène porté par le carbone imidique par des groupements donneurs d'électron (-OH et -OCH₃) donne dans tous les cas une charge positive sur les carbones C_1 et C_3 . La théorie des orbitales moléculaires frontières nous permet de connaître lequel des deux sites sera le siège de l'attaque nucléophile. En effet l'examen de la LUMO (figure 7) nous montre pour le **NHMF** et le **NMMF**, que celle-ci est essentiellement localisées sur le carbone imidique (C_1) avec les plus grandes contributions des coefficients des OA np_y respectivement de 0.62, 0.61 pour **NHMF** et **NMMF**, ce qui prévoit une première attaque nucléophile sur le site C_1 et non sur le site C_3 . En effet les attaques nucléophiles dans le **CCIM** se font sur le C_1 à température ambiante par simple mise en contact des réactifs et sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à la catalyse acide [15-17], ce qui laisse entendre que la réaction se fait à l'état fondamental du **NMF** et **NMF**-substitué mettant ainsi en jeux sa première OM vide (LUMO), par ailleurs il est connu que le carbone C_3 du groupement carbonyle réagit aux attaques nucléophiles dans son état excité [37]. D'autre part, l'examen de la forme des OM frontières HOMO et HOMO-1 du **NMF** et du **NMF** substitués, montre que celles-ci ne peuvent pas constituer des OM délocalisées. En

particulier, les HOMO-1 correspondent, dans tous les cas, à des OM localisées respectivement sur C=N et C=O (figure7).

A titre comparatif, nous donnons ci-dessous la forme de la LUMO dans le **NMF** obtenue au moyen du logiciel *Chem 3D*, en utilisant la méthode PM3. L'analyse de ces figures conduit à la même conclusion que précédemment, en effet les figures montrent que la LUMO est essentiellement localisée sur le carbone C₁, ce qui conduit à une éventuelle attaque nucléophile sur ce carbone.



(a) # (b) d'une rotation de 90° par rapport à l'axe horizontal.

- En rouge la partie positive de l'OM.
- En bleu la partie négative de l'OM.

Figure : La forme de la LUMO dans le NMF effectuée au moyen du logiciel *Chem3D*, en PM3 pour le NMF.

CHEMICAL HARDNESS:

"Pour un ensemble de systèmes à température et au potentiel chimique constant, le système ayant le Chemical Hardness le plus élevé est le plus stable". Ce principe est appelé **Principe du Maximum Hardness (MHP)** [38]. N. Jayakumar et coll. ont montré que ce principe (**MHP**) est capable de prédire la conformation la plus stable dans les isomères de géométrie; ce qui ne s'applique pas aux isomères de position à cause de la variation du potentiel chimique et du potentiel externe [39].

Le chemical Hardness (η) et le Potentiel chimique (μ) ont été calculés pour les différents conformères du **NMF**, **NHMF** et **NMMF** au niveau PM2 et DFT (B3LYP)/ 6-31G* et 6-311G*.

Les résultats des tableaux 1c et 1d pour le **NMF** montrent que le chemical Hardness varie dans le même sens que l'énergie, en effet la plus grande valeur du Hardness correspond à la structure (II). Le principe **MHP** confirme une fois de plus que le **NMF** est gauche dans sa conformation la plus stable. Le résultat contraire est obtenu pour le **NHMF** (tableaux 2c et 2d) et le **NMMF** (tableaux 3c et 3d) où les plus grandes valeurs du Chemical Hardness ne correspondent pas aux conformères qui possèdent la plus petite énergie autrement dit le plus stable. En effet la forme chélate stabilise le système cis-cis dans le **NHMF** ce qui entraîne une stabilisation de la LUMO par conséquent une diminution de l'énergie de gap (LUMO-HOMO), ceci donne une faible valeur du chemical Hardness pour le conformère cis-cis par rapport aux structures trans-cis et trans-trans dans le **NHMF**. Par contre le plus grand chemical Hardness pour le **NMMF** correspond à la structure la moins stable (cis-cis), dans ce cas l'effet stérique du groupement -OCH₃ déstabilise la LUMO, ce qui entraîne une élévation du gap. d'énergie (LUMO-HOMO), cela donne une grande valeur du chemical Hardness. Le chemical Hardness décrit parfaitement le conformère le plus stable dans le cas du **NMF**, mais il ne décrit pas l'isomère le plus stable, du **NHMF** à cause de la chélation, et du **NMMF** à cause de l'effet stérique, de ce fait le chemical Hardness ne peut pas être toujours un bon indice de stabilité, ce qui conforte les résultats trouvés par P.Kolandaivel et coll. [40] sur le propionaldéhyde d'oxime où le chemical Hardness ne décrivait pas bien la stabilité des conformères E et Z de ce composé.

Tableau 3-a: Optimisation des paramètres géométrique (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) au niveau, HF , MP2 et DFT avec la bases 6-31G* du **N-Métoxy Methylène Formamide (NMMF)**.

Paramètres	HF/6-31G*				MP2/6-31G*				B3LYP/6-31G*				B3PW91/6-31G*			
	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	Trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
Liaisons																
C1-N2	1.257	1.265	1.251	1.259	1.283	1.286	1.275	1.286	1.277	1.282	1.270	1.281	1.273	1.280	1.268	1.280
N2-C3	1.393	1.396	1.376	1.393	1.408	1.411	1.388	1.411	1.402	1.404	1.379	1.404	1.397	1.400	1.375	1.400
C3-O4	1.184	1.191	1.191	1.183	1.220	1.223	1.226	1.216	1.210	1.215	1.219	1.207	1.209	1.213	1.217	1.206
C1-O7	1.321	1.303	1.316	1.304	1.350	1.329	1.343	1.328	1.344	1.324	1.336	1.323	1.339	1.320	1.332	1.319
O7-C8	1.412	1.421	1.418	1.423	1.436	1.444	1.440	1.446	1.432	1.441	1.438	1.444	1.425	1.434	1.431	1.436
O4-H9	-	-	3.060	-	-	-	3.07	-	-	-	3.126	-	-	-	3.134	-
O4-H10	-	-	2.450	-	-	-	2.38	-	-	-	2.370	-	-	-	2.381	-
O4-H11	-	-	4.100	-	-	-	4.06	-	-	-	4.100	-	-	-	4.100	-
H5-H6	-	-	-	2.173	-	-	-	-	-	-	-	2.185	-	-	-	2.174
O4-O7	-	-	3.418	-	-	-	3.48	2.172	-	-	3.500	-	-	-	3.500	-
Angles de valence																
C1N2C3	129.0	115.6	131.7	115.6	128.9	114.4	131.17	113.8	129.3	115.9	133.2	114.9	129.4	115.8	133.8	114.7
N2C3O4	121.4	126.7	126.2	123.6	120.4	125.8	125.7	122.9	121.2	126.3	126.3	123.5	121.2	126.2	126.2	123.5
O7C1N2	135.2	123.5	132.1	124.2	136.1	123.2	131.8	123.5	135.8	123.6	131.6	124.0	135.8	123.5	131.3	123.8
C8O7C1	125.8	118.4	122.6	118.0	122.1	115.2	118.7	115.1	123.4	116.8	119.9	116.7	123.1	116.5	119.3	116.4
Angles dièdre																
C1N2C3O4	180.0	-9.0	57.4	180.0	180.0	31.0	58.6	180.0	179.9	27.5	53.9	180.0	179.9	28.4	56.0	180.0
O7C1N2C3	0.0	179.0	11.5	180.0	0.01	183.5	14.06	180.0	0.0	184.1	15.9	180.0	0.0	184.2	15.6	180.0
C8O7C1N2	0.0	-1.0	1.0	0.0	0.06	2.81	0.38	0.01	0.0	2.8	-1.4	0.0	0.0	2.9	-1.6	0.0

Tableau 3-b: Optimisation des paramètres géométrique (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) au niveau, HF , MP2 et DFT avec la bases 6-311G* du **N-Métoxy Methylene Formamide (NMMF)**.

Paramètres	HF/6-311G*				MP2/6-311G*				B3LYP/6-311G*				B3PW91/6-311G*			
	cis-trans	trans-cis	cis-cis	transtrans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	transtrans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	transtrans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	transtrans
Liaison																
C1-N2	1.257	1.261	1.248	1.256	-	-	-	-	1.273	1.276	1.265	1.276	1.272	1.275	1.263	1.275
N2-C3	1.394	1.397	1.377	1.394	-	-	-	-	1.402	1.403	1.379	1.404	1.397	1.398	1.374	1.400
C3-O4	1.178	1.184	1.184	1.176	-	-	-	-	1.203	1.207	1.211	1.200	1.202	1.206	1.210	1.198
C1-O7	1.318	1.300	1.314	1.301	-	-	-	-	1.342	1.322	1.334	1.320	1.336	1.318	1.329	1.316
O7-C8	1.411	1.419	1.416	1.421	-	-	-	-	1.433	1.442	1.439	1.444	1.425	1.434	1.430	1.436
O4-H9	-	-	3.078	-	-	-	-	-	-	-	3.149	-	-	-	3.148	-
O4-H10	-	-	2.460	-	-	-	-	-	-	-	2.391	-	-	-	2.402	-
O4-H11	-	-	4.092	-	-	-	-	-	-	-	4.093	-	-	-	4.102	-
H5-H6	-	-	-	2.165	-	-	-	-	-	-	-	2.190	-	-	-	2.176
O4-O7	-	-	3.432	-	-	-	-	-	-	-	3.505	-	-	-	3.521	-
Angles de valence																
C1N2C3	128.7	115.7	131.6	115.5	-	-	-	-	129.4	116.6	133.7	115.3	129.4	116.4	134.2	114.9
N2C3O4	121.6	126.7	126.3	123.9	-	-	-	-	121.4	126.2	126.4	123.8	121.4	126.2	126.3	123.8
O7C1N2	135.3	123.8	132.1	124.4	-	-	-	-	135.7	123.8	131.5	124.1	135.7	123.7	131.2	123.9
C8O7C1	126.0	118.5	122.6	118.2	-	-	-	-	123.6	117.0	119.9	116.9	123.3	116.6	119.3	116.5
Angles dièdres																
C1N2C3O4	180.0	15.8	60.0	180.0	-	-	-	-	180.0	31.0	56.4	180.0	180.0	31.8	58.4	180.0
O7C1N2C3	0.0	181.5	10.4	180.0	-	-	-	-	0.0	184.3	15.0	180.0	0.0	184.5	14.4	180.0
C8O7C1N2	0.0	1.4	1.1	0.0	-	-	-	-	0.0	2.8	-1.5	0.0	0.0	3.0	-1.5	0.0

Tableau 3-c: Energie relative ΔE (en kcal/mol), chemical hardness η et chemical potential μ (en eV), moment dipolaire μ_M (en Debye), énergie thermique E_T (en kcal/mol), capacité calorifique C_v (en cal/mol·K), entropie S (en cal/mol·K) et la 1^{er} fréquence de vibration ν (en cm^{-1}) au niveau HF,MP2 et DFT au moyen de la base 6-31G* pour le NMME.

Paramètres	HF/6-31G*				MP2/6-31G*				B3LYP/6-31G*				B3PW91/6-31G*			
	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	Trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
ΔE	16.56	0.00	8.65	2.76	14.80	0.00	5.79	1.93	13.31	0.00	5.04	1.37	13.59	0.00	5.12	1.43
$\Delta E(\text{ZPE})$	16.35	0.00	8.10	2.63	14.41	0.00	5.78	1.63	12.94	0.00	5.08	1.15	13.22	0.00	5.15	1.20
E_T	15.84	0.00	8.32	2.57	10.41	0.00	5.75	1.66	12.47	0.00	5.03	1.15	12.75	0.00	5.11	1.21
μ_M	5.36	3.17	5.24	4.35	5.46	3.21	3.02	4.44	4.86	3.19	2.71	4.04	4.92	3.2	2.79	4.08
C_v	17.60	19.46	19.83	19.56	18.66	20.42	20.42	20.57	13.86	20.60	20.59	20.73	18.78	20.54	20.55	20.66
S	75.63	80.17	82.21	78.19	76.32	79.13	78.83	79.00	76.39	79.73	79.04	79.59	76.31	79.67	79.09	79.57
ν	157i	32.37	58.19	114.54	170i	84.2	103	91.61	170i	76.98	111.55	105.98	175i	78.47	108.00	104.21
η	-	-	-	-	-	7.20	7.42	7.17	-	2.88	3.06	2.87	-	2.88	3.08	2.87
μ	-	-	-	-	-	-4.09	-3.86	-4.13	-	-4.17	-3.93	-4.18	-	-4.22	-3.96	-4.23

L'énergie total pour la structure la plus stable (Trans-Cis) au niveau :

- HF : -320.671228 Hartree.
- B3LYP : -322.5027699 Hartree.
- B3PW91: -322.376536 Hartree.
- MP2: -321.5578735 Hartree.

Tableau 3-d: Energie relative ΔE (en kcal/mol), chemical hardness η et chemical potential μ (en eV), moment dipolaire μ_M (en Debye), énergie thermique E_T (en kcal/mol), capacité calorifique C_v (en cal/mol-K), entropie S (en cal/mol-K) et la 1^{er} fréquence de vibration ν (en cm^{-1}) au niveau HF,MP2 et DFT au moyen de la base 6-311G* pour le **NMMF**.

Paramètres	HF/6-311G*				MP2/6-311G*				B3LYP/6-311G*				B3PW91/6-311G*			
	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	Trans-cis	cis-cis	Trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
ΔE	16.54	0.00	8.75	2.25	-	-	-	-	13.81	0.00	5.21	1.39	13.98	0.00	5.19	1.41
$\Delta E(\text{ZPE})$	16.33	0.00	8.76	2.12	-	-	-	-	13.44	0.00	5.28	1.17	13.62	0.00	5.25	1.20
E_T	15.84	0.00	8.72	2.07	-	-	-	-	12.98	0.00	5.22	1.18	13.16	0.00	5.19	1.20
μ_M	5.36	3.18	2.96	4.35	-	-	-	-	4.90	3.20	2.76	4.04	4.96	3.2	2.84	4.09
C_v	17.66	19.49	19.48	19.59	-	-	-	-	18.93	20.67	20.63	20.78	18.84	20.59	20.57	20.71
S	75.63	79.22	78.43	78.15	-	-	-	-	76.44	79.69	79.00	79.61	76.35	79.60	79.03	79.54
ν	160i	54	102	116	-	-	-	-	174i	81	109	104	178i	82.72	107	104
η	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.92	3.10	2.90	-	2.93	3.12	2.89
μ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-4.33	-4.09	-4.35	-	-4.34	-4.08	-4.36

L'énergie total pour la structure la plus stable (Trans-Cis) au niveau :

- HF : -320.7457953 Hartree.
- B3LYP : -322.5867849 Hartree.
- B3PW91: -322.4554379 Hartree.

Tableau 4 : charges atomiques nettes de Mulliken en millièème 6-31G* (6-311G*).

Charges	HF/6-31G* (6-311G*)				MP2/6-31G* (6-311G*)				B3LYP/6-31G* (6-311G*)				B3PW91/6-31G* (6-311G*)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
NMF																
C1	-68 (-161)	-79 (-175)	-102 (-195)	-102 (-189)	-65 (-166)	-82 (-188)	-104 (-204)	-103 (-198)	-83 (-212)	-100 (-224)	-109 (-233)	-104 (-232)	-120 (-219)	-136 (-232)	-145 (-241)	-140 (-239)
C3	438 (273)	440 (271)	443 (253)	467 (275)	444 (275)	445 (270)	448 (254)	473 (279)	311 (129)	306 (124)	318 (123)	342 (138)	298 (140)	294 (132)	312 (133)	335 (149)
NHMF																
	Cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans	cis-trans	Trans-cis	cis-cis	Trans-trans	cis-trans	trans-cis	cis-cis	trans-trans
C1	400 (286)	464 (341)	437 (312)	438 (314)	407 (279)	465 (327)	452 (312)	445 (310)	260 (126)	326 (188)	291 (145)	316 (173)	247 (137)	317 (196)	280 (155)	307 (182)
C3	477 (268)	450 (273)	459 (287)	473 (273)	481 (270)	453 (272)	467 (291)	479 (277)	338 (124)	314 (118)	316 (131)	342 (126)	332 (135)	300 (127)	304 (142)	334 (137)
NMMF																
C1	410 (268)	474 (303)	440 (282)	451 (284)	419 (-)	471 (-)	444 (-)	455 (-)	248 (109)	333 (163)	278 (135)	327 (152)	238 (122)	322 (169)	268 (149)	317 (159)
C3	478 (271)	455 (275)	471 (290)	478 (275)	482 (-)	459 (-)	475 (-)	485 (-)	329 (126)	314 (119)	309 (128)	343 (129)	325 (137)	301 (129)	297 (134)	336 (142)

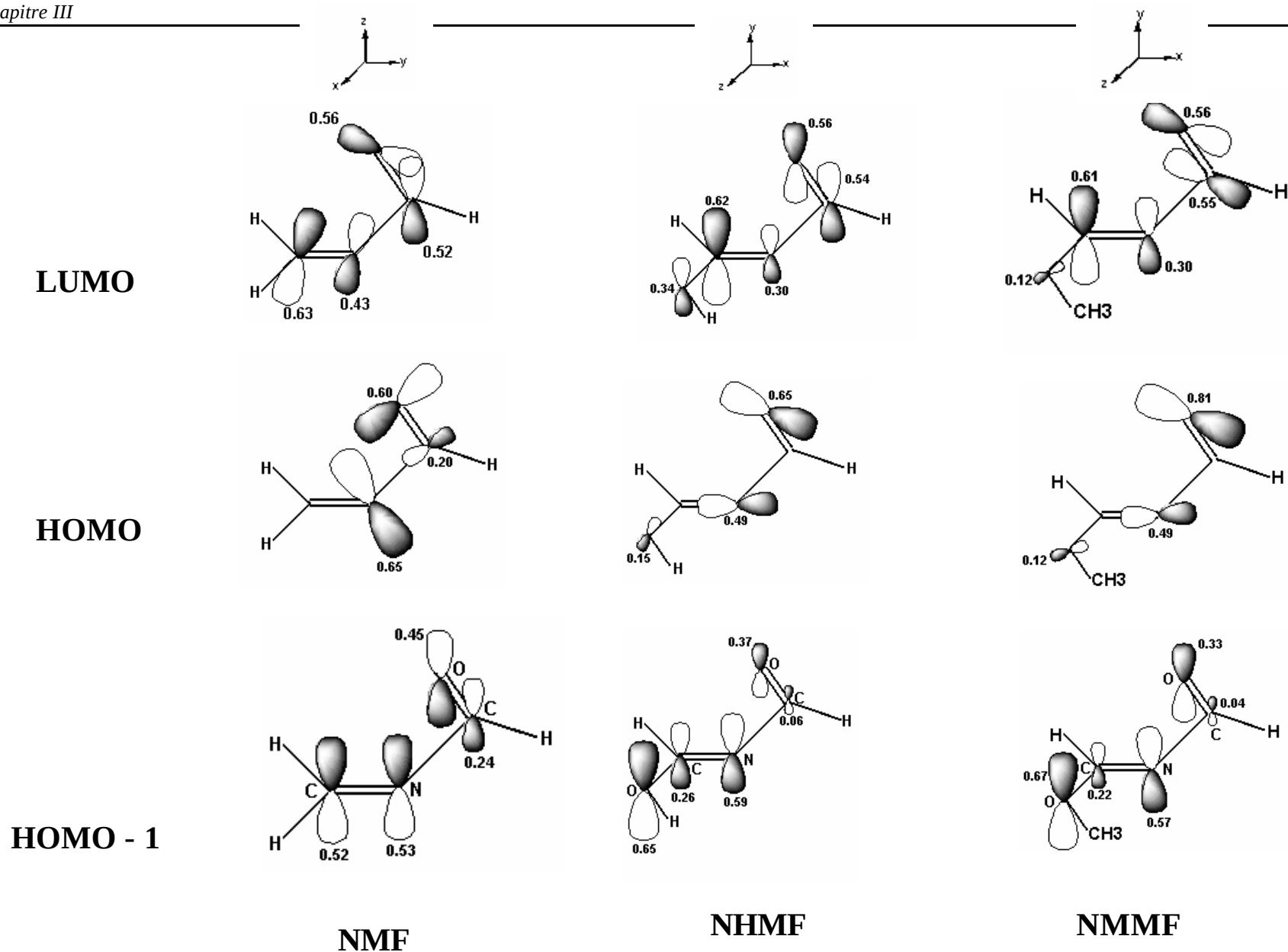


Figure 7 : La plus grande contribution des OA aux différentes OM

CONCLUSION

Cette étude structurale et conformationnelle montre que la double liaison C=N dans le **NMF** et le **NMF** substitué n'est pas conjuguée avec C=O. Ainsi elle ne joue pas le même rôle de transmetteur d'électrons π que la double liaison C=C dans le nitrosoéthylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{O}$) [1].

En analysant la forme des OM, on constate que celles-ci sont à l'origine de la non conjugaison, à cause de leurs orientations dans l'espace (figure 7). En effet, l'orbitale moléculaire (**HOMO -1**) correspond à la combinaison linéaire des orbitales atomiques n Pz pour le **NMF** et n Py pour le **NHMF** et le **NMMF**.

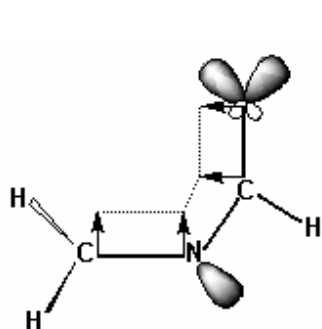
Ces OM sont de symétrie π localisées respectivement sur C=N et C=O avec l'apparition d'un point nodal sur la liaison N₂-C₃ qui sépare ces deux doubles liaisons. D'autre part, la HOMO représente, pour le **NMF**, la combinaison linéaire des deux doublets de l'azote et de l'oxygène avec un poids respectif de 0.65 et 0.60 (figure 7). On constate la même chose avec une plus forte localisation graduelle du doublet de l'oxygène en passant du **NHMF** au **NMMF**.

Si la cause de la stabilité, de la conformation gauche par rapport à la cis et à la trans dans le **NMF**, est due à l'interaction stabilisante entre le doublet sp² libre de l'oxygène et le doublet π de la liaison C=N alors la méthode de Hückel [41] tenant compte des interactions entre seconds voisins [42] peut nous apporter de précieux renseignements. En effet lorsqu'on considère le système plan délocalisé du **NMF** (conformations cis et trans), son traitement en méthode de Hückel en utilisant les paramètres standards de Striewieser ($h_N=0.5$, $k_{C=N}=1.0$ et $h_O=0.8$, $k_{C=O}=2$) [43], conduit à l'énergie π totale : $E_\pi = 4\alpha + 6.32\beta$ (α et β représentent respectivement les intégrales coulombienne et de résonance définies dans le cadre de la méthode de Hückel) figure 8-a. Dans le cas de la conformation gauche où l'angle de torsion est idéalisé à 90 degrés, le doublet Sp² libre porté par l'atome d'oxygène (second voisin de l'azote), conduit à une perturbation stabilisante (figure 8b) dans la mesure où l'atome d'azote participera au système π avec plus de un et moins de deux électrons.

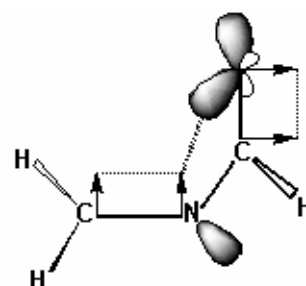
Ainsi, les paramètres coulombien (h_N) et de résonances ($k_{C=N}$) seront choisis de telle sorte à ce qu'ils soient compris entre les paramètres ($h_N=0.5$, $k_{C=N}=1.0$) et ($h_N=1.5$, $k_{C=N}=0.8$) correspondant respectivement aux cas où l'azote participe avec un et deux électrons au système π .

La minimisation de l'énergie de Hückel par rapport à ces deux paramètres conduit à : $h_{\text{N perturbé}} = 1.2$, $k_{\text{C=N perturbé}} = 0.9$ qui conduisent à une énergie π totale $E_{\pi \text{ perturbé}} = 4\alpha + 6.40\beta$.

La faible différence d'énergie π entre les deux conformations qui est de $0.08|\beta|$ est en accord avec les résultats ab-initio qui donnent une différence de 0.63 (0.77), 1.55 (1.89), 1.94(2.25) et 2.13 (2.44) kcal/mole respectivement au niveau HF, MP2, DFT/B3LYP et DFT/B3PW91/6-31G* (6-311G*).



(a): $E = 4\alpha + 6.32\beta$



(b): $E_{\text{perturbé}} = 4\alpha + 6.40\beta$.

Figure 8 : (a) - interaction π dans la structure plane (cis)
(b) - interaction doublet π de la liaison C=N avec le doublet libre de l'oxygène.

En fin, cette non planéité dans le NMF et le NMF substitué est due à la présence de doublets libres sur l'atome en β par rapport à l'atome d'azote. En effet, la substitution de l'oxygène du **NMF** par un atome de carbone sp^2 rétablit la planéité et la conjugaison. Par ailleurs la substitution de l'oxygène par un atome de soufre, présentant les mêmes propriétés chimiques que l'oxygène et de volume plus grand, conduit à une structure gauche plus stable avec un angle de torsion plus grand de 11.2 et 8.3 degrés respectivement au niveau MP2 et DFT/B3LYP/ 6-31G*.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Arulmozhirraja, P. Kolandaivel, J. of Mol. Struct. (TheoChem) 429, 165-173 **1998**.
- [2] Tibor Pasinszki and Nicholas P.C. Westwood, J. Phys. Chem. 99, 1649-1654, **1995**
- [3] K. Senthilkumar; P. Kolandaivel; Computers and Chemistry 26, 207-221, **2002**
- [4] R. Allmann; R. Kupfer M. Nagel and E.U. Wurthwein; Chem. Ber. 117, 1597-1605, **1984**.
- [5] De Mare, G.R.; J. Mol. Struct. (TheoChem),107,127-132, **1984**.
- [6] J. Breulet; T.J.Lee and H.F. Schaefer III; J. Am. Chem. Soc. 106, 6250-6253, **1984**
- [7] Squillacote, M.E.; Sheridan, R.S.; Chapman, O.L.; Anet, F.A.L.; J. Am. Chem. Soc.101, 3657, **1979**.
- [8] Marie-Claire Lasne, Jean-louis Ripoll and André theillier J.chem. Research (S) 214 - 215T, **1982** .
- [9] the Aldrich library of infrared spectra second Edition CHARLES J. POUCHERT.
- [10] Géza Fogarasi et Péter G. Szalay J. Phys. Chem. 101, 1400-1408, **A 1997**.
- [11] - Norman R. Carlsen . J. Am. Chem. Soc 101:8 / April 11 **1979**.
- G. Cuevas, V. Renugopalakrishnan, R. Garduno-Juarez and A. T. Hagler Indian J. of Chem. 37B,1092-1096, **1998**.
- [12] P.M. Manoury and al. J. Med. Chem. 29, 19, **1986**.
- [13] H. I. Wishe, G. Rollee-Getz, Ed. Goldsmith, Growth, 43(4), 138, **1979**.
- [14] R. Abderrahim, T.jouini, H. Zantour et B.Baccar J.Soc. Alger. Chim 11(2),185-191, **2001**
- [15] B. Hajem, A. Harizi et Coll. J. Soc. Chem. Tunisie 8, 505, **1994**.
- [16] A. Harizi, B Hajjem et Coll. J. Soc. Chem. Tunisie 10, 675, **1995**.
- [17] A. Harizi, B. Hajjem. Et coll. J. Soc Alger Chem 7(2). 243, **1997**.
- [18] B. Baccar et Coll. C. R. Acad. Sci. Paris, 259, 1340, **1964**.
- [19] H. Bader. J. Org. Chem, 30, 702, **1965**.
- [20] M. T. Kaddachi, et Coll. J. Soc. Chem. Tunisie , 7, 17, **1988**.
- [21] A. Harizi et Coll. Revue Roumaine de Chimie, 43, 35, **1998**.
- [22] A. Harizi, T. Jouini, B. Hajjem, H. Zantour, B. Baccar, J. Soc. Alger. Chim., 10(1), 12, **2000**.

- [23] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [24] Moller and M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 **1934**.
- [25] A. D. Beke, Phys Rev A38, 3098, **1988**.
- [26] C. Lee. W. Yang R.G. Parr. Phys. Rev B 37 ,785, **1988**.
- [27] J. P. Perdew et Coll. in electronic Density Functional Theory: Recent progress and new direction, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das (Plenum, **1998**)
- [28] R. G. Parr et Coll. J. Chem Phys 68, 3801, **1978**.
- [29] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel. J. Comp. Chem. 17, 49, **1996**.
- [30] P. Bour, C.N Tam, J.Sopkova, F.R, Trouw J.Chem. Phys, 108, 351, **1998**.
- [31] V.Renugo palakrishnan, G.Madrid, G. Cuevas, A.Thagler, Proc. Indian.Acad. Sci. (Chem.Sci), 112, 35, **2000**.
- [32] Sandorfy C. the chemistry of the carbone-nitrogene double bond, Ed by Saul Petai Ch:1, P:2 NewYork interscience publishers **1970**.
- [33] Hund Book of chemistry and physics. David R. Lide (Edition **1992-1993**).
- [34] Warren J. Hehre et Coll. J. Amer Chem Soc. 98: 3/ Febriary 4, 664-668, **1976**
- [35] L. Pauling, The nature of the chemical bond (Cornell Univ. Press, Ithaca, NY. **1960**) ; S. N. Vinogradov and L. H. Linnell, Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold, New York, **1971**.
- [36] - M. Bossa, M. Brahimi, G. O. Morpurgo and L. Morpurgo, J. of Mol. Struct. (TheoChem.),287,269- 273, **1993**.
- G. A.Jeffrey W. Saenger hydrogen bonding in biological structures Springer-Verlag-Berlin Heidelberg (**1991**)
- [37] R. Macaulay, L. A. Burnelle and C. Sandorfy Theoret. Chim. Acta (Berl.) 29, 1-7 **1973**.

- [38] R.G. Parr et R. Pearson, J. Amer. Chem. Soc 105, 7512, **1983**.
- [39] N. Jayakumar, P. Kolandaival. Int. J. Quantum Chem 76, 648, **2000**.
- [40] P. Kolandaivel, N. Kuze, T. Sakaizumi, O. Ohashi, K. Iijima, J. Phys. Chem. A 101, 2873, **1997**.
- [41] E. Hückel -Z. Phys, 70, **1931**, 204; 72, **1931**, 310; 76, **1932**, 628; 83, **1933**.
- [42] -F. Brogli et E. Heilbronner -Theoret. Chim. Acta (Berl.), 26, 289, **1972**.
 - E. Heilbronner et J. P. Maire -dans Electron Spectroscopy, Brundle et A. D. Baker (Eds.) Academic Press, New-York and London, P. 205-292, **1977**.
 - Bernard Pullman -Structure Moléculaire- collection n "Que sais je?" N° 602.
 - Rudolf Zahradnik and Petr Carsky -Organic Quantum chemistry problems- Plenum press, New York-London **1973**.
- [43] A. Streiwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York, **1961**.

ETUDE DE LA TAUTOMERIE DU N-HYDROXY METHYLENE FORMAMIDE

I - INTRODUCTION:

Le Transfert de Proton (**TP**) est une des plus simple et fondamentale réaction en chimie et en biochimie [1]. Il joue un rôle important dans l'interprétation des mécanismes réactionnels [2] et il intervient dans plusieurs réactions en particulier les réactions d'oxydoréduction [3]. Un multiple transfert de protons peut aussi se produire, il apparaît dans le cas où plusieurs atomes d'hydrogène peuvent se déplacer d'un atome à un autre d'une façon simultanée ou par étape [4]. Ce type de réaction intervient dans les complexes d'eau qui sont liés par des liaisons hydrogène et dans les enzymes. Ce qui caractérise généralement ces réactions c'est leur grande sensibilité à un changement d'environnement.

L'équilibre tautomère qui se traduit par un transfert d'un ou de plusieurs protons joue un rôle très important en biologie. En effet, Il présente un grand intérêt, pour la compréhension des phénomènes liés à l'interaction enzyme-substrat [5]. Depuis la découverte de la structure hélicoïdale de l'ADN, les équilibres tautomères continuent de jouer un rôle très important dans l'étude des phénomènes de transmissions d'informations génétiques. Il a été reconnu que ces transmissions dépendent fortement des interactions par liaisons hydrogène existant entre les fragments de purine et de pyrimidine de l'ADN [6].

Le dimère de l'acide formique, le plus simple exemple du multiple transfert de protons, mettant en jeu deux liaisons hydrogène, a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques [7]. L'équilibre tautomère dans le formamide (figure 1) continue encore de susciter l'attention des chercheurs [8]. Différents auteurs ont récemment étudié cet équilibre qui peut être utilisé comme modèle de la tautomérisation dans les acides nucléiques. Les deux formes amide et oximine de l'équilibre en question peuvent exister dans une même structure moléculaire qui est le **N-Hydroxy Méthylène Formamide (NHMF)** (Figure 2). Le **NHMF** est le plus petit imidate N-acylé [9] présentant l'enchaînement (N-CH=O) et (N=CH-OH) tels que ceux donnés en figure 1. Il est ainsi constitué de l'alternance de deux doubles liaisons C=N et C=O que l'on retrouve dans le N-Méthylène-Formamide (**NMF**) (*Chapitre III*) [10] et dans le **CCIM** (*Chapitre V*) [11]. Intuitivement l'hydrogène H₈ porté par O₇ peut se déplacer vers N₂ (Figure 2) donnant lieu à une forme tautomère du **NHMF** qui est le **N-Formyl Formamide**

(**NFF**). Signalons par ailleurs que le **NHMF** et le **NFF** sont utilisés dans la synthèse de polymères [9].

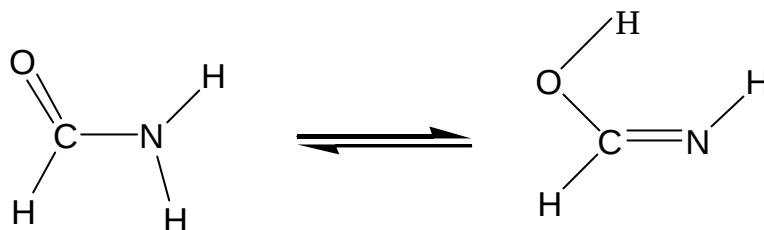


Figure 1: l'équilibre tautomère dans le formamide

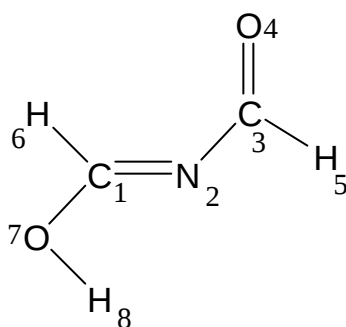


Figure 2: Le **N-Hydroxy Méthylène Formamide (NHMF)**

Dans le but de savoir si le **NHMF** pourrait être considéré comme une entité chimique capable de réagir sans passer par sa forme tautomère (**NFF**), nous avons considéré l'équilibre : non assisté (phase gazeuse) (Figure 3-a) et assisté par une molécule d'eau (phase hydratée) (Figure 3-b).

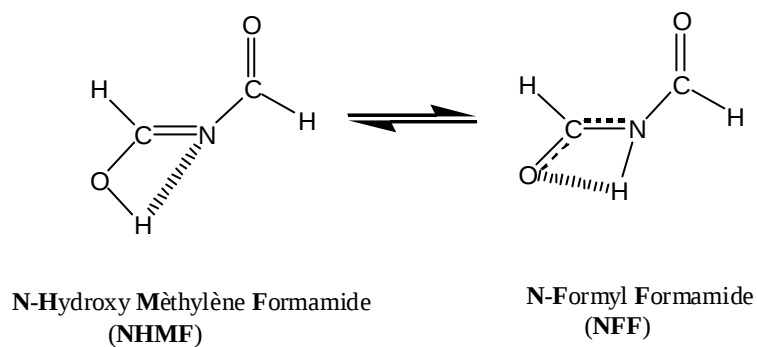


Figure 3-a: \u00e9quilibre tautom\`ere non-assist\u00e9

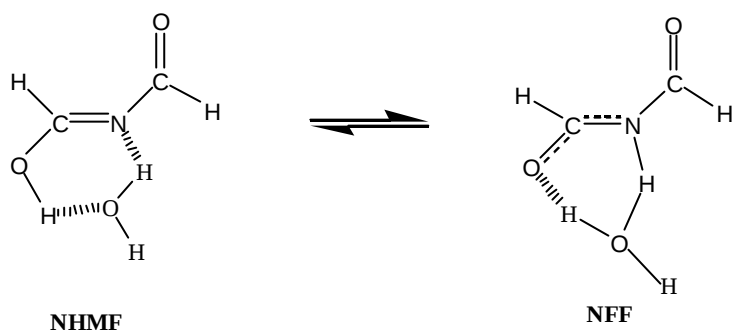


Figure 3-b: \u00e9quilibre tautom\`ere assist\u00e9 avec une mol\u00e9cule d'eau

Figure 3: les \u00e9quilibre tautom\`ere $\text{NHMF} \rightleftharpoons \text{NFF}$

II- Résultats et Discussions

Géométrie

L'étude de ces équilibres et la localisation de leurs états de transitions à été faite au niveau ab-initio, **HF** et **DFT/B3LYP** en utilisant les bases 6-31G* et 6-311G*.

Les résultats structuraux obtenus aux différents niveaux théoriques, pour toutes les structures sont portés sur les **figures 4-a et 4-b** pour le cas non-assisté et **5-a et 5-b** pour l'état assisté par une molécule d'eau .

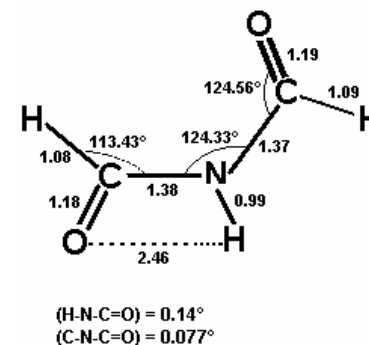
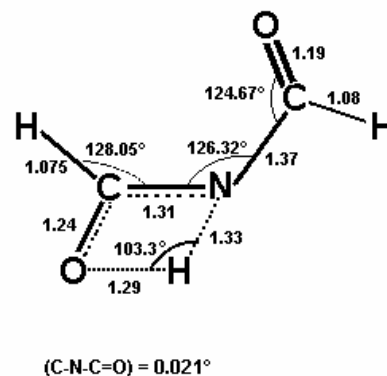
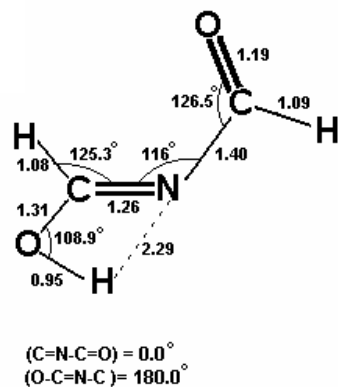
D'après l'étude effectuée précédemment sur la structure Trans-Cis du **N-Hydroxy Méthylène Formamide (NHMF)** à l'état isolé, nous avons constaté que les liaisons C=N et C=O ne constituent pas un système π délocalisé. Les longueurs des liaisons C=N et C=O, dans ce conformère, correspondent dans tous les cas à des liaisons localisées en les comparant aux données expérimentales que l'on rencontre pour C=N dans les imines non conjugués [12] et pour C=O dans la famille des formamides [13]. On obtient pour l'angle de torsion $C_1N_2C_3O_4$ une valeur de zéro et 9,4 degrés respectivement au niveau HF/6-31G* et HF/6-311G*. Le calcul DFT/B3LYP donne des valeurs de 24.2 et 27.8 degrés respectivement au niveau 6-31G* et 6-311G*.

Nous remarquons, dans tous les cas, que les deux liaisons C=O du **NFF** sont localisées, les liaisons C1-N2 et N2-C3 sont du même ordre que les liaisons standards du type C-N [14], nous remarquons aussi que la forme **NFF** présente une structure plane.

L'examen des grandeurs géométriques du **NFF** solvatée (Figures, **5-a et 5-b**), montre dans tous les cas que l'effet du solvant est pratiquement nul. A l'inverse, le passage de la forme tautomère **NHMF** isolée à la forme solvatée, s'accompagne d'une nette variation de l'angle dièdre $C_1N_2C_3O_4$ au niveau B3LYP, sa valeur passe de 24.19 à -4.81 degrés au niveau B3LYP/6-31G* et de 27.83 à -7.75 degrés au niveau B3LYP/6-311G*. Ainsi l'introduction d'une molécule d'eau a un effet sur la planéité du système. Par contre, l'analyse des distances et des angles de liaison des deux formes ne révèle pas un grand changement lorsqu'on passe de l'état isolé à l'état solvate. En solution les liaisons C1=N2 et C3=O4 correspondent toujours à des liaisons localisées.

L'état de transition se caractérise par des longueurs de liaison intermédiaire entre les deux structures **NFF** et **NHMF**, les calculs donnent dans tous les cas une structure plane.

HF/6-31G*



HF/6-311G*

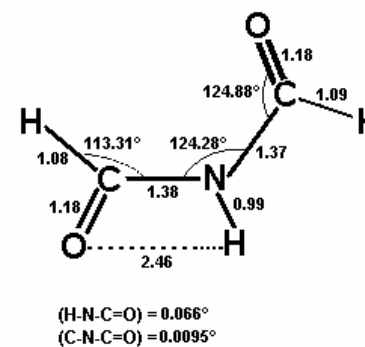
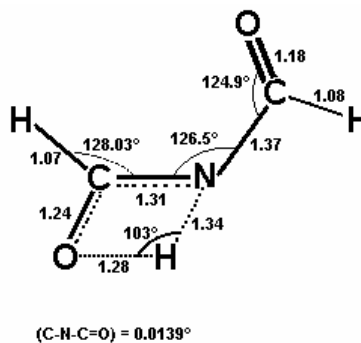
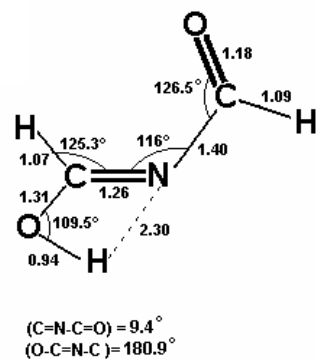
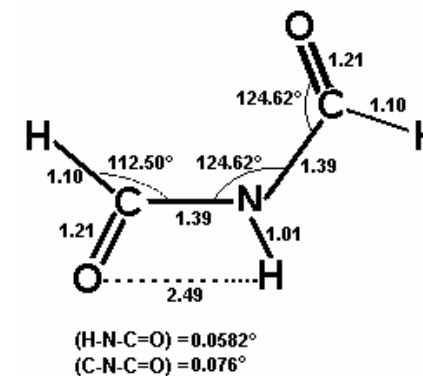
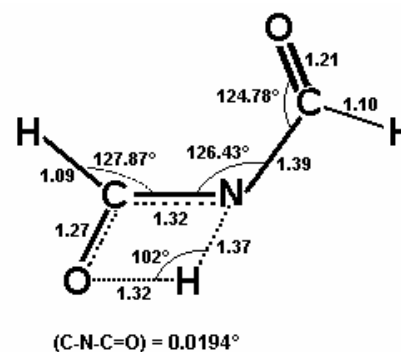
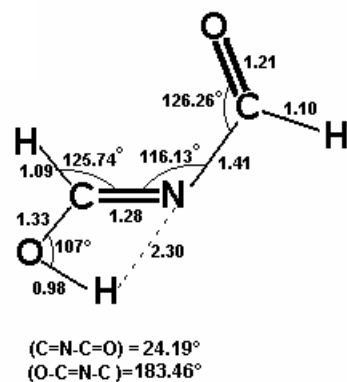


Figure 4-a: les différentes structures en phase gazeuse au niveau HF

B3LYP/6-31G*



B3LYP/6-311G*

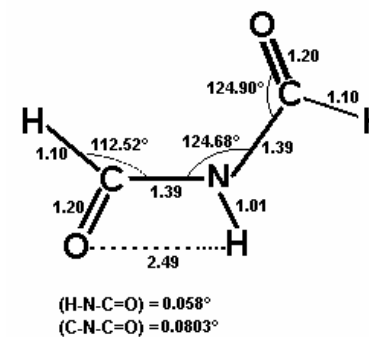
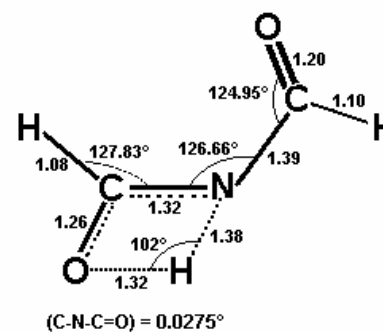
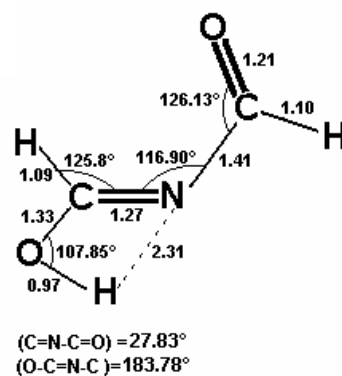
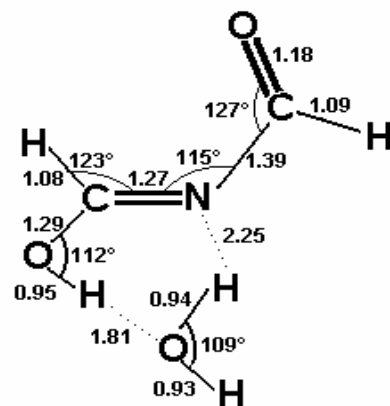
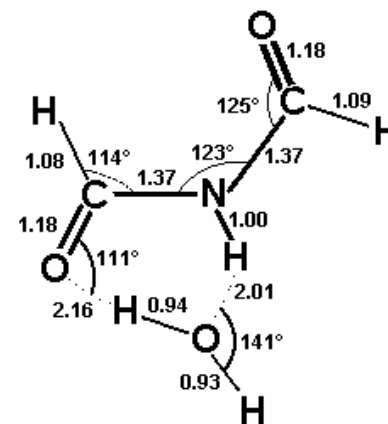
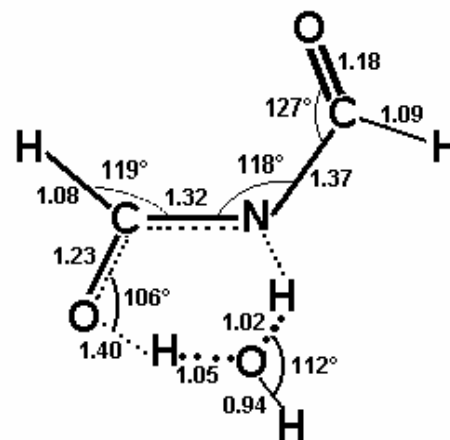


Figure 4-b: les différentes structures en phase gazeuse au niveau B3LYP

HF/6-311G*

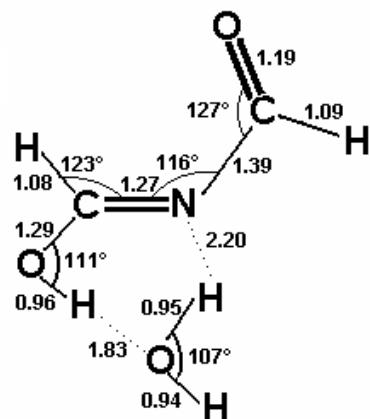


Angle diédre (C=N-C=O) = -3.81°
Angle diédre (O-C=N-C) = -180°

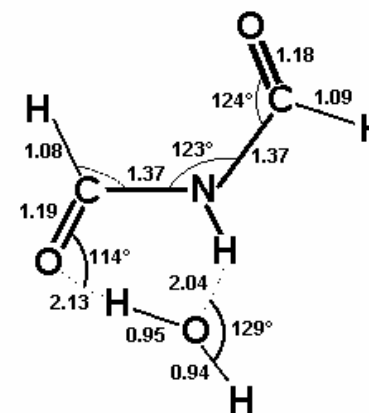
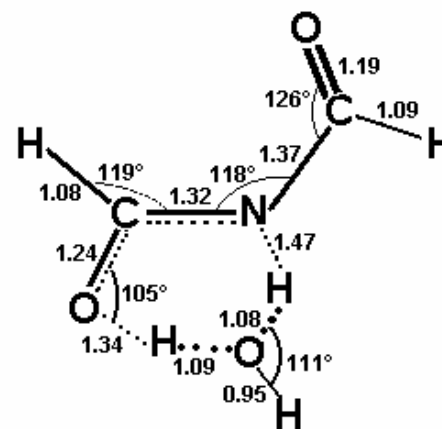


Angle diédre (C-N-C=O) = -0.53°

HF/6-31G*



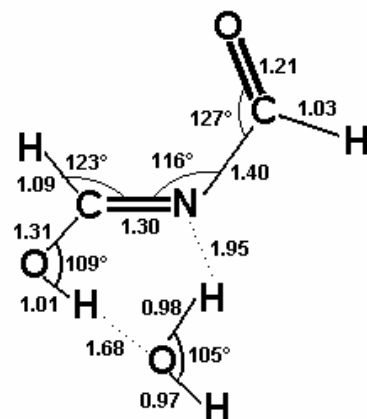
Angle diédre (C=N-C=O) = -2.87°
Angle diédre (O-C=N-C) = -179.88°



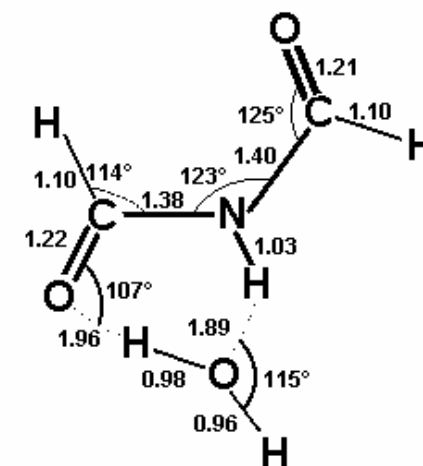
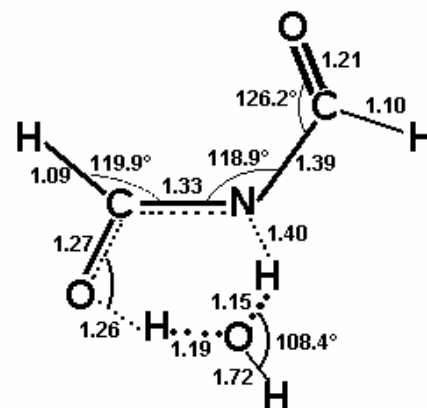
Angle diédre (C-N-C=O) = -0.62°

Figure 5-a: les différentes structures en phase hydratée au niveau HF

B3LYP/631G*

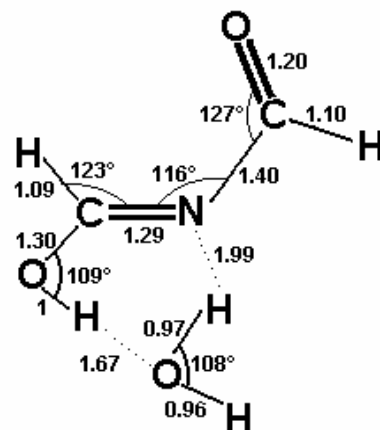


Angle diédre (C=N-C=O) = -4.81°
Angle diédre (O-C=N-C) = -180.43°

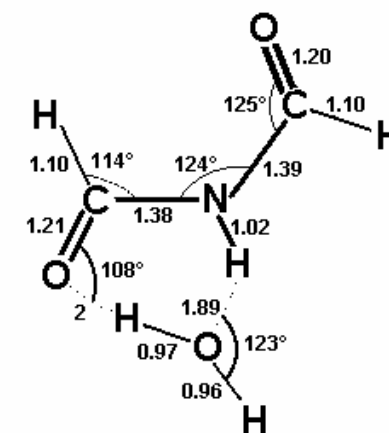
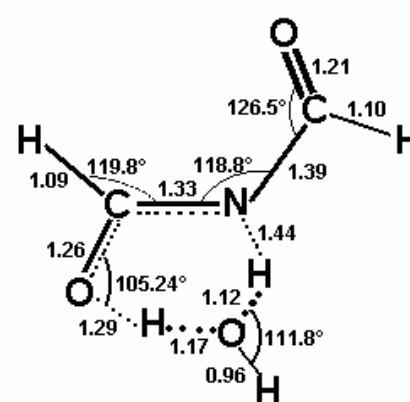


Angle diédre (C-N-C=O) = -0.88°

B3LYP/6-311G*



Angle diédre (C=N-C=O) = -7.75°
Angle diédre (O-C=N-C) = -180.85°



Angle diédre (C-N-C=O) = -0.79°

Figure 5-b: les différentes structures en phase hydratée au niveau B3LYP

III- Mécanisme de tautomérisation:

Non assisté

Les diagramme énergétiques sont reportées sur les figures, **6-a** et **6-b**.

Il ressort de ceux-ci que l'énergie de la réaction **NHMF** $\longrightarrow$ **NFF** est exothermique de 16.58 (17.42) kcal/mol au niveau HF/6-31G* (6-311G*) et de 16.23 (17.28) kcal/mol au niveau B3LYP/6-31G* (6-311G*), ainsi le **NFF** est plus stable thermodynamiquement que le **NHMF**.

Le changement de structure passe par un état de transition qui se situe à une barrière d'énergie de 29.37 kcal/mol au niveau HF/6-31G* et de 14.79 kcal/mol au niveau B3LYP/6-31G*. L'extension de la base de 6-31G* à 6-311G* entraîne une légère élévation de la barrière d'énergie, respectivement de 1.07 et 0.43 kcal/mol au niveau HF et B3LYP (voire figures, **6-a** et **6-b**).

Assisté par une molécule d'eau

Les diagramme énergétiques sont reportées sur les figures, **7-a** et **7-b**.

L'examen de ces diagrammes, montre que la réaction **NHMF** $\longrightarrow$ **NFF** est également exothermique, nous remarquons que les deux formes **NHMF** et **NFF** solvatées sont légèrement stabilisées par rapport aux formes isolées, l'écart énergétique entre les deux réaction diminue de 1.32, 1.47 kcal/mol respectivement au niveau HF/6-31G* et HF/6-311G* et il est de 3.24, 3.22 kcal/mol respectivement au niveau B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G*. Nous constatons aussi que le solvant a pour effet de diminuer la barrière d'énergie d'activation. En effet l'écart énergétique est de 23.12, 24.30 kcal/mol respectivement au niveau HF/6-31G* et HF/6-311G*, et il est de 8.80, 10.15 kcal/mol respectivement au niveau B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G*. Notons que l'extension de la base de 6-31G* à 6-311G* entraîne une légère élévation de la barrière d'énergie d'activation.

Distribution électronique

L'examen de la distribution électronique des formes **NHMF** et **NFF** à l'état gazeux (tableau 1), montre que les atomes C1 et C3 (la numérotation des atomes est donnée dans la figure 2) sont chargés positivement, ils représentent des sites potentiels pour des attaques

nucléophiles. Nous remarquons dans tous les cas que ces charges sont plus élevées dans la forme **NFF** par rapport à la forme **NHMF**.

Les atomes N2, O4 et O7 sont chargés négativement, et peuvent donc être le siège des attaques électrophiles.

L'effet de solvant conduit à la même distribution des charges par rapport à l'état gazeux avec une plus importante polarisation des systèmes.

Tableau 1: Charges en millièmes non assisté

Charges	HF/6-31G*			HF/6-311G*		
	Min (I)	TS	Min (II)	Min (I)	TS	Min (II)
C ₁	465	584	520	341	450	351
N ₂	-643	-847	-796	-523	-741	-677
C ₃	450	491	509	273	308	353
O ₄	-513	-525	-519	-423	-432	-426
O ₇	-663	-660	-521	-578	-540	-420

Charges	B3LYP/6-31G*			B3LYP/6-311G*		
	Min (I)	TS	Min (II)	Min (I)	TS	Min (II)
C ₁	326	584	373	188	293	206
N ₂	-454	-847	-557	-352	-527	-518
C ₃	314	491	365	118	148	205
O ₄	-401	-525	-411	-306	-314	-312
O ₇	-527	-660	-420	-456	-397	-309

Tableau 2: Charges en millièmes (assisté avec une molécule d'eau).

Charges	HF/6-31G*			HF/6-311G*		
	Min (I)	TS	Min (II)	Min (I)	TS	Min (II)
C ₁	486	567	530	357	390	359
N ₂	-700	-884	-829	-580	-759	-698
C ₃	461	497	506	284	315	347
O ₄	-519	-544	-523	-429	-455	-432
O ₇	-697	-726	-565	-599	-619	-469
H ₈	533	577	479	502	555	476
O ₉	-914	-918	-916	-922	-898	-917
H ₁₀	485	560	470	478	554	452
H ₁₁	449	480	443	452	494	446

Charges	B3LYP/6-31G*			B3LYP/6-311G*		
	Min (I)	TS	Min (II)	Min (I)	TS	Min (II)
C ₁	353	567	378	217	390	213
N ₂	-523	-884	-586	-442	-759	-535
C ₃	326	497	362	134	315	197
O ₄	-409	-544	-414	-312	-455	-315
O ₇	-549	-726	-458	-461	-619	-361
H ₈	447	577	418	429	555	425
O ₉	-792	-918	-798	-829	-898	-823
H ₁₀	422	560	385	433	554	393
H ₁₁	404	480	397	419	494	412

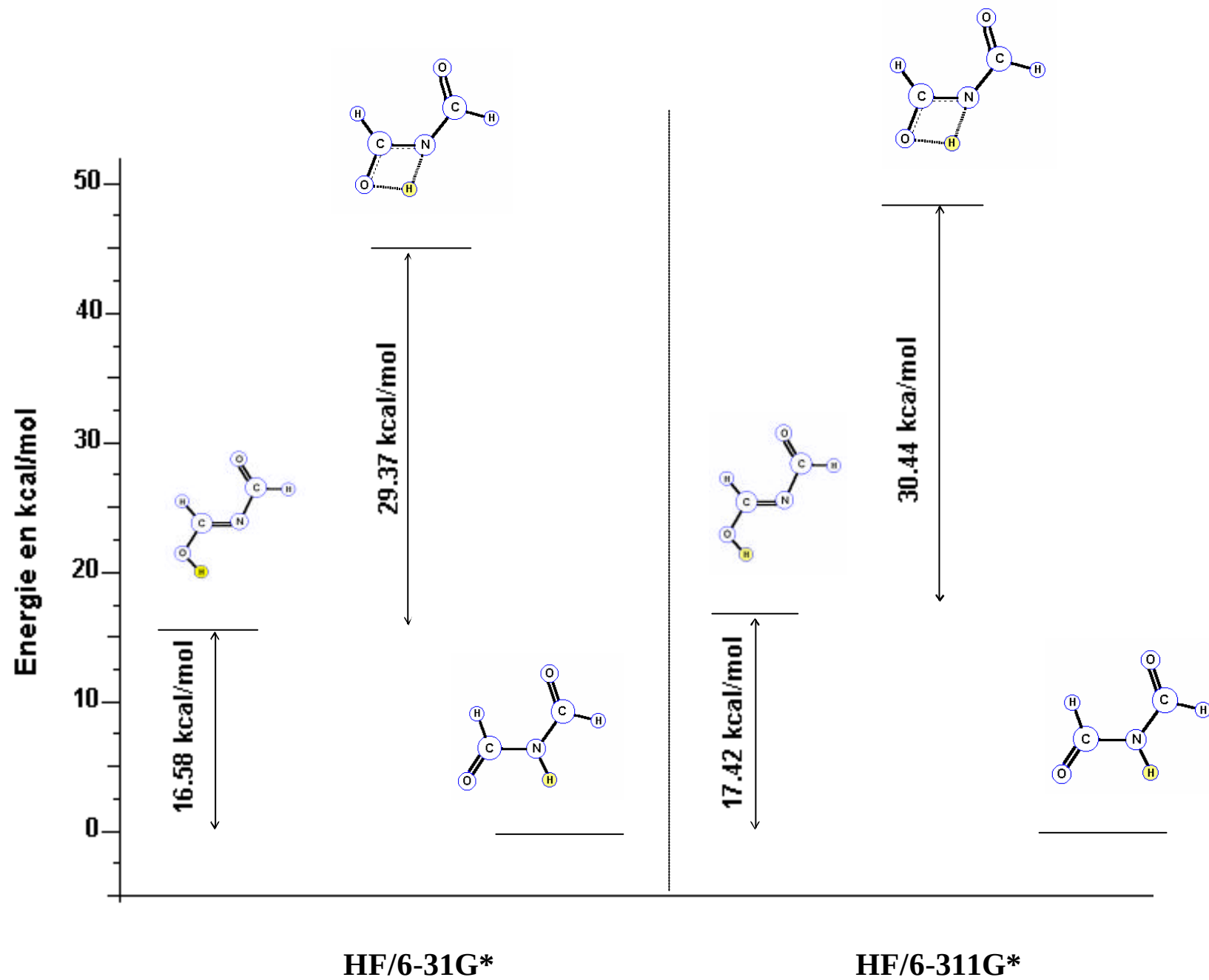


Figure 6-a: les courbes d'énergie potentiel à l'état isolé au niveau HF

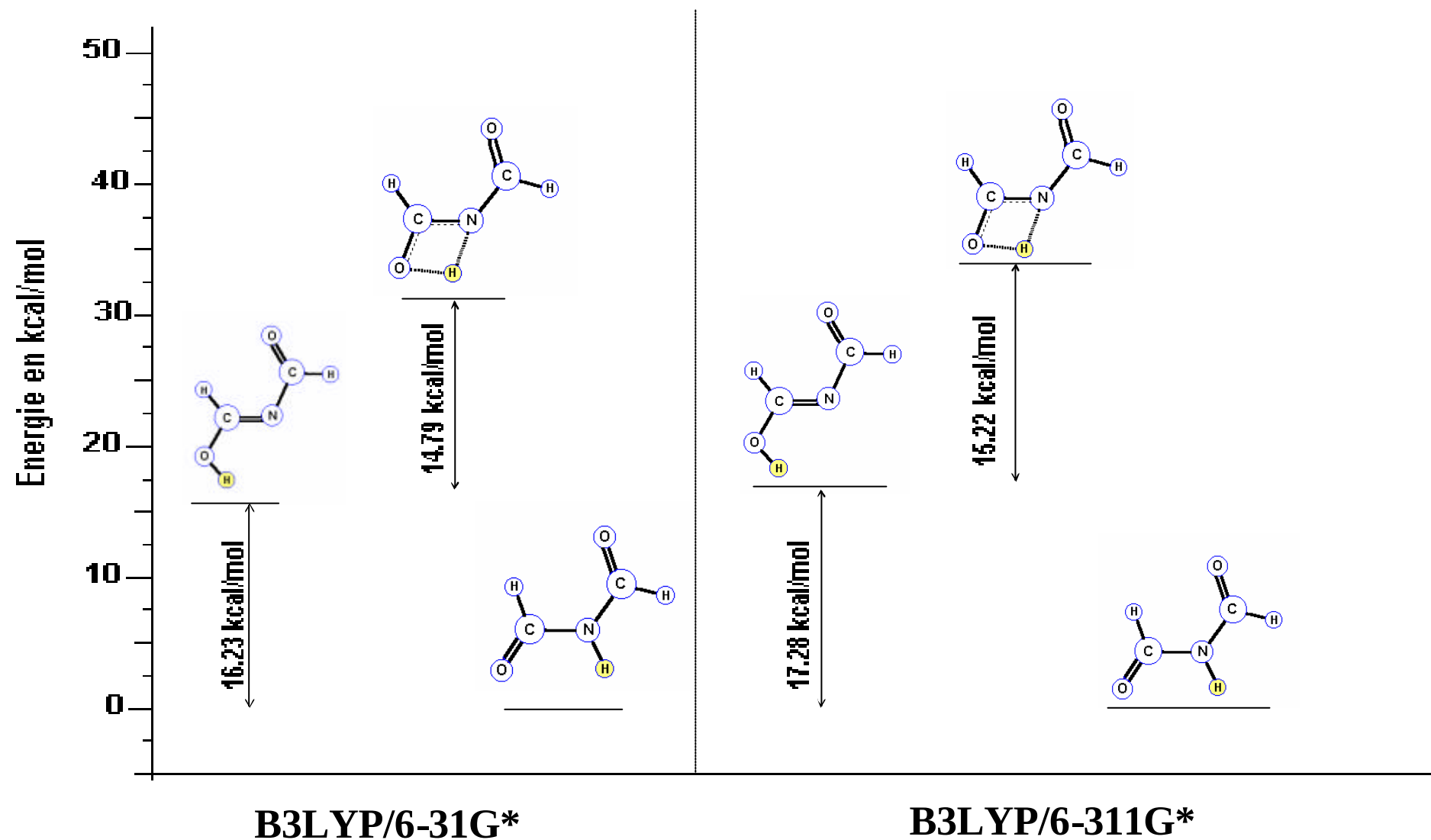


Figure 6-b: les courbes d'énergie potentiel à l'état isolé au niveau B3LYP

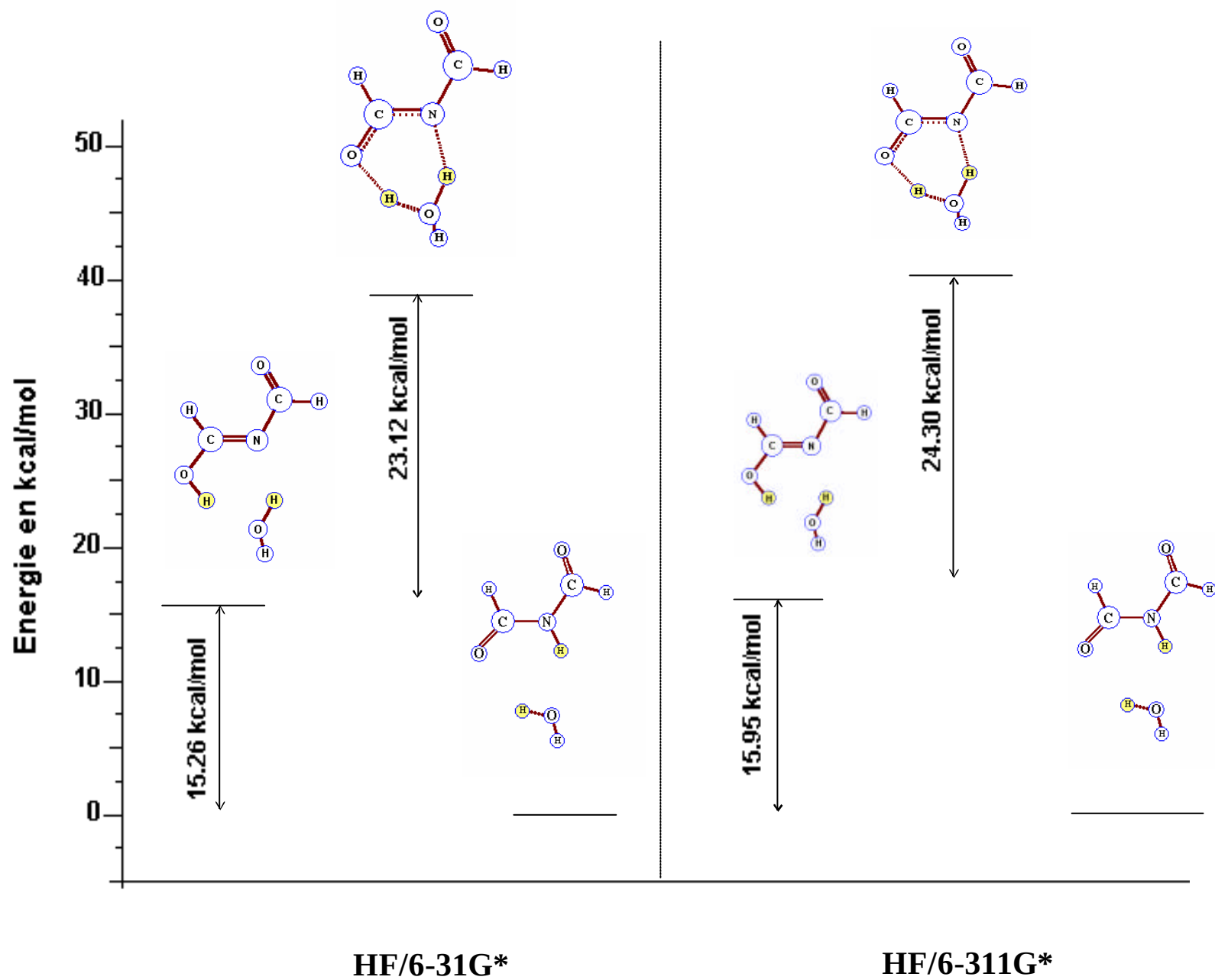


Figure 7-a: les courbes d'énergie potentiel à l'état solvato au niveau HF

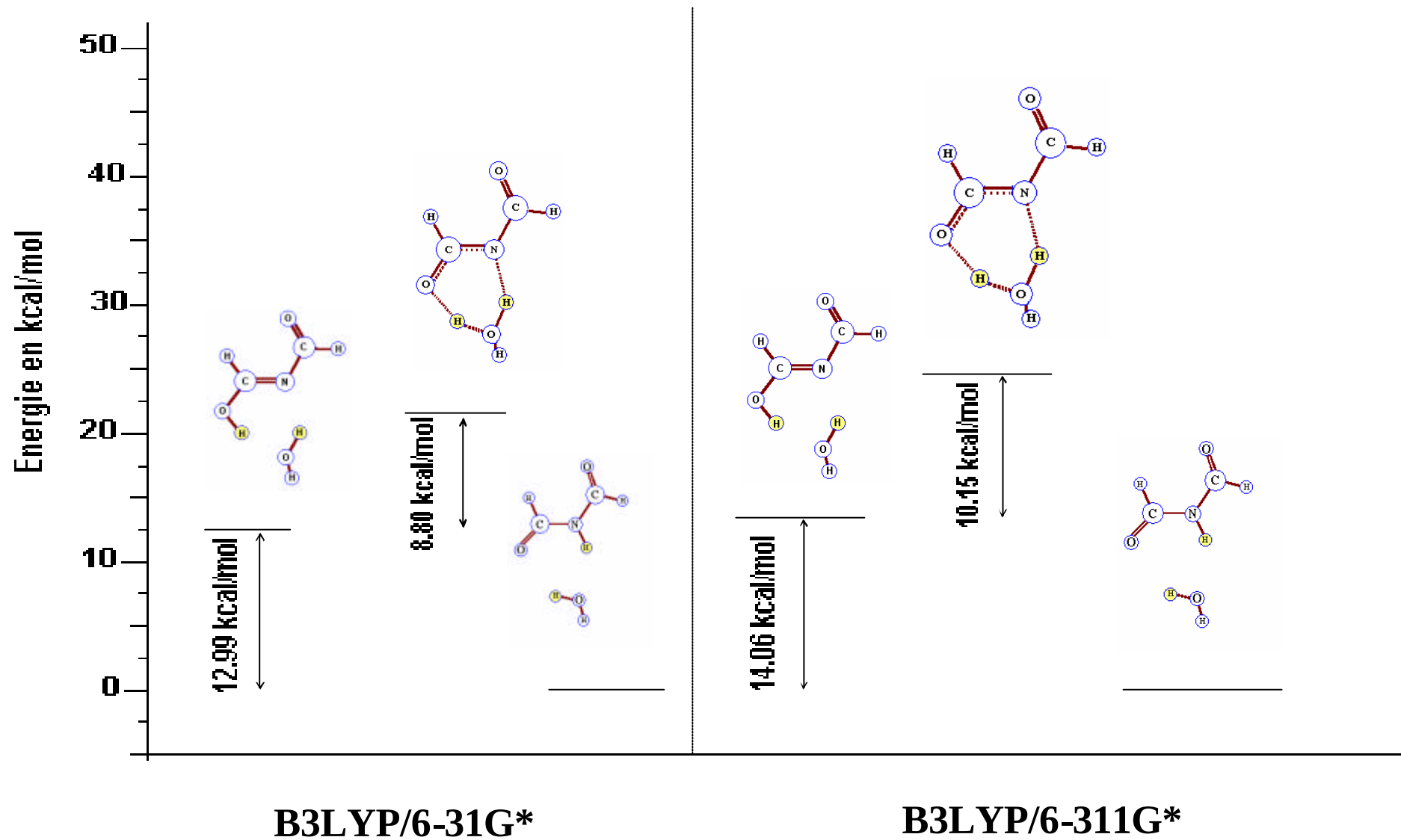


Figure 7-b: les courbes d'énergie potentiel à l'état solvaté au niveau B3LYP

Conclusion

L'introduction d'une molécule d'eau n'a pas un grand effet sur les grandeurs géométriques du **NFF** contrairement à la forme **NHMF** où elle rétablit la planéité du système sans, pour autant, affecter la non conjugaison des deux liaisons C=N et C=O .

La forme **NFF** est dans tous les cas plus stable thermodynamiquement que le **NHMF**.

En milieu aqueux, les deux méthodes HF et DFT conduisent à une diminution des barrières d'énergie et des énergies de réaction de tautomérisation par rapport à l'état gazeux.

Les résultats HF ne prévoient pas l'existence simultanée des deux formes à l'état gazeux et en milieu solvaté, les barrières d'énergies sont de 29.37 et 30.44 kcal/mol à l'état gazeux et de 23.12 et 24.30 kcal/mol en solution respectivement au moyen des bases 6-31G* et 6-311G*. C'est un résultat à prendre avec précaution puisqu'il est connu que la méthode HF surestime les barrières d'énergie [15].

La DFT/B3LYP donne des barrières d'énergie de 14.79 et 15.22 kcal/mol à l'état gazeux et de 8.80 et 10.15 kcal/mol en solution respectivement au niveau 6-31G* et 6-311G*, qui correspondent à des énergies de liaisons hydrogène. Ainsi la méthode DFT favorise l'existence simultanée des deux formes dans les deux milieux.

Bibliographie

- [1] - J. S. Kwiatkowski, T. J. Zielinski and R. Rein. Adv. Quantum Chem. 18, 85, **1986**.
 - M. D. Topal and J. R. Fresco, Nature, 263, 285, **1976**.
 - W. G. Cooper, Intern. J. Quantum Chem. 14, 71, **1978**.
- [2] A. R. Katritzky, Chimia, 24, 124, **1970**.
- [3] - Bell, R. P. The Tunnel Effect in Chemistry; Chapman and Hall: New York, **1980**.
 - Melander, L.; Saunders: W. H. J. Reaction Rates of Isotopic Molecules; John Wiley and Sons: New York, **1980**: P 152.
 - Bender, M. L. Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins; John Wiley and Sons: New York, **1971**, Chapters 2, 4, 5.
- [4] Vincenzo Barone, Carlo Adamo 224, 432, **1994**.
- [5] D. E. Metzler, Adv. Enzymology, 50, 1, **1979**.
- [6] - P. O. Löwdin, Adv. Quantum Chem. 2, 213, **1965**.
 - W. G. Cooper, Intl. J. Quantum Chem. 14, 71, **1978**.
 - V. I. Danilov and G. F. Kventsel, "Electronic representation in point Mutation Theory", Naukova Dumka, Kiev, **1971**.
- [7] - Svensson, P.; Bergman. J. Chem. Soc. Chem Commun. 862, **1990**.
 - Chang, Y. T.; Yamaguchi, Y. J. Am. Chem. Soc. 109, 7245, **1987**.
 - Millikan, R. C.; Pitzer, K. S. J. Am. Chem. Soc. 80, 3515, **1958**.
 - Bertie, J. E. Michaelian, K. H. J. Chem. Phys. 85, 4779, **1986**.
- [8] - Hrouda, V.; Florian, J. J. Phys. Chem. 98, 4742, **1994**.
 - Svensson, P. Bergman. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 82, **1990**.
 - Brahimi Méziane thèse de Doctorat d'état ès Science **2000**.
- [9] Colin G. Cameron Thèse de PHD Canada **2000**.
- [10] - R. Allmann; R. Kupfer M. Nagel and E.U. Wurthwein; Chem. Ber. 117, 1597-1605 (**1984**).
 - Marie-Claire Lasne, Jean-louis Ripoll and André theillier J.chem. Research (S) **1982**, 214 - 215T .
- [11] B. Hajem, A. Harizi et Coll. J. Soc. Chem. Tunisie (**1994**), 8, 505.
- [12] Sandorfy C. the chemistry of the carbone-nitrogene double bond, Ed by Saul Petai Ch:1, P:2 NewYork interscience publishers **1970**.
- [13] - Sandorfy C. the chemistry of the carbone-nitrogene double bond, Ed by Saul Petai Ch:1, P:2 NewYork interscience publishers **1970**.
- [14] Hund Book of chemistry and physics. David R. Lide (Edition **1992-1993**).
- [15] G. Parr Density Functional Theory of atoms and molecules, **2000**.

ETUDE STRUCTURALE COMPARATIVE D'UN IMIDATE N-ACYLE (CCIM) ET D'UN IMIDATE NON ACYLE (BImEI).

Introduction:

Le développement de la cristallographie au cours des dernières années l'a rendue une discipline importante en science physico-chimique. Elle est destinée à la description complète de la structure, autrement dit, l'empilement des atomes et des molécules qui constitue le cristal. Elle décrit aussi la forme extérieure des monocristaux au moyen de la mesure et du repérage des angles dièdres et décrit les dimensions et l'orientation mutuelle des monocristaux dans un matériau polycristallin tel qu'un métal, une poudre ..etc.

Parmi les difficultés que rencontre la cristallographie, la détection de la position des atomes d'hydrogène, ce qui la rend parfois incapable de décrire parfaitement la structure des composés organiques [1]. De plus, le cristallographe a tendance, parfois, à mal décrire la densité des composés ce qui se répercute sur la détermination du nombre de molécules par maille.

Au cours des vingt dernières années, l'évolution dans le domaine informatique et l'apparition de puissants ordinateurs ont contribué à faire des méthodes de la chimie quantique un outil capable de donner une bonne prédiction et une meilleure description des structures géométriques et des propriétés électroniques des systèmes moléculaires.

Bien que la précision des calculs théoriques reste encore à améliorer, la chimie quantique est capable d'apporter des informations précieuses sur les structures géométriques, elle compense ainsi les différentes lacunes rencontrées par l'expérimentateur. Cependant la seule démarche fructueuse pour une meilleure description d'une structure moléculaire réside dans le dialogue constant entre le théoricien et l'expérimentateur.

Afin, de compléter l'étude structurale réalisée par plusieurs chercheurs sur les imidates [2-3] et les imidates N-substitués [4-5], nous allons tenter, dans ce travail, d'expliquer la différence qui existe sur le plan structural et réactivité entre ces différents types de composés.

Notre investigation théorique porte sur l'application des méthodes de la chimie quantique à l'étude de la structure et des propriétés physico-chimiques d'un imidate N-acylé (N-4-Chlorobenzoyl 4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (**CCIM**)) (Figure 1-a) [5] et d'un imidate simple (N-Benzimidazolyl Ethyl Imidate d'Ethyle (**BImEI**)) (Figure 1-b) [3].

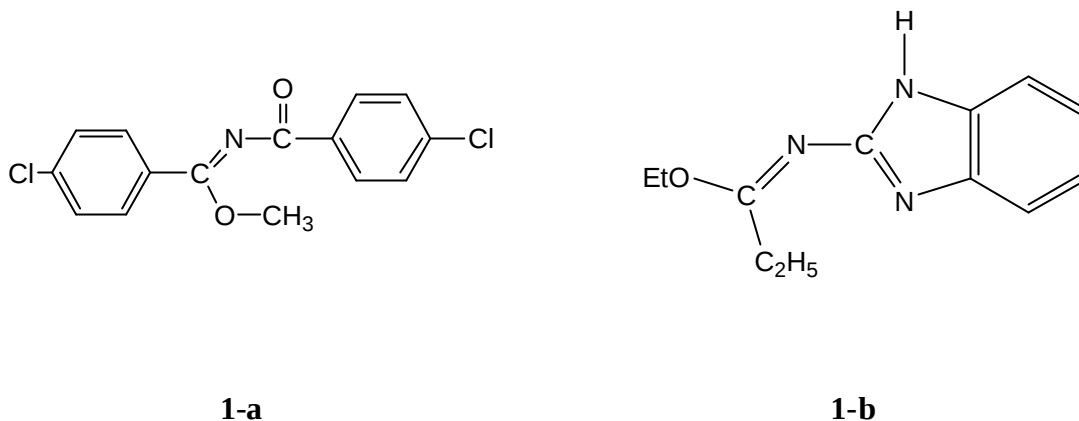


Figure 1

A/- Etude théorique de la structure du N-4-Chlorobenzoyl 4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (CCIM):

L'accès au **CCIM** est réalisé expérimentalement selon les méthodes décrites dans la littérature [6-8]. Ainsi, la réaction du 4-chlorobenzimidate de méthyle 1 avec le chlorure de 4-chlorobenzoyl engendre le N-4-Chlorobenzoyl-4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (**CCIM**) (Figure 2); rapide et exothermique, elle doit être réalisée à froid et dans un excès de solvant.

Lorsque la stœchiométrie est respectée et que tous les produits intervenants sont anhydres le rendement en **CCIM** est quantitatif.

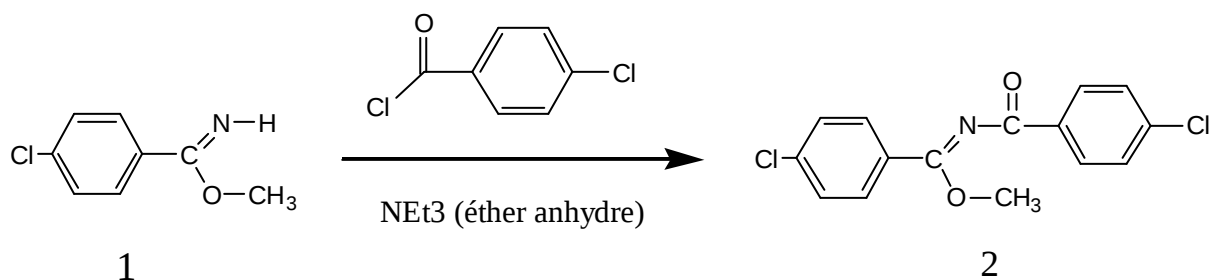


Figure 2

Le N-4-Chlorobenzoyl-4-ChlorophenylImidate de Méthyle (**CCIM**) se présente théoriquement sous 4 formes isomères: E-Z, Z-E, E-E et Z-Z représentées sur la Figure 3

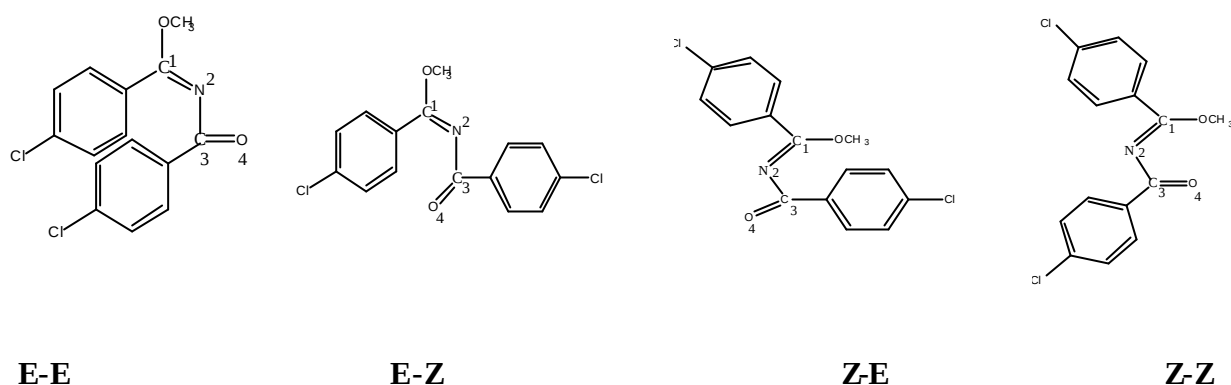


Figure3: les différents isomères géométriques du **CCIM**

Harizi et Coll. ont identifié la structure du **CCIM** par analyse aux rayons X [5]. Selon les résultats de ces travaux, le **CCIM** se présente uniquement sous la forme E-Z et se cristallise dans le système triclinique avec $Z=2$ (2 molécules par maille). Ces auteurs ont pu mettre en évidence la non planéité du système. En effet, les données expérimentales indiquent un angle dièdre de 73.89 degrés entre les plans formés par les atomes C1N2C3 et N2C3O4 (**Figure 4**). Ces observations ne font que confirmer une fois de plus notre étude théorique réalisée précédemment sur le **NMF** [9] et conduisent à conclure que les imidates contenant le chaînon $C=N-C=O$ ne présentent pas de délocalisation même au-delà des phényles, écartant ainsi l'hypothèse qui associe l'importante réactivité à la délocalisation des électrons π le long de ce chaînon. Concernant les autres angles dièdres, aucune autre information n'a été donnée par les expérimentateurs, en particulier la position respective des deux groupements phényles par rapport aux deux doubles liaisons $C=N$ et $C=O$.

La numérotation des différents atomes du **CCIM** adoptée dans cette étude est représentée sur la Figure 4.

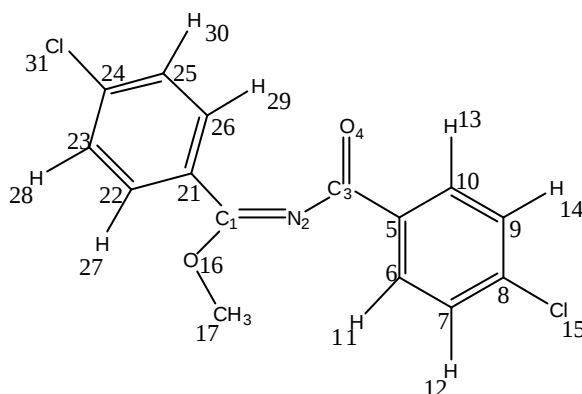


Figure 4 : Numérotation des différents atomes dans le **CCIM**

L'optimisation complète des coordonnées internes au moyen de la méthode semi-empirique (PM3) de la structure des deux isomères EZ et ZZ du **CCIM** donne deux conformations EZ et ZZ stables. En effet le calcul de fréquence ne donne aucune valeur imaginaire, l'isomère EZ avec une enthalpie de formation plus basse de 7.7 kcal/mol, apparaît le plus stable. Par contre, le résultat de l'optimisation des deux autres isomères EE et ZE se bascule toujours vers la structure EZ et ZZ respectivement. Ce résultat incite à penser que les isomères EE et ZE seront probablement des maximums sur la courbe d'énergie potentielle.

Afin de rechercher toutes les conformations possibles, nous étudions la rotation des deux fragments du **CCIM** autour de la liaison N2-C3, en faisant tourner l'angle dièdre C1=N2-C3=O4 de 180° à 360° à partir des isomères EZ et ZZ.

- à partir de l'isomère EZ:

la surface d'énergie potentielle représentée sur la Figure 5 montre qu'il n'existe qu'un seul minimum qui correspond à la structure EZ, le maximum de la courbe d'énergie potentielle correspond à l'isomère EE.

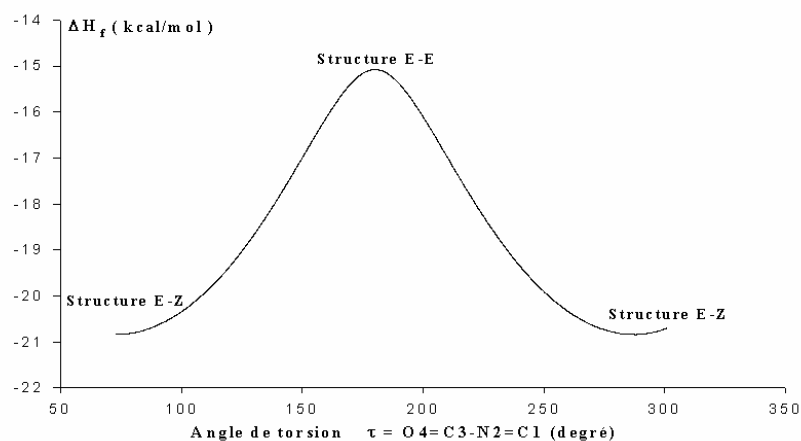


Figure 5: Profil de la surface d'énergie potentielle de la rotation du **CCIM** autour de la liaison N2-C3 à partir de la structure E-Z obtenue au niveau PM3.

- à partir de l'isomère ZZ:

la rotation autour de la liaison N2-C3 montre qu'il existe un deuxième minimum, structure intermédiaire mais moins stable que ZZ de l'ordre de 0.25 kcal/mol, la courbe d'énergie potentielle (Figure 6) montre aussi l'existence de deux maximums d'énergies, le moins stable est identifié comme étant l'isomère Z-E.

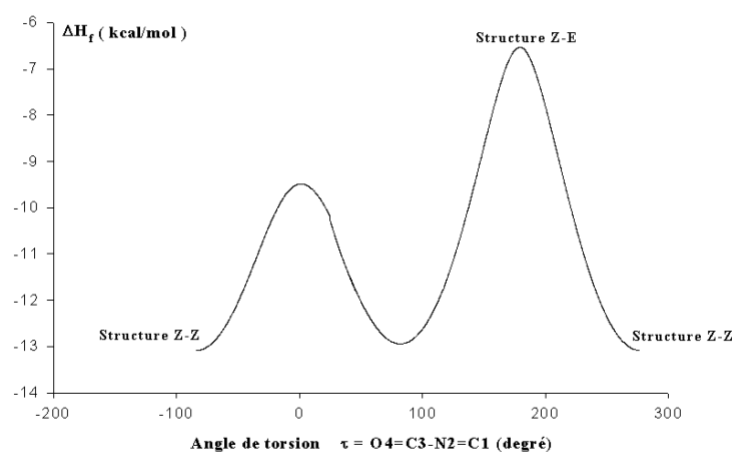


Figure 6: Profil de la surface d'énergie potentielle de la rotation du **CCIM** autour de la liaison N2-C3 à partir de la structure Z-Z obtenue au niveau PM3

L'examen des Enthalpies de formation (**Figure 5**) montre que la structure EZ du **CCIM** est la plus stable, ce qui est en parfait accord avec les données expérimentales. Ainsi la méthode PM3 comme le montre la **Figure 7** reproduit bien la structure géométrique du **CCIM**.

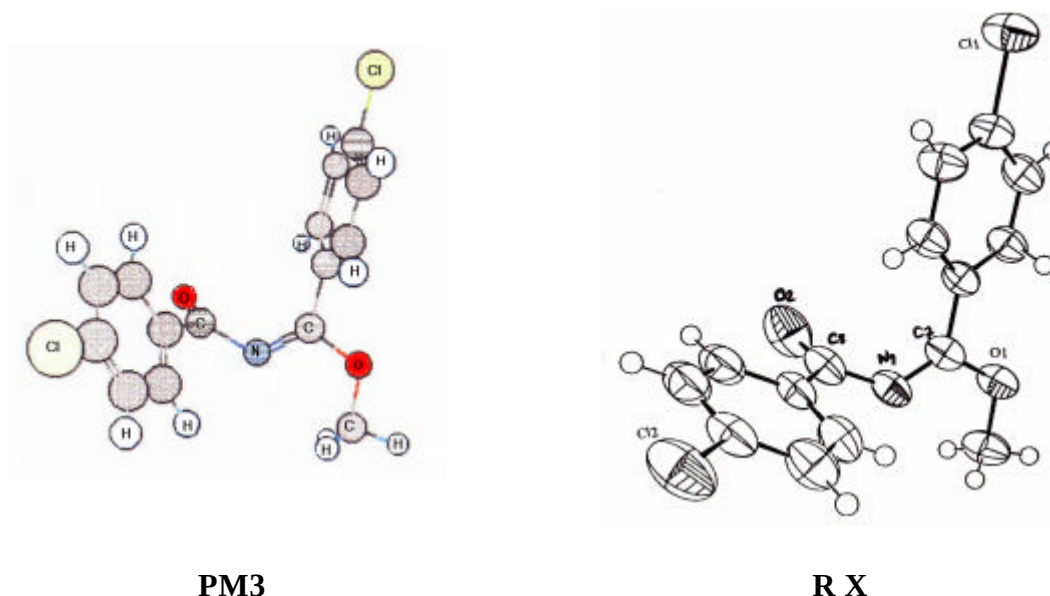


Figure 7: Structure géométrique du **CCIM**.

Nous avons entrepris l'étude de la structure EZ du **CCIM** aux différents niveaux théoriques à savoir HF et DFT/ B3LYP en utilisant la base 6-31G*.

Nos résultats montrent que, dans tous les cas, le **CCIM** est gauche dans sa conformation la plus stable (EZ) ce qui se compare parfaitement aux résultats trouvés dans le **NMF**. En effet, une valeur de 72.92 degrés de l'angle dièdre (O4C3N2C1) est obtenue au niveau PM3, B3LYP/6-31G* donne un écart à la planéité de l'ordre de 51.38 degrés et HF/6-31G* donne une valeur de l'ordre de 49.41 degrés. Ces résultats se rapprochent de la valeur expérimentale 73.89 degrés. Nous rappelons que dans le **NMF** l'écart à la planéité était de 38.7, 51.1, 56.9 et 59.7 degrés respectivement au niveau HF, MP2, B3LYP et B3PW91 avec la base 6-31G*, et pour le **NMMF** qui contient le squelette principal du **CCIM** sans les deux phényles, l'écart à la planéité est de l'ordre de -9, 31.0, 27.5 et 28.4 degrés respectivement au niveau HF, MP2, B3LYP et B3PW91 avec la base 6-31G*.

On remarque que l'angle dièdre donné par la méthode semi-empirique PM3 se rapproche sensiblement de la valeur expérimentale comparés aux autres méthodes, mais ceci ne veut pas dire que la DFT/B3LYP et HF décrivent mal les structures géométriques. En effet d'après la conclusion tirée du **NMF** l'écart à la planéité dépend de la base utilisée, car si on utilise des bases plus étendues l'écart sera plus important (*Figure3, Chapitre III*).

Les paramètres géométriques de la structure E-Z aux différents niveaux théoriques confrontés aux données expérimentales sont rassemblés dans le Tableau 1

Tableau 1: Longueurs de liaisons en Å, angles de valences et de torsions en degrés de la structure E-Z du CCIM. Comparés aux données expérimentales.

Paramètre	RX ^a	Les écarts ^b			Paramètre	RX ^a	Les écarts ^b		
		PM3	HF ^c	B3LYP ^c			PM3	HF ^c	B3LYP ^c
C₁-N₂	1.269	0.027	0.009						
N₂-C₃	1.378	0.056	0.009						
C₃-O₄	1.224	0.008	0.029						
C ₃ -C ₅	1.486	0.003	0.011						
C ₁ -O ₁₆	1.345	0.022	0.025						
O ₁₆ -C ₁₇	1.432	0.020	0.016						
C ₁ -C ₂₁	1.478	0.005	0.013						
C ₈ -Cl ₁₅	1.744	0.060	0.003						
C ₂₄ -Cl ₃₁	1.743	0.060	0.003						
C ₅ -C ₆	1.389	0.008	0.000						
C ₆ -C ₇	1.374	0.015	0.010						
C ₇ -C ₈	1.367	0.026	0.015						
C ₈ -C ₉	1.378	0.015	0.007						
C ₉ -C ₁₀	1.378	0.011	0.003						
C ₅ -C ₁₀	1.386	0.010	0.005						
C ₂₁ -C ₂₂	1.390	0.006	0.002						
C ₂₂ -C ₂₃	1.372	0.018	0.010						
C ₂₃ -C ₂₄	1.371	0.022	0.012						
C ₂₄ -C ₂₅	1.382	0.011	0.001						
C ₂₅ -C ₂₆	1.368	0.022	0.014						
C ₂₁ -C ₂₆	1.388	0.028	0.001						
C ₆ -H ₁₁	1.050	0.047	0.022						
C ₇ -H ₁₂	0.940	0.156	0.133						
C ₉ -H ₁₃	0.964	0.132	0.109						
C ₁₀ -H ₁₄	0.883	0.214	0.019						
C ₂₂ -H ₂₇	1.209	0.133	0.135						
C ₂₃ -H ₂₈	0.984	0.076	0.089						
C ₂₅ -H ₂₉	0.893	0.203							
C ₂₆ -H ₃₀	0.883	0.214	0.190						

a : référence [3] ; b : Ecart absolu = $|valeur\ calculée - valeur(RX)|$; c = 6-31G* ; () : valeurs calculées les quelles aucune données

de l'étude expérimentale [12] et théorique [13] réalisée sur le Benzylidène Aniline. Les écarts absolus entre les longueurs de liaison carbone-carbone, sont inférieurs à 0.028, (0.028 Å et 0.015 Å) respectivement au niveau PM3, B3LYP et HF. Quant à ces liaisons

phényles, l'écart à la planéité des deux cycles benzéniques, sont plus longues qu'une liaison éthylénique standard (1.34 Å) [10] mais plus courtes qu'une liaison aromatique habituelle (1.40 Å) [11]. Elles possèdent un caractère aromatique très net. Par contre, les liaisons C1-

Les paramètres de maille

Les calculs aux différents niveaux théoriques sur la structure du monomère du CCIM, pas à pas. En ce qui concerne les liaisons carbone-azote et carbone-oxygène, nos résultats, qui incite à penser que les confluents susceptibles d'exister dans le CCIM à l'état solide sont liaisons C-H, les calculs donnent des valeurs particulièrement longues par rapport aux

données expérimentales. Remarquons, par ailleurs, que ces dernières (C-H) semblent très courtes comparées aux valeurs standard qu'on trouve dans la littérature. Cette différence est attribuable à la déficience de la technique des rayon X dans la détermination des positions des atomes d'hydrogène [11]. Et c'est là où les méthodes de la chimie quantiques peuvent intervenir pour donner les positions des atomes d'hydrogène et par conséquent compléter les

résultats de la diffraction aux rayons X. Le paramètre a , se trouvant sur l'axe x , représente la distance entre C_4 et H_{20} lié à C_{17} . b qui se trouve sur l'axe y représente la distance entre C_{15} et C_{11} et le paramètre c qui se trouve sur l'axe z représente la distance entre H_{13} lié à C_{10} et H_{28} lié à C_{23} . nous rappelons que les rayons de Van der Wals pour les atomes O, Cl et H sont respectivement de 1.40 Å, 1.80 Å et 1.20 Å [1].

Quant aux angles de valences, il est essentiel de noter que les trois méthodes PM3, B3LYP et HF fournissent des résultats comparables aux données expérimentales, l'écart absolu ne dépasse pas 4°.

tableau 2: paramètres de maille (en Å) PM3 et expérimentaux

Pour les angles dièdres					elle correspond à
l'angle (C ₁ -N ₂ -C ₃ -C ₄)					M3 s'avère le plus
proche du résultat d'expérimentation	paramètre	a	b	c	vec la base 6-31G*
où l'écart absolu					tion expérimentale
concernant la non coplanarité	PM3*	9.822	12.444	6.881	ns le CCIM. Deux
angles dièdres projetés	RX	9.235	12.088	7.4865	t importants, pour
lesquels aucune donnée expérimentale n'est disponible					04 et C26-C21-C1-N2. Le calcul PM3
N2. Le calcul PM3 donne -20.05 degrés	Erreur %	6.4	2.9	8.1	5.23 degrés et HF

respectivement au niveau PM3, B3LYP et HF pour l'angle dièdre (C₂₆-C₂₁-C₁-N₂). Il apparaît clairement que, les deux groupes phényles ne sont pas coplanaires respectivement avec C3=O4 et C1=N2. l'écart à la planéité dans C1=N2-φ est nettement plus accentué. Ces écarts à la planéité empêcheront par conséquent l'existence d'un système π délocalisé s'étendant en

9% . Nous remarquons que les erreurs entre les valeurs théorique et expérimentale ne dépassent pas 9% .

dehors des deux cycles benzéniques. Ce résultat est tout à fait en accord avec les déductions

En résumé, les calculs, sur le monomère du **CCIM**, reproduisent parfaitement la structure géométrique et les paramètres de maille expérimentaux.

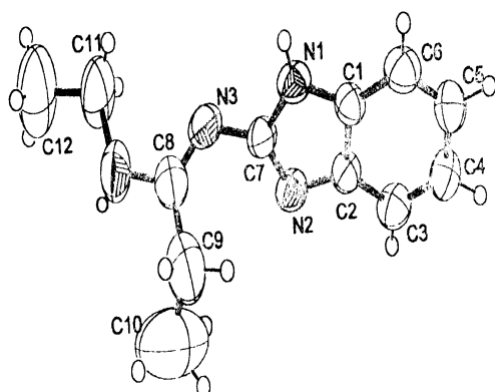
L'absence de toutes données expérimentales concernant la formation du dimère du CCIM et l'absence, à notre avis, de toute interaction susceptible de provoquer la formation du dimère, laisse supposer que le nombre de molécules Z par maille sera égale à 1 au lieu de Z=2 proposé par les expérimentateurs [5]. La densité devient ainsi $r_{cal}=0.7175 \text{ g/cm}^3$ au lieu de $r_{exp}=1.435 \text{ g/cm}^3$

B/- Etude théorique de la structure du N-Benzimidazol Ethyl Imidate d'Ethyle (BImEI)

le N-Benzimidazol Ethyl Imidate d'Ethyle (**BImEI**) est un important précurseur dans la synthèse des composés hétérocycliques en particulier dans la préparation du [1,2,a] benzimidazo-1,3,5-triazin-4-one et de ses dérivés. Ces derniers sont largement utilisés en biologie [14] et dans la synthèse des herbicides [15], des stimulants de croissance et des pesticides [16].

La synthèse de **BImEI** est réalisée expérimentalement [17-18] en chauffant à reflux pendant 48 heures un mélange de 0.1 mole de 2-aminobenzimidazole, 0.15 mole d'orthoester et dix gouttes d'acide acétique, en chassant l'excès d'Orthoester. Le solide obtenu est lavé à l'éther puis recristallisé dans CCl_4 . Le rendement en **BImEI** est de 87% [19].

L'étude cristallographique du **BImEI** a été réalisée par R. ABDERRAHIM et Coll. [3] le cristal est sous forme de plaquette transparente. Les caractéristiques cristallographiques obtenues pour ce composé sont rassemblées sur la figure 9 qui donne une représentation spatiale de la molécule dans sa conformation cristalline (E-s-Cis).



Principales caractéristiques cristallographique du **BEImE**

- Formule: $C_{12}H_{15}N_3O$
- Masse molaire: 217
- Groupe d'espace de symétrie: $P2_1/C$
- Maille monoclinique: $Z = 4$

$a = 9.847(5) \text{ \AA}$, $b = 8.731(2) \text{ \AA}$, $c = 15.351(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 107.97(3)^\circ$

- Masse volumique calculée: $D_X = 1.15 \text{ g/cm}^3$

Figure 9: représentation spatiale et les Principales caractéristiques cristallographique du **BImEI**.

L'étude expérimentale propose quatre groupements formulaires par maille. La figure 10 représente l'ensemble de la structure expérimentale projetée sur le plan (a,c), elle illustre la position des molécules dans la maille [3].

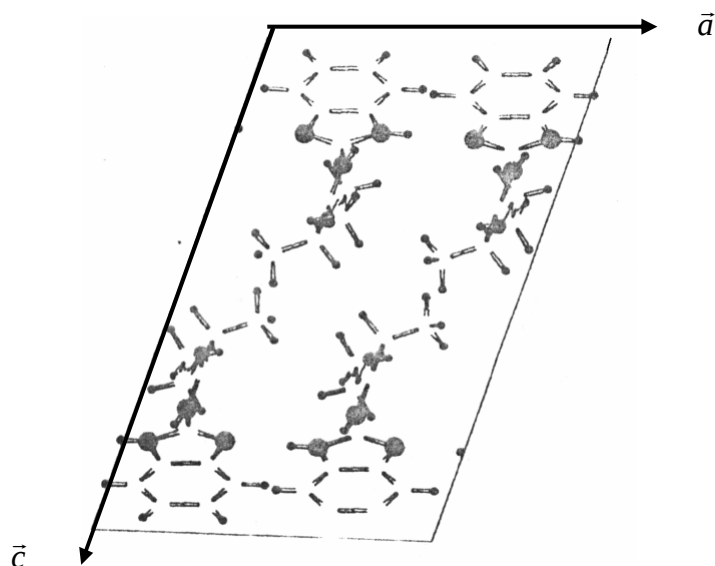


Figure 10: la structure expérimentale projetée sur le plan (a,c)

La structure est formée de molécules $C_{12}H_{15}N_3O$ liées entre elles dans la direction de l'axe cristallographique $\vec{a}$ par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...N de longueur $1.896 \text{ \AA}$. Les deux autres molécules se présentent dans le même plan suivant l'axe

cristallographique $\bar{c}$, la jonction entre elles suivant cette axe n'a pas été décrite. Dans chaque molécule, les atomes d'hydrogène établissent des liaisons hydrogènes intramoléculaires de deux types: $C_{11}-H_{11} \dots N_3$ (2.603 Å) et $C_{10}H_{10} \dots O$ (2.685 Å) (pour la numérotation voir la Figure 12). Ces liaisons conduisent à la formation de deux pseudos cycliques à cinq chaînons: $(N_3C_8OC_{11}H_{11})$ et $(OC_8C_9C_{10}H_{10}a)$.

Signalons par ailleurs que les angles dièdres $N_2C_7N_3C_8$ et $N_1C_7N_3C_8$ détectés dans cette expérience pour cet iminoester sont respectivement de 120 [18] et 65 degrés.

La liaison hydrogène est sans doute un phénomène chimique intéressant, du faite de son rôle crucial dans la structure et la réactivité des molécules biologiques en particulier dans le **BImEI**. Elle a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques [20-21] et diverses théories ont été établies pour déterminer sa nature.

Afin d'évaluer l'importance et l'influence de ces interactions sur la structure (planéité et conjugaison) et la réactivité de cet iminoester. Nous procéderons dans ce travail à une étude détaillée du monomère et du dimère du **BImEI** et nous examinerons les modifications structurales qu'engendre la formation des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire.

Etude de la structure du monomère du N-Benzimidazol Ethyl Imidate d'Ethyle BImEI:

Le **BImEI** est un iminoester qui se présente théoriquement sous 4 formes isomères: Z.s.cis, E.s.Cis, Z.s.Trans et E.s.Trans représentées sur la figure 11 :

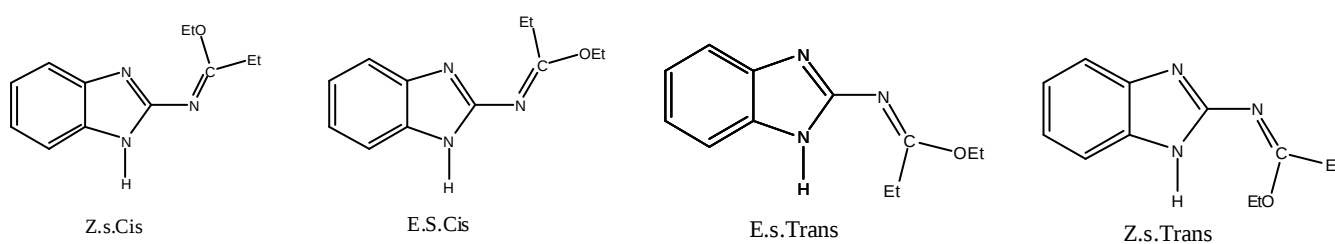


Figure 11: les quatre formes isomères du **BImEI**

La numérotation des différents atomes du monomère adoptée dans cette étude est représentée sur la Figure 12.

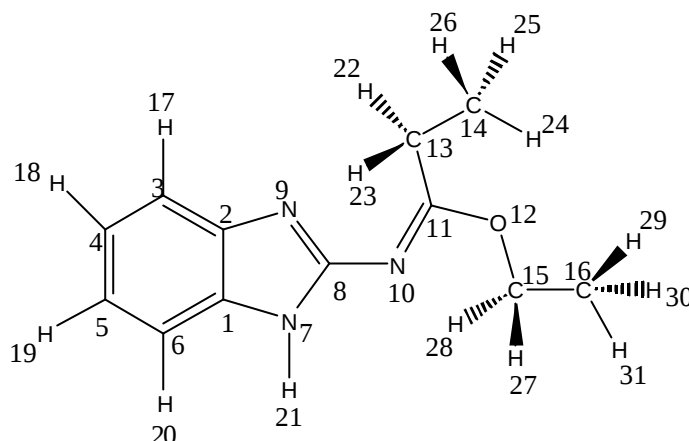


Figure 12: Numérotation des différents atomes dans le **BImEI**

L'optimisation complète des coordonnées internes au moyen des méthodes, semi-empirique PM3, ab-initio (HF/6-31G*) et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec les bases 3-21G, 3-21G* et 6-31G* donnent dans tous les cas la configuration E.s.Cis plus stable, conformément à l'expérience, une représentation de la structure obtenue est montré sur la Figure 13.

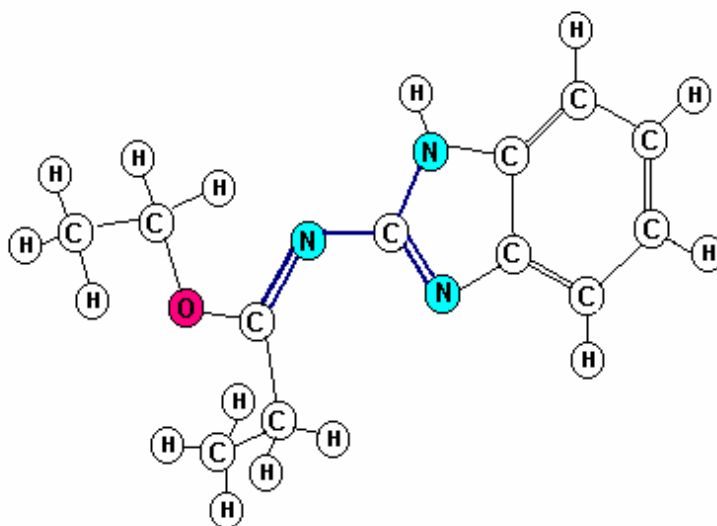


Figure 13 : structure E.s.Cis théorique du monomère .

Les principaux paramètres géométriques obtenus aux différents niveaux théoriques sont portés sur le tableau 3.

Tableau 3: Longueurs de liaisons en Å, angles de valences et de torsions en degrés du monomère. Comparés aux données expérimentales.

Paramètre	R-X	PM3	HF	B3LYP			Paramètre	R-X	PM3	HF	B3LYP		
				3-21G	3-21G*	6-31G*					3-21G	3-21G*	6-31G*
<u>Distance</u>							<u>Angle de valence</u>						
C ₁ -C ₂	1.396	0.014	0.006	0.024	0.024	0.014	N ₇ C ₁ C ₆	132.7	0.42	0.46	0.65	0.65	0.53
C ₂ -C ₃	1.381	0.019	0.009	0.009	0.009	0.019	C ₆ C ₁ C ₂	121.7	0.12	0.85	0.12	0.12	0.83
C ₃ -C ₄	1.372	0.008	0.008	0.018	0.018	0.018	N ₇ C ₁ C ₂	105.5	0.63	1.22	0.69	0.69	1.27
C ₄ -C ₅	1.392	0.008	0.002	0.008	0.008	0.008	C ₃ C ₂ N ₉	130.8	0.71	0.85	0.69	0.69	1.01
C ₅ -C ₆	1.369	0.011	0.011	0.021	0.021	0.021	C ₃ C ₂ C ₁	119.7	0.88	0.15	0.10	0.10	0.13
C ₆ -C ₁	1.375	0.025	0.005	0.015	0.015	0.015	N ₉ C ₂ C ₁	109.4	0.38	0.79	0.67	0.67	1.23
C ₁ -N ₇	1.381	0.029	0.011	0.001	0.001	0.001	C ₁ N ₇ H ₂₁	124.9	0.22	3.65	3.25	3.25	3.44
C ₂ -N ₉	1.383	0.027	0.003	0.017	0.017	0.003	C ₁ N ₇ C ₈	106.7	0.49	0.51	1.2	1.20	0.96
N ₇ -C ₈	1.354	0.056	0.004	0.036	0.036	0.026	C ₁₁ N ₁₀ C ₈	121.0	4.92	2.03	3.11	3.11	1.97
N ₉ -C ₈	1.316	0.034	0.026	0.084	0.014	0.004	N ₁₀ C ₁₁ O ₁₂	120.5	2.51	1.27	1.53	1.53	1.50
C ₈ -N ₁₀	1.384	0.016	0.014	0.024	0.024	0.014	N ₁₀ C ₁₁ C ₁₃	125.6	5.88	4.62	4.16	4.16	4.61
N ₁₀ -C ₁₁	1.238	0.062	0.022	0.042	0.042	0.042	O ₁₂ C ₁₁ C ₁₃	112.2	0.78	1.66	0.96	0.96	1.43
C ₁₁ -C ₁₃	1.526	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	C ₁₄ C ₁₃ C ₁₁	114.2	3.27	2.89	3.85	3.85	2.35
C ₁₃ -C ₁₄	1.321	0.189	0.209	0.229	0.229	0.219	C ₃ C ₄ H ₁₈	122.1	2.54	2.51	2.45	2.45	2.62
C ₁₁ -O ₁₂	1.334	0.016	0.014	0.026	0.026	0.006	C ₁₁ C ₁₃ H ₂₂	108.7	1.31	1.93	0.94	0.94	1.23
O ₁₂ -C ₁₅	1.429	0.079	0.009	0.051	0.051	0.011	C ₈ N ₇ H ₂₁	127.4	0.33	3.21	3.47	3.47	3.41
C ₁₅ -C ₁₆	1.464	0.046	0.046	0.056	0.056	0.046	C ₁₁ O ₁₂ C ₁₅	117.5	2.21	2.25	0.20	0.20	0.78
H ₁₇ -C ₃	0.950	0.144	0.124	0.132	0.132	0.135	<u>Angle dièdre</u>						
H ₁₈ -C ₄	1.000	0.095	0.075	0.083	0.083	0.086	C ₆ C ₁ N ₇ H ₂₁	-	-1.05	-2.14	-0.288	-0.288	-0.65
H ₁₉ -C ₅	1.010	0.094	0.074	0.082	0.082	0.085	C ₆ C ₁ N ₇ C ₈	-	-179.90	179.88	179.87	179.87	179.77
H ₂₀ -C ₆	0.860	0.233	0.215	0.223	0.223	0.226	C ₃ C ₂ N ₉ C ₈	-	179.97	-179.94	179.96	179.96	-179.92
H ₂₁ -N ₇	0.910	0.070	0.082	0.101	0.101	0.098	C ₂ N ₉ C ₈ N ₁₀	-	179.68	-177.32	-179.27	-179.27	-177.91
H ₂₂ -C ₁₃	0.970	0.130	0.107	0.121	0.121	0.121	C ₁ N ₇ C ₈ N ₁₀	-	-179.85	177.7	179.48	179.48	178.4
H ₂₃ -C ₁₃	-	(1.10)	(1.083)	(1.092)	(1.092)	(1.095)	N ₇ C ₈ N ₁₀ C ₁₁	65	179.09	158.38	171.69	171.69	165.49
H ₂₄ -C ₁₄	0.960	0.136	0.121	0.131	0.131	0.134	N ₉ C ₈ N ₁₀ C ₁₁	120	-0.434	-24.63	-9.24	-9.24	-17.10
H ₂₅ -C ₁₄	-	(1.098)	(1.084)	(1.094)	(1.094)	(1.094)	O ₁₂ C ₁₁ N ₁₀ C ₈	-	-179.03	176.432	178.03	178.03	177.21
H ₂₆ -C ₁₄	-	(1.098)	(1.084)	(1.094)	(1.094)	(1.094)	C ₁₅ O ₁₂ C ₁₁ N ₁₀	-	-1.372	-2.36	-0.84	-0.84	-1.66
H ₂₇ -C ₁₅	0.970	0.139	0.111	0.123	0.123	0.125	C ₁₆ C ₁₅ O ₁₂ C ₁₁	-	-179.30	-178.44	-179.55	-179.55	-179.08
H ₂₈ -C ₁₅	-	(1.109)	(1.081)	(1.093)	(1.093)	(1.094)	C ₁₃ C ₁₁ N ₁₀ C ₈	-	0.78	-3.62	-0.035	-0.035	-2.08
H ₂₉ -C ₁₆	0.960	0.137	0.125	0.134	0.134	0.135	C ₁₄ C ₁₃ C ₁₁ N ₁₀	-	88.94	97.82	84.09	84.09	91.67
H ₃₀ -C ₁₆	-	(1.097)	(1.084)	(1.093)	(1.093)	(1.094)							
H ₃₁ -C ₁₆	-	(1.097)	(1.084)	(1.093)	(1.093)	(1.094)							

Les distances:

Les liaisons carbone-carbone dans le cycle benzénique sont plus longues qu'une liaison éthylénique standard (1.34 Å) [10] et elles sont pratiquement du même ordre qu'une liaison aromatique habituelle (1.40 Å) [10], elle varient entre 1.38 et 1.41 Å au niveau PM3, 1.38 et 1.39 Å au niveau HF/6-31G* et entre 1.39 et 1.42 Å au niveau B3LYP/3-21G, /3-21G* et /6-31G*. Remarquons par ailleurs que ces liaisons sont plus longues par rapport aux liaisons carbone-carbone dans le cycle benzénique donnée par l'expérience (1.369-1.396) Å [3].

Les liaisons carbone-azote à l'intérieur du cycle Imidazoyl sont plus courtes qu'une liaison C-N standard (1.474 Å) [10], en effet, les liaisons C1N7, C2N9 et N7C8 sont respectivement de 1.411, 1.41, 1.41 Å au niveau PM3, de 1.385, 1.377, 1.383 Å pour HF et pour DFT/B3LYP 1.385, 1.40, 1.397 /3-21G*, 1.385, 1.401, 1.397 /3-21G et 1.38, 1.38, 1.38 /6-31G*. Nous remarquons que ces liaisons sont dans tous les cas légèrement plus longues que les liaisons données par diffraction aux R-X 1.381, 1.383 et 1.354 [3].

La liaison C8=N9 à l'intérieur du cycle se caractérise par une longueur nettement supérieure à une liaison du type C=N (1.29-1.30) Å localisée [10], les valeurs calculées sont 1.35, 1.40, 1.33 et 1.32 Å respectivement au niveau PM3, B3LYP/3-21G*, /3-21G et /6-31G*. Elles sont plus longues que la liaison expérimentale (1.316 Å), Seul HF/6-31G* donne une valeur de 1.29 Å qui est de l'ordre d'une liaison C=N localisée [10]. Ainsi HF/6-31G* sous estime contrairement aux autres la liaison C8=N9.

La double liaison C11=N10 qui se trouve à l'extérieur du cycle, est de l'ordre de 1.30, 1.27 et 1.29 Å respectivement au niveau PM3, HF et B3LYP, ces valeurs sont nettement supérieures à la donnée expérimentale 1.238 Å.

Quant à la liaison simple C8-N10 qui relie les deux doubles liaisons, elle se caractérise par des valeurs très proches de la liaison C-N simple standard (1.352-1.368) Å [10]. En effet, HF/6-31G* donne 1.374 Å, B3LYP/3-21G*/3-21G/6-31G* donne respectivement 1.369, 1.369 et 1.37 Å, ces valeurs sont inférieures à la valeur expérimentale (1.384), seule la méthode PM3 donne une valeur plus grande 1.409 Å.

La liaison C-O est proche d'une liaison C-O standard (1.36 Å) [10] elle est de (1.359, 1.321, 1.368, 1.368 et 1.345) Å respectivement au niveau PM3, HF, B3LYP/(3-21G*, 3-21G et 6-1G*). Notons que ces valeurs sont inférieures à la valeur expérimentale (1.429 Å) [3].

Les liaisons C-C sont nettement supérieures par rapport à une liaison standard C-C (1.46 Å) [10], elles sont en moyenne de l'ordre de 1.52 Å, c'est des valeurs qui sont longues comparées à celles données par l'expérience [3].

Les liaisons C-H et N-H sont plus longues comparées aux données expérimentales et elles sont du même ordre que les liaisons standards.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires dans le monomère:

Dans le monomère, les atomes d'hydrogène établissent des liaisons hydrogène intramoléculaires, les différents types de liaisons sont portés sur le tableau 4 (pour la numérotation voir figure 14).

Tableau 4: les différents types de liaisons hydrogène intramoléculaires qui se trouvent dans le monomère du **BImEI**

Liaison	R-X	PM3	HF/6-31G*	B3LYP		
				6-31G*	3-21G	3-21G*
C ₁₅ H ₂₈ ...N ₁₀	-	2.65	2.61	2.60	2.63	2.63
C ₁₅ H ₂₇ ...N ₁₀	2.60	2.63	2.60	2.60	2.63	2.63
C ₁₆ H ₂₉ ...O ₁₂	-	2.63	2.62	2.64	2.62	2.62
C ₁₆ H ₃₁ ...O ₁₂	-	2.63	2.62	2.64	2.62	2.62
C ₁₃ H ₂₂ ...N ₉	-	2.52	2.43	2.41	2.40	2.40
C ₁₃ H ₂₃ ...O	-	2.46	2.40	2.41	2.40	2.40
C ₁₄ H ₂₄ ...O	2.68	3.01	2.85	2.96	3.02	3.02

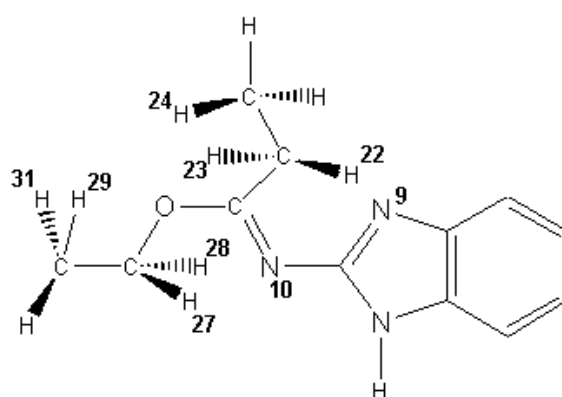


Figure 14: Numérotation des différents atomes qui forment des liaisons hydrogène.

Les deux hydrogènes H_{27} et H_{28} liés à C_{15} pointent tous les deux vers l'azote N_{10} pour former des liaisons hydrogène qui sont respectivement de 2.65 Å et 2.63 Å au niveau PM3. Elles sont de (2.61 Å - 2.60 Å) au niveau HF/6-31G*. B3LYP/6-31G* donne la même longueur pour les deux liaisons (2.60 Å). B3LYP/3-21G* et 3-21G donnent la même valeur de 2.63 Å pour les deux liaisons hydrogènes. L'expérience propose la formation d'une seule liaison hydrogène $C_{15}H_{27}...N_{10}$ qui est de l'ordre 2.603 Å.

L'oxygène forme plusieurs liaisons avec les différents hydrogènes qui l'entoure. En effet, les calculs montrent que les deux hydrogènes liés à C_{16} pointent vers cette oxygène en formant des liaisons qui varient entre 2.62 Å et 2.64 Å aux différents niveaux théoriques. H_{23} lié à C_{13} forme aussi une liaison hydrogène qui est de l'ordre de 2.40 Å au niveau HF/6-31G* et B3LYP avec toutes les bases, PM3 donne une valeur de 2.46 Å. Quant à la liaison $C_{14}H_{24}...O$ nous constatons que PM3 (3 Å), B3LYP (3 Å) et HF/6-31G* (2.85 Å) surestime la longueur de cette liaison en comparaison à la donnée expérimentale qui est de 2.68 Å.

Nous constatons également la formation d'une liaison hydrogène entre H_{22} lié à C_{13} avec N_9 du cycle imidazoyl qui est de 2.52 Å au niveau PM3, de 2.43 Å pour HF/6-31G* et de 2.40 Å au niveau B3LYP pour toutes les bases, formant ainsi un pseudo cycle à 6 chaînons.

Dans l'ensemble, les calculs théorique sur le monomère surestime les distances, ainsi que les liaisons hydrogène intramoléculaire de l'ordre 7% au niveau PM3, 6% pour HF/6-31G* et 8% B3LYP.

Angles de valence et angles dièdre:

En général, les angles entre atomes de type sp^2 sont voisins de 120° et ceux entre atomes de type sp^3 sont proche de 110°.

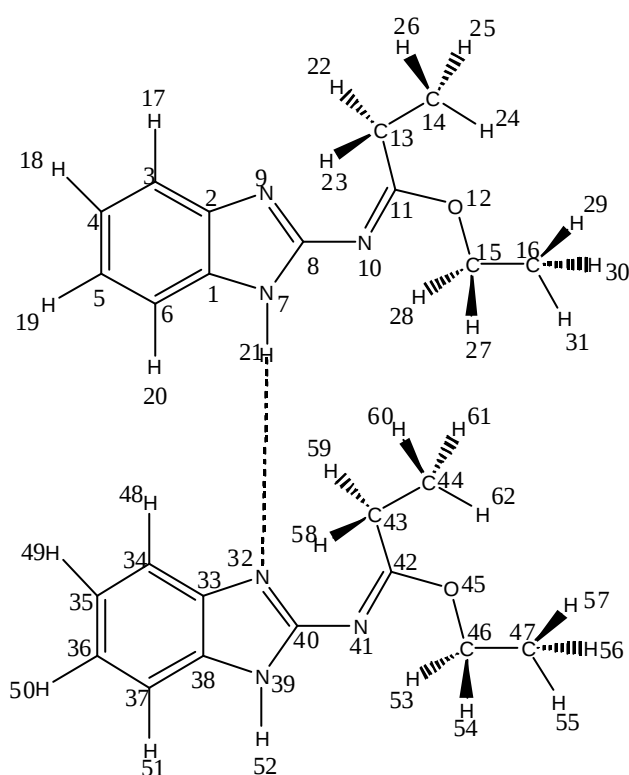
Dans le bicycle imidazoyl, les angles sont proches des valeurs standards, ils sont moins fermés que les angles trouvés expérimentalement (voir Tableau 4). Nous remarquons aussi que les angles $N_{10}C_{11}O_{12}$, $C_{11}C_{13}C_{14}$ et $C_{15}O_{12}C_{11}$ sont fermés respectivement par rapport à des hybridations du type sp^2 et sp^3 . Ce qui peut être attribué à la formation des différentes liaisons hydrogène intramoléculaires.

Pour les angles dièdres, deux valeurs expérimentales ont été indiquées, elles correspondent respectivement aux angles $N_9=C_8-N_{10}=C_{11}$ et $N_7-C_8-N_{10}=C_{11}$ caractéristiques de cet

iminoester . Le calcul PM3 prévoit une planéité parfaite pour le monomère. En effet les angles trouvés sont respectivement de l'ordre de 179.2 et 0.98 degrés, par contre les calculs HF et B3LYP donnent un léger écartement à la planéité. Les angles dièdres sont de l'ordre de 160 et 20 degrés respectivement. Ces valeurs sont loin de la valeur expérimentale (65 et 120 degrés). Nous remarquons que ces écarts à la planéité sont faibles comparés à ceux trouvés pour le CCIM (72.92 degrés au niveau PM3). Ainsi le monomère contrairement au **CCIM** ne peut pas être un bon modèle théorique qui peut décrire la structure cristalline du **BImEI**. L'intérêt serait alors d'étudier le dimère et de voir l'influence de la présence d'une deuxième molécule de **BImEI**.

Etude de la structure du dimère du N-Benzimidazolyl Ethyl Imidate d'Ethyle BImEI

La numérotation adoptée pour le dimère est représentée sur la figure 15.



La principale difficulté dans ce système est liée à la convergence extrêmement lente et parfois impossible des calculs, cela apparaît particulièrement au niveau ab-initio (HF et DFT) à cause de la grande taille du système (62 atomes).

D'après les conclusions tirées de l'étude sur le **CCIM** et sur le monomère du **BImEI**, nous avons constaté que la méthode semi-empirique PM3 décrivait bien ces deux systèmes. En effet les résultats obtenus par cette méthode se rapprochaient bien des données expérimentales, d'où notre choix de poursuivre l'étude du dimère de **BImEI** avec cette méthode. L'optimisation complète des coordonnées internes au moyen de cette méthode donne la configuration E.s.Cis plus stable, conformément à l'expérience. La représentation de la structure est donnée sur la figure 16

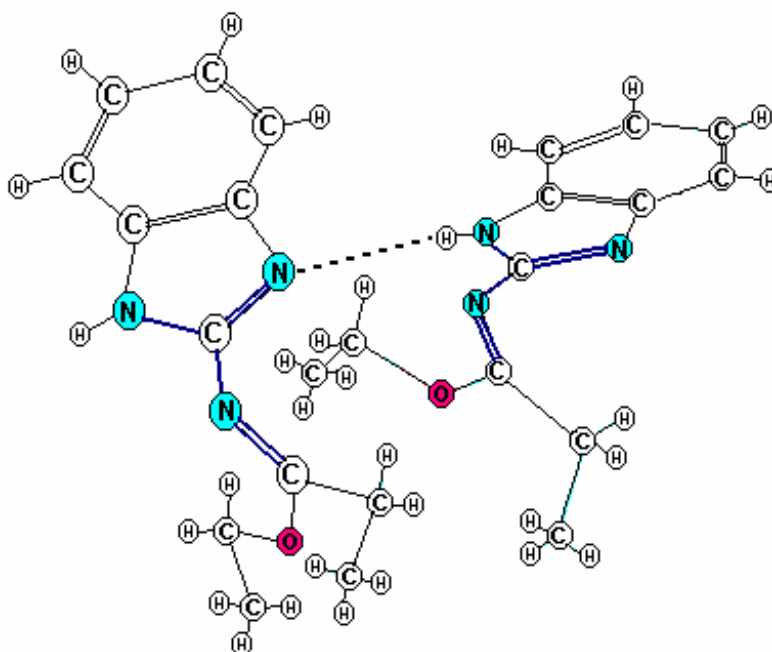


Figure 16: la structure théorique du dimère

Les principaux paramètres géométriques obtenus sont portés sur le tableau 5

Tableau 5: Longueurs de liaisons en Å, angles de valences et de torsions en degrés du monomère. Comparés aux données expérimentales.

Paramètres	RX	Ecart	Paramètres	RX	Ecart	Paramètres	RX	Ecart	Paramètres	RX	Ecart
Distance			C ₃₆ -C ₃₇	1.369	0.011	C ₂ N ₉ C ₈	105.3	1.528	H ₂₁ N ₇ C ₈ N ₁₀	-	-17.324
C ₁ -C ₂	1.396	0.024	C ₃₇ -C ₃₈	1.375	0.025	C ₁ N ₇ C ₈	106.7	0.314	H ₅₂ N ₃₉ C ₄₀ N ₄₁	-	2.517
C ₂ -C ₃	1.381	0.019	C ₃₈ -C ₃₃	1.396	0.024	N ₉ C ₈ N ₇	113.0	1.789	N ₇ C ₈ N ₁₀ C ₁₁	65.0	146.486
C ₃ -C ₄	1.372	0.008	C ₃₈ -N ₃₉	1.381	0.029	N ₉ C ₈ N ₁₀	120.0	7.413	N ₃₉ C ₄₀ N ₄₁ C ₄₂	65.0	137.597
C ₄ -C ₅	1.392	0.018	N ₃₉ -C ₄₀	1.354	0.054	C ₈ N ₁₀ C ₁₁	121.0	3.84	C ₈ N ₁₀ C ₁₁ C ₁₃	-	-5.997
C ₅ -C ₆	1.369	0.011	N ₃₂ -C ₄₀	1.316	0.034	N ₁₀ C ₁₁ O ₁₂	120.5	2.571	C ₈ N ₁₀ C ₁₁ O ₁₂	-	176.431
C ₆ -C ₁	1.375	0.025	C ₄₀ -N ₄₁	1.384	0.026	C ₁₁ O ₁₂ C ₁₅	117.5	1.954	C ₄₀ N ₄₁ C ₄₂ C ₄₃	-	-4.222
C ₁ -N ₇	1.381	0.029	N ₄₁ -C ₄₂	1.238	0.062	O ₁₂ C ₁₅ C ₁₆	-	(105.86)	C ₄₀ N ₄₁ C ₄₂ O ₄₅	-	177.234
C ₂ -N ₉	1.383	0.027	C ₄₂ -C ₄₃	1.526	0.026	N ₁₀ C ₁₁ C ₁₃	125.6	5.11	N ₁₀ C ₁₁ C ₁₃ C ₁₄	-	-95.771
N ₇ -C ₈	1.354	0.056	C ₄₃ -C ₄₄	1.321	0.189	C ₁₁ C ₁₃ C ₁₄	114.2	3.718	N ₁₀ C ₁₁ O ₁₂ C ₁₅	-	-0.794
N ₉ -C ₈	1.316	0.034	C ₄₂ -O ₄₅	1.334	0.026	C ₃₃ C ₃₄ C ₃₅	-	(117.31)	C ₁₁ O ₁₂ C ₁₅ C ₁₆	-	-173.724
C ₈ -N ₁₀	1.384	0.026	O ₄₅ -C ₄₆	1.429	0.001	C ₃₄ C ₃₅ C ₃₆	120.8	1.062	N ₄₁ C ₄₂ O ₄₅ C ₄₆	-	-8.987
N ₁₀ -C ₁₁	1.238	0.062	C ₄₆ -C ₄₇	1.464	0.056	C ₃₅ C ₃₆ C ₃₇	121.2	0.645	C ₄₂ O ₄₅ C ₄₆ C ₄₇	-	-173.676
C ₁₁ -C ₁₃	1.526	0.016	C ₃₄ -H ₄₈	0.95	0.15	C ₃₆ C ₃₇ C ₃₈	117.8	0.96	N ₁₀ C ₁₁ C ₁₃ H ₂₂	-	26.634
C ₁₃ -C ₁₄	1.321	0.189	C ₃₅ -H ₄₉	1.00	0.095	C ₃₇ C ₃₈ C ₃₃	121.7	0.002	N ₁₀ C ₁₁ C ₁₃ H ₂₃	-	142.44
C ₁₁ -O ₁₂	1.334	0.026	C ₃₆ -H ₅₀	1.01	0.085	C ₃₈ C ₃₃ N ₃₂	109.4	0.29	N ₄₁ C ₄₂ C ₄₃ H ₅₃	-	26.61
O ₁₂ -C ₁₅	1.429	0.001	C ₃₇ -H ₅₁	0.86	0.233	C ₃₃ C ₃₈ N ₃₉	105.5	0.687	N ₄₁ C ₄₂ C ₄₃ H ₅₄	-	141.979
C ₁₅ -C ₁₆	1.464	0.056	N ₃₉ -H ₅₂	0.91	0.077	C ₃₃ N ₃₂ C ₄₀	105.3	1.492	C ₁₁ O ₁₂ C ₁₅ H ₂₇	-	-52.507
H ₁₇ -C ₃	0.95	0.145	C ₄₃ -H ₅₃	0.97	0.138	C ₃₈ N ₃₉ C ₄₀	106.7	0.437	C ₁₁ O ₁₂ C ₁₅ H ₂₈	-	66.822
H ₁₈ -C ₄	1.00	0.094	C ₄₃ -H ₅₄	-	(1.117)	N ₃₂ C ₄₀ N ₄₁	127.3	1.556	C ₄₂ O ₄₅ C ₄₆ H ₅₈	-	-53.617
H ₁₉ -C ₅	1.01	0.084	C ₄₄ -H ₅₅	-	(1.10)	C ₄₀ N ₄₁ C ₄₂	121.0	4.17	C ₄₂ O ₄₅ C ₄₆ H ₅₉	-	65.570
H ₂₀ -C ₆	0.86	0.239	C ₄₄ -H ₅₆	0.960	0.137	N ₄₁ C ₄₂ C ₄₃	125.6	0.43			
H ₂₁ -N ₇	0.91	1.107	C ₄₄ -H ₅₇	-	(1.097)	C ₄₂ C ₄₃ C ₄₄	114.2	3.091			
H ₂₂ -C ₁₃	0.97	0.13	C ₄₆ -H ₅₈	-	(1.11)	N ₄₁ C ₄₂ O ₄₅	120.5	2.969			
H ₂₃ -C ₁₃	-	(1.10)	C ₄₆ -H ₅₉	0.97	0.135	C ₄₂ O ₄₅ C ₄₆	117.5	1.935			
H ₂₄ -C ₁₄	0.9605	0.129	C ₄₇ -H ₆₀	-	(1.099)	O ₄₅ C ₄₆ C ₄₇	-	(105.84)			
H ₂₅ -C ₁₄	-	(1.098)	C ₄₇ -H ₆₁	-	(1.098)	C ₁ N ₇ H ₂₁	124.9	0.079			
H ₂₆ -C ₁₄	-	(1.096)	C ₄₇ -H ₆₂	0.96	0.137	C ₃₈ N ₃₉ H ₅₂	124.9	0.605			
H ₂₇ -C ₁₅	0.97	0.13				C ₁₃ C ₁₁ O ₁₂	112.2	0.876			
H ₂₈ -C ₁₅	-	(1.11)	Angle de valence			C ₄₃ C ₄₂ O ₄₅	112.2	0.490			
H ₂₉ -C ₁₆	0.96	0.139	C ₁ C ₆ C ₅								
H ₃₀ -C ₁₆	-	(1.098)	C ₆ C ₅ C ₄	117.8	0.691	Angle dièdre					
H ₃₁ -C ₁₆	-	(1.097)	C ₅ C ₄ C ₃	121.2	0.546	C ₆ C ₁ N ₇ H ₂₁	-	11.493			
H ₂₁ -N ₃₂	1.896	0.076	C ₄ C ₃ C ₂	120.8	1.01	C ₃₇ C ₃₈ N ₃₉ H ₅₂	-	-8.446			
N ₃₂ -C ₃₃	1.383	0.032	C ₁ C ₂ C ₃	-	(117.36)	H ₁₇ C ₃ C ₂ N ₉	-	-0.244			
C ₃₃ -C ₃₄	1.381	0.019	C ₂ C ₁ N ₇	119.7	0.962	H ₄₈ C ₃₄ C ₃₃ N ₃₂	-	0.529			
C ₃₄ -C ₃₅	1.372	0.008	C ₁ C ₂ N ₉	105.5	1.24	N ₉ C ₈ N ₁₀ C ₁₁	120.0	-41.603			
C ₃₅ -C ₃₆	1.392	0.018		109.4	0.592	N ₃₂ C ₄₀ N ₄₁ C ₄₂	120.0	-48.739			

Les liaisons carbone-carbone dans les deux cycles benzéniques varient entre 1.38 Å et 1.42 Å. Elles sont proches des liaisons aromatiques habituelles 1.40 Å [10]. ces liaisons sont surestimées par rapport aux données expérimentales de 0.008 Å à 0.025 Å.

Les liaisons carbone-azote à l'intérieur des cycles benzimidazole sont courtes comparées à une liaison C-N simple standard (1.474 Å) [10]. En effet le calcul PM3 donne pour toutes les liaisons des valeurs de l'ordre de 1.41 Å. Les écarts trouvés par rapport aux données expérimentales varient entre 0.027 Å et 0.056 Å.

Les liaisons $C_8=N_9$ et $N_{32}=C_{40}$ à l'intérieur des cycles benzimidazole sont nettement supérieures par rapport à une liaison C=N localisée standard (1.29-1.30) Å [10], le calcul donne des valeurs de 1.35 Å. Les doubles liaisons $C_{11}=N_{10}$ et $C_{42}=N_{41}$ qui se trouvent à l'extérieur des cycles pour chacune des structures dans le dimère sont de l'ordre 1.30 Å. Pour les deux liaisons C_8-N_{10} et $C_{40}-N_{41}$ qui relient respectivement les deux doubles liaisons ($C_8=N_9$, $C_{11}=N_{10}$) et ($N_{32}=C_{40}$, $C_{42}=N_{41}$) le calcul donne des valeurs de l'ordre de 1.41 Å. Elles sont largement supérieures à une liaison C-N simple standard (1.352-1.368) Å [10], ce qui montre que les couples de liaisons ($C_8=N_9$, $C_{11}=N_{10}$) et ($N_{32}=C_{40}$, $C_{42}=N_{41}$) ne sont pas conjugués.

Les liaisons $C_{11}-O_{12}$ (1.36 Å) et $C_{42}-O_{45}$ (1.36 Å) sont du même ordre qu'une liaison C-O standard 1.36 Å [10].

Les liaisons C-C dans les groupements éthyls sont nettement supérieures par rapport à une liaison C-C standard (1.46 Å) [10], elles sont en moyenne de l'ordre de 1.51 Å.

Concernant les liaisons C-H et N-H nous remarquons qu'elles sont du même ordre que les liaisons standard.

Notons que les longueurs de liaisons trouvées dans tous les cas sont surestimées par rapport aux données expérimentales [3].

Quant aux angles de valence, il est essentiel de noter que les angles sont proches des valeurs standards, ils sont moins fermés que les angles trouvés expérimentalement, l'écart absolu ne dépasse pas 7.5 degrés.

Les angles dièdres $N_7C_8N_{10}C_{11}$ et $N_9C_8N_{10}C_{11}$ sont respectivement de (-41.603, 146.486) degrés et (-48.739, 137.597) degrés pour chacune des structures dans le dimère. Les données

expérimentales donnent une seule valeur pour chacun des angles (120 et 65) degrés. Cette unique valeur expérimentale obéit à la loi des constances des dièdres [22], nous rappelons que cette loi s'énonce comme suit:

- l'angle entre deux faces ne change pas lors de la croissance du cristal; il ne dépend donc pas de la distance des faces à un point donné.
- Les angles entre faces correspondantes de deux individus de la même espèce cristalline sont égaux (à température et pression égales).
- Sous conditions physiques données, les angles entre les faces sont donc caractéristiques pour une espèce cristalline.

L'écart obtenu théoriquement entre chacun des angles dièdre dans les deux monomère qui est de 9 degrés est due à l'effet d'empilement du cristal qui n'est pas pris en compte dans notre modèle.

Nous signalons que les angles dièdre donnés par les expérimentateurs sont inversés par rapport à la structure E-s-Cis, autrement dit au lieu de faire correspondre aux angles dièdre $N_7C_8N_{10}C_{11}$ et $N_9C_8N_{10}C_{11}$ respectivement les valeurs 65 et 120 degrés ils ont inversé ces valeurs.

Nous remarquons que les cycles des deux structures du dimère se trouvent dans deux plans différents comme le montre de profile la figure 17.

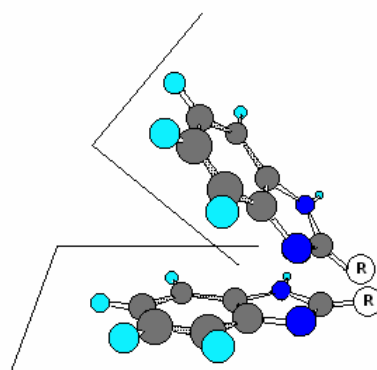


Figure 17: représentation des deux plans qui porte les cycles

Les liaisons hydrogènes dans le dimère:

Dans le dimère, les atomes d'hydrogène établissent des liaisons hydrogène inter et intramoléculaire, les différents types de liaisons sont portés sur le tableau 6

Tableau 6: les différents liaisons hydrogène qui se trouvent dans le dimère du **BImEI**

Liaisons	R-X	PM3
<u>Intermoléculaire</u>		
N ₇ -H ₂₁N ₃₂	1.896	1.82
<u>Intramoléculaire</u>		
C ₁₃ H ₂₂N ₉	-	2.50
C ₄₃ H ₅₃N ₃₂	-	2.61
C ₁₃ H ₂₃O ₁₂	-	2.50
C ₄₃ H ₅₄O ₄₅	-	
C ₁₄ H ₂₆O ₁₂	2.68	2.87
C ₄₄ H ₅₆O ₄₅	2.68	2.90
C ₁₅ H ₂₇N ₁₀	2.60	2.54
C ₁₅ H ₂₈N ₁₀	-	2.73
C ₄₆ H ₅₈N ₄₁	2.60	2.63
C ₄₆ H ₅₉N ₄₁	-	2.67
C ₁₆ H ₂₉O ₁₂	-	2.60
C ₄₇ H ₆₀O ₄₅	-	2.60

Nous constatons que le lien entre les deux structures dans le dimère s'établit par une forte liaison hydrogène intermoléculaire N₇H₂₁....N₃₂ de 1.82 Å qui est en parfait accord avec la donnée expérimentale (1.896 Å).

Toutes les liaisons intramoléculaires se forment d'une façon symétrique dans les deux structure du dimère.

Dans le dimère du **BImEI**, les hydrogènes H₂₇, H₂₈ liés à C₁₅ et H₅₈, H₅₉ liés à C₄₆ pointent respectivement vers N₁₀ et N₄₁. l'expérience [3] propose la formation d'une seule liaison hydrogène avec l'azote qui correspond à la liaison C₁₅H₂₇...N₁₀ qui est de 2.603 Å.

Les oxygènes O₁₂ et O₄₅ forment respectivement une seule liaison hydrogène avec les atomes, H₂₆ lié à C₁₄ et H₅₆ lié à C₄₄ qui sont de 2.87 Å et 2.90 Å. Ce qui est en accord avec les données expérimentales.

Nous remarquons également la formation des liaisons hydrogène entre H₂₂ lié à C₁₃ avec N₉ et entre H₅₃ lié à C₄₃ avec N₃₂ des cycles imidazol qui sont de l'ordre de 2.50Å et de 2.61Å respectivement, formant ainsi des pseudos cycles à 6 chaînons.

Les paramètres de maille:

les paramètres calculés, en tenant compte des rayons de Van der Wals des atomes se trouvant aux limites des axes, comme le montre la **figure 18**, sont reportés dans le **tableau 7**.

tableau 7: paramètres de maille (en Å) PM3 et expérimentaux

paramètre	a	b	c
PM3*	13.83	10.48	13.65
RX	9.847	8.731	15.351
Erreur %	40.44	20.03	11.08

(*) pour les paramètres obtenus en PM3 voir figure 18

Le paramètre "a", se trouvant sur l'axe **z**, représente la distance entre H₅₀ lié à C₃₆ et H₆₁ lié à C₄₇. "b" qui se trouve sur l'axe **x** représente la distance entre H₂₇ lié à C₁₅ et H₅₆ lié à C₄₄. Le paramètre "c" qui se trouve sur l'axe **y** représente la distance entre H₁₇ lié à C₃ et H₅₁ lié à C₃₇. nous rappelons que les rayons de Van der Wals pour l'atome d'hydrogène est de 1.20 Å [1].

Nous remarquons que les erreurs entre les valeurs théorique dans le dimère et expérimentale dans le quadrimère ne dépassent pas 40.5 % .

Nous remarquons aussi que la dimension du dimère suivant $\vec{a}_z$ est supérieur à la valeur expérimentale du quadrimère. En effet l'erreur relative entre les deux valeurs est de 40.44 %. Si on essaye de former le quadrimère, cette dimension sera de l'ordre de 27 Å, et si on tient

compte des empilement du cristal, cette valeur sera toujours supérieure à celle donnée par les expérimentateurs.

L'absence de toutes données expérimentales et l'absence, à notre avis, de toute interaction susceptible de provoquer la formation du quadrimère laisse supposer que le motif de ce cristal est constitué d'un dimère. En effet, tel qu'elle est représentée, la structure expérimentale du quadrimère (figure 10) , les différents groupements vont se repousser. Cet effet stérique empêchera, à notre avis, la formation du quadrimère, ce qui laisse supposer que le nombre de molécules Z par maille sera égale à 2 au lieu de Z=4 proposé par les expérimentateurs [3]. La densité devient ainsi $r_{cal}=0.575 \text{ g/cm}^3$ au lieu de $r_{exp}=1.15 \text{ g/cm}^3$

Ces différences géométriques (longueurs de liaison, les valeurs des angles de valence et angles dièdre) sont dues aux contraintes d'empilement dans le cristal. En effet l'état cristallin est caractérisé par une disposition rigide des molécules, obéissant au principe de l'empilement maximum. Ce principe contraint le plus grand nombre possible de molécules à se confiner dans un volume minimum, indépendamment de l'énergie nécessaire à cet empilement.

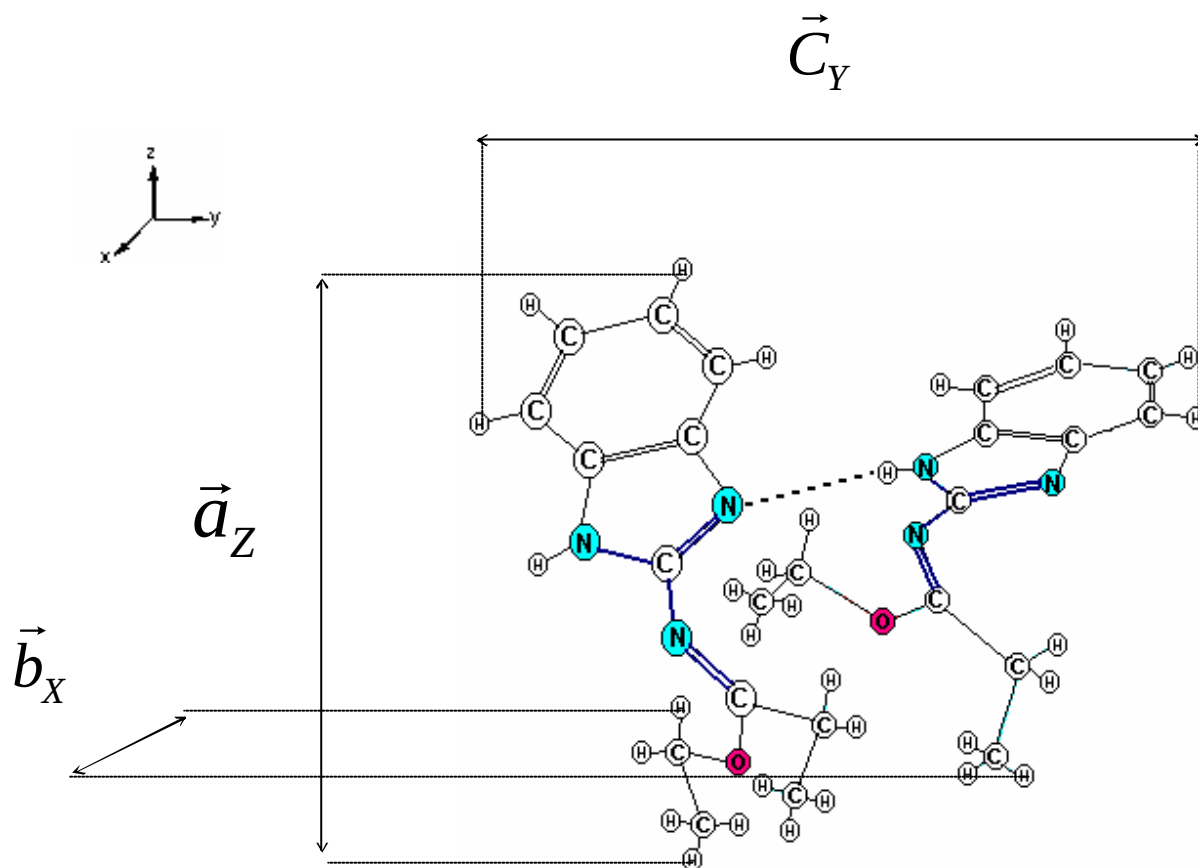


Figure 18: Représentation des différents paramètres calculés dans le dimère

CONCLUSION:

Notre investigation théorique sur le **CCIM** a confirmé l'observation expérimentale concernant la non délocalisation des électrons π le long du chaînon **C=N-C=O**. Ces résultats ne font que confirmer une fois de plus notre étude théorique réalisée précédemment sur le **NMF** [9], et conduisent à conclure que les imidates contenant le chaînon C=N-C=O ne présentent pas de liaisons délocalisées, écartant ainsi l'hypothèse qui associe l'importante réactivité des imidates N-acylés vis-à-vis des agents nucléophiles à la délocalisation des électrons π le long de ce chaînon. Il apparaît donc explicitement que le chaînon **C=N-C=O** joue un rôle clef dans la structure géométrique des imidates N-acylés.

L'attaque nucléophile sur le carbone imidique dans le **CCIM** est essentiellement due à la localisation de la double liaison C=N, en particulier la localisation de la **LUMO** sur le carbone imidique. Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui prédisent l'attaque nucléophile à température ambiante par simple mise en contact des réactifs[23].

Dans la structure cristalline de **BImEI**, l'enchaînement de liaisons hydrogène qui maintient l'édifice en place, est caractérisé par des liaisons, plus courtes que celles obtenues en faisant la somme des rayons de Van Der Waals de l'azote (1.50 Å) et de l'hydrogène (1.20 Å) [1], (le rayon Van Der Waals est le rayon de l'atome pour lequel il peut s'approcher au maximum d'un autre atome sans former de liaison). Cette remarque illustre bien les fortes pressions qui existent à l'état cristallin qui obligent les atomes à se rapprocher donnant lieu à de fortes liaisons hydrogène, ce qui va engendrer dans ce cas des écarts à la planéité observés expérimentalement.

Cette étude nous a permis aussi de constater que la méthode semi-empirique PM3 apparaît comme un bon outil pour décrire les structures géométriques de ces grands systèmes. En effet cette méthode reproduit le mieux les données expérimentales.

Le monomère du **CCIM** peut être un modèle pour décrire qualitativement la structure cristalline. Contrairement au **BImEI** où le dimère serait le meilleur modèle qui décrirait sa structure cristalline.

D'après les résultats de cette étude nous proposons que le nombre de molécules Z par maille dans:

-le **CCIM** sera égale à 1 au lieu de Z=2 proposé par les expérimentateurs [5]. La densité

devient ainsi $r_{cal}=0.7175 \text{ g/cm}^3$ au lieu de $r_{exp}=1.435 \text{ g/cm}^3$.

-le **BImEI** sera égale à 2 au lieu de $Z=4$ proposé par les expérimentateurs [3]. La densité devient ainsi $r_{cal}=0.575 \text{ g/cm}^3$ au lieu de $r_{exp}=1.15 \text{ g/cm}^3$

Bibliographie

- [1] M. Van Meerssche, J. Feneau Dupont , Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale.
- [2] H. Lumbroso et D. M. Bertin Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 5, 1728.
- [3] R. Abderrahim, T. Jouini, H. Zantour et B. Baccar. J. Soc. Alger. Chim, **2001**, 11(2),185-191.
- [4] M. T. Kaddachi, B. Hajjem, B. Baccar et I. Svobada. Acta. Cryst. **1992**, C 48, 536.
- [5] A.Harizi, T. Jouini, B. Hajjem, H. Zantour et B. Baccar. J. Soc. Alger. Chim, **2000**, 10(1), 121-130.
- [6] W. Steinkoff et T. Malinovski. Chem. Ber. **1944**, 44, 2889.
- [7] R. M. Roberts et W. M. De Wolf. J. Am. Chem. Soc. **1954**, 76, 241.
- [8] H. Stetter et W. Uerdingen. Synthesis. **1973**, 207
- [9] Y. Belmiloud, D. Kheffache et M. Brahimi JSAC sétif **2002**
- [10] Hund Book of chemistry and physics. David R. Lide (Edition 1992-1993).
- [11] position des atomes d'hydrogène RX
- [12] M. Traetteberg. J. Mol. Struct. 48, 395, **1978**
- [13] P. Jacques, O. Chalvet. J. Mol. Struct. 68, 215, **1980**
- [14] P. N. Preston; Condensed Imidazoles in the chemistry of heterocyclic compounds
A. Weissberger E. C. Taylor; Ed. Wiley: New York 46, **1986**
- [15] R. W. Ward; E. Carl; V J. Agric. Food Chem. 34 (6),1005-10, **1986**
- [16] A. Widdig; E. Kuehle; F. Grewe; H. Kaspers; German Parent (DOS) 2206010
(**1973**), C. A 79, 115589 (**1973**).
- [17] A. Matsen. J. Org. Chem **1977**, 42, 610
- [18] L. Clause. Ann. Chem. **1895**, 287, 360
- [19] C. Ainsworth, J. Am. Chem. Soc. **1965**, 87, 5800
- [20] E. N. Baker, R. E. Hubbard, Prog. Biophys. Mol. Biol. **1984**, 44, 97
- [21] H. Adalsteinsson, A. H.Maulitz and T. C. Bruice. J. Am. Chem. Soc.
1996, 118, 7689-7693
- [22] Dieter Schwarzenbach. (Cristallographi P 10)
- [23] -B. Hajjem, A. Harizi et B. Baccar, J. Soc. Chim. Tunisie, 8, 505, **1994**
-A. Harizi, B. Hajjem et B. Baccar, J. Soc. Chim. Tunisie, 10, 675, **1995**.
-A. Harizi, B. Hajjem, H. Zantour et B. Baccar, J. Soc. Alger. Chim. 7(2), 243,
1997

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail constitue une contribution, des méthodes de la chimie quantique, à l'étude des défauts de planéité constatés dans certains systèmes conjugués.

A l'issue de cette étude, nous avons abouti aux résultats suivants:

Le **NMF** qui constitue le chaînon principale des imidates N-acylés est gauche dans sa conformation la plus stable. La substitution, de l'hydrogène porté par le carbone imidique par les groupement -OH et -OCH₃, conduit aux mêmes résultats. En effet, la double liaison C=N n'est pas conjuguée avec la liaison C=O. Ainsi nous concluons que la liaison C=N ne joue pas le même rôle de transmetteur d'électrons π que la double liaison C=C dans le nitrosoéthylène (H₂C=CH-N=O).

Nous avons pu également constater que dans les conformations planes les moins stables du **NMF** et du **NMF substitué**, le système π ne présente pas de nette délocalisation.

L'investigation théorique sur le **CCIM** a confirmé l'observation expérimentale concernant la non conjugaison des liaisons C=N et C=O, excluant ainsi l'hypothèse qui associe, l'importante réactivité des imino-ester N-acylés vis à vis des agents nucléophiles, au fait qu'elles soient conjuguées.

Le résultat le plus remarquable de cette étude est l'analyse de la forme des Orbitales Moléculaires (OM) frontières qui montre que celles-ci sont, à cause de leurs orientations dans l'espace, à l'origine de la non planéité. En effet, ces OM π sont localisées respectivement sur C=N et C=O avec l'apparition d'un point nodale sur la liaison C-N (**HOMO-1**, Figure 8, Chapitre III) qui sépare les deux doubles liaisons. La localisation de ces OM est due à l'interaction stabilisante qui existe entre le doublet sp^2 libre de l'oxygène et le doublet π de la liaison C=N. Ainsi on est en mesure de se poser les questions :

- l'atome d'azote est-il hybridé en sp^2 ou en sp^3 ?
- la théorie des orbitales hybride telle qu'elle est conçue peut-elle expliquer les hybridations intermédiaires à sp^2 et sp^3 , si oui comment ?

Il est important de noter que l'attaque nucléophile sur le carbone imidique dans les imidates N-acylés est essentiellement due à la localisation de la **LUMO** (la plus basse Orbitale Moléculaire vide) sur ce carbone et non pas à l'effet de la polarisation de la liaison C=N par le groupement carbonyle (*Figure 7, chapitre III*).

Concernant l'étude de l'équilibre tautomère des formes **NHMF** et **NFF** les résultats ont montré qu'en milieu aqueux, les deux méthodes HF et DFT donnent une diminution des barrières d'énergie et des énergies de réaction de tautomérisation par rapport au milieu gazeux.

Les résultats HF ne prévoient pas l'existence simultanée des deux formes à l'état gazeux et en milieu solvaté, les barrières d'énergies sont de 29.37 et 30.44 kcal/mol à l'état gazeux et de 23.12 et 24.30 kcal/mol en solution respectivement au moyen des bases 6-31G* et 6-311G*. C'est un résultat à prendre avec précaution puisqu'il est connu que la méthode HF surestime les barrières d'énergie.

La DFT/B3LYP donne des barrières d'énergie de 14.79 et 15.22 kcal/mol à l'état gazeux et de 8.80 et 10.15 kcal/mol en solution respectivement au niveau 6-31G* et 6-311G*, qui correspondent à des énergies de liaisons hydrogène. Ainsi la méthode DFT favorise l'existence simultanée des deux formes dans les deux milieux.

L'étude sur le monomère du **BImEI** nous a montré que celui-ci est plan. La formation du dimère dans ce cas entraîne des écarts à la planéité. Cette écart est essentiellement due à la formation des liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires.

En résumé, l'écart de planéité dans ces composés peut être attribué à deux phénomènes différents :

- Soit aux contraintes du cristal (cas du **BImEI**).
- Soit à la localisation des deux doubles liaisons C=N et C=O (cas des **imidates N-acylés**).

La méthode semi-empirique PM3 apparaît comme un outil théorique valable pour décrire les structures géométriques des grands systèmes. En effet, avec un coût réduit nos résultats théoriques se comparent bien avec ceux obtenus au moyen des rayons X. Ainsi, les méthodes de la chimie quantique peuvent bien compléter et compenser les déficits des techniques expérimentales.

Au cours de cette étude nous avons pu constater que le monomère du **CCIM**, contrairement au dimère proposé par les expérimentateurs, peut être un bon modèle pour décrire la structure cristalline. Ainsi le nombre de molécules Z par maille est égale à 1 au lieu de 2 proposé par Harizi et Coll. Il en est de même pour le **BImEI** où nous avons remarqué que c'est le dimère qui décrit le mieux la structure cristalline et nous proposons dans ce cas Z égale à 2 (un dimère par maille) au lieu de Z=4 (un quadrimère par maille) proposé par les expérimentateurs.

Ce présent travail nous a permis de comprendre les principales différences structurales et conformationnelles qui existe dans les cristaux du **CCIM** (imide N-acylé) et du **BImEI** (imide non acylé).

Ce travail nous a permis également d'ouvrir des perspectives sur la réactivité de ces composés vis à vis des attaques nucléophiles qui ont une importance capitale dans la synthèse des hétérocycles à intérêt pharmacologique et agrochimique. Ainsi on pourra envisager par la suite d'expliquer les différents mécanismes réactionnels qui conduisent à ces hétérocycles.

LE MODELE DE THOMAS ET FERMI

Thomas et Fermi ont donné une relation exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique en établissant un modèle du gaz homogène d'électrons libres non interagissant, des modèles statistiques qui peuvent être utilisés pour se rapprocher de la distribution d'électrons dans les atomes.

Les hypothèses émises par Thomas en 1927 sont les suivantes: "les électrons sont distribués uniformément dans l'espace mais de manière à ce qu'il n'y ait pas plus de deux dans chaque volume h^3 , et il y a, de plus, un champ de potentiel effectif qui est lui même déterminé par la charge et la distribution des électrons".

Les formules de Thomas et Fermi pour la densité électronique dérivent de ces hypothèses.

Considérons un gaz unidimensionnel d'électrons libres, obéissant à la théorie quantique et au principe de Pauli.

Un électron de masse m est enfermé dans un segment de longueur L (boîte potentiel rectiligne). La fonction d'onde $\Psi_n(x)$ de l'électron est solution de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$; en négligeant l'énergie potentielle, nous avons $H = p^2 / 2m$ où p est la quantité de mouvement.

$$p = -i\hbar d / dx$$

d'où

(A-1)

$$H\Psi_n = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} = e_n \Psi_n$$

où e_n est l'énergie de l'électron dans l'orbitale.

les conditions aux limites sont $\Psi_n(0) = 0$ et $\Psi_n(L) = 0$. Ces conditions sont satisfaites si la fonction d'onde correspond à:

$$\Psi_n = A \sin\left(\frac{2p}{l_n} x\right) ; \quad \frac{1}{2} n l_n = L \quad (A-2)$$

où A est une constante.

La valeur de l'énergie e_n est donnée par:

$$e_n = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{np}{L} \right)^2 \quad (\text{A-3})$$

Pour une particule libre dans un espace à 3 dimensions, si ΔN électrons sont emprisonnés dans un cube de côté L tel que $\Delta V = L^3$ (élément de volume), et on divise ce cube en plusieurs petits cubes (cellules) ; nous supposons qu'à T=0K dans chaque cellule; les électrons sont indépendant; et que les cellules sont indépendantes les une des autres, la fonction d'onde est celle de l'onde stationnaire:

$$\Psi_n = A \sin \left(\frac{p n_x}{L} x \right) \sin \left(\frac{p n_y}{L} y \right) \sin \left(\frac{p n_z}{L} z \right) \quad (\text{A-4})$$

En appliquant des conditions aux limites périodiques de type $\Psi(x+L) = \Psi(x)$, nous obtenons les niveaux d'énergie à trois dimensions :

$$e(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{A-5})$$

$$e(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers et la deuxième relation définit la quantité R. Pour les grands nombres quantiques c'est à dire pour R grand, le nombre de niveaux d'énergie distincte ayant une énergie plus petite que ε peut être approximé par un élément de volume d'une sphère de rayon R dans l'espace (n_x, n_y, n_z) . Ce nombre de niveaux d'énergies est donné par la relation:

$$\Phi(e) = \frac{1}{8} \left(\frac{4pR^3}{3} \right) = \frac{p}{6} \left(\frac{8ml^2 e}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{A-6})$$

le nombre de niveaux d'énergies entre le niveau ε et $\varepsilon + \delta\varepsilon$ est par conséquent:

$$g(e).\Delta e = \Phi(e + de) - \Phi(e) \quad (A-7)$$

$$g(e).\Delta e = \frac{p}{4} \left(\frac{8mL^2}{h^2} \right)^{3/2} .e^{1/2} de + O((de)^2)$$

Où: $g(\epsilon)$ est la densité d'état à l'énergie ϵ .

Pour pouvoir calculer l'énergie totale de l'élément de volume ΔV contenant ΔN électrons; nous avons besoin de définir la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie ϵ , elle est donnée par $f(\epsilon)$, qui est la distribution de Fermi-Dirac:

$$f(e) = \frac{1}{1 + e^{b(e-m)}} \quad (A-8)$$

A $T=0K$, $f(\epsilon)$ se réduit à:

$$f(e) = \begin{cases} 1 & e < e_F \\ 0 & e > e_F \end{cases} \quad b \rightarrow \infty$$

ϵ_F : l'énergie de Fermi; elle est définie comme l'énergie du niveau occupé le plus élevé, tous les états qui ont une énergie inférieure à ϵ_F sont des états occupés, les états qui ont des énergies supérieurs à ϵ_F sont des états inoccupés. à $T=0K$ la quantité m appelée potentiel chimique est égale à l'énergie de Fermi.

L'énergie totale des électrons contenus dans ΔV est obtenue en sommant toutes les contributions des différents états d'énergie:

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int e f(e) g(e) de \\ &= 4p \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} L^3 \int_0^{e_F} e^{3/2} de\end{aligned}\tag{A-9}$$

$$= \frac{8p}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} L^3 e_f^{5/2}$$

le facteur 2 apparaissant dans l'équation (A-9) provient du fait que chaque niveau est doublement occupé par l'électron de spin α et un autre de spin β .

L'énergie de Fermi ε_F est directement liée au nombre d'électrons ΔN à travers la relation suivante:

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(e).g(e)de \\ \Delta N &= \frac{8p}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 e_F^{3/2}\end{aligned}\tag{A-10}$$

en éliminant e_F de (A-9) et (A-10) on obtient:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N e_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8p} \right)^{2/3} L^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3}\end{aligned}\tag{A-11}$$

L'équation (A-11) représente la relation entre l'énergie cinétique totale et la densité électronique définie par $j = \frac{\Delta N}{L^3} = \frac{\Delta N}{\Delta V}$ pour chaque unité de volume dans l'espace.

En faisant la somme des différentes contributions des cellules, on obtient l'énergie cinétique totale du système.

$$T_{TF}[j] = C_F \int j^{5/3}(r) dr \quad ; \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \quad (\text{A-12})$$

l'équation (A-12) nous donne la fameuse fonctionnelle de l'énergie cinétique de Thomas et Fermi.

Le modèle de Thomas Feremi, donne avec l'équation (A-12) une relation approchée de l'énergie cinétique électronique en fonction de la densité électronique j .

L'expression de l'énergie du système en fonction de la matrice densité sera donnée comme:

$$E[r] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 r_1(r_1, r_2) \right]_{r_2=r_1} dr_1 + \int r(r) v(r) dr + j[r] - \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} r_1(r_1, r_2) r_2(r_2, r_1) dr_1 dr_2 \quad (\text{A-13})$$

$j[r]$ étant l'énergie potentielle coulombienne

$$j[r] = \frac{1}{2} \iint \frac{r(r_1) r(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 \quad (\text{A-14})$$

et l'énergie cinétique:

$$T[r] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 r_1(r_1, r_2) \right]_{r_2=r_1} dr_1 \quad (\text{A-15})$$

le modèle de Thomas-Fermi (TF) représente en fait une première approximation de (A-13).

TF néglige le terme d'échange-corrélation dans (A-13) et ne considère que $J[r]$ la partie coulombienne classique. l'énergie est obtenue à partir de la théorie d'un gaz d'électrons uniforme et sans interaction selon la relation (A-12).

$$E_{TF}[r(r)] = C_F \int r^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{r(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{r(r_1) r(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{A-16})$$

si nous appliquons le principe variationnel:

$$d(E - mN)/dr = 0 \quad (\text{A-17})$$

où m joue le rôle de multiplicateur de Lagrange, en tenant compte de la condition de normalisation:

$$\int r dr = N \quad (\text{A-18})$$

alors nous obtenons l'équation dite Euler-Lagrange.

$$m_{TF} = \frac{dE_{TF}[r]}{dr(r)} = \frac{5}{3}C_F r^{2/3}(r) - r(r) \quad (A-19)$$

$$r(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{r(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 \quad (A-20)$$

$r(r)$ est le potentiel électronique au point r dû à la charge du nuage électronique.

L'équation A-19 peut être résolue en tenant compte de la contrainte A-18. La densité électronique résultante sera alors injectée dans l'équation A-17 pour donner l'énergie totale.

Une telle démarche représente la Théorie de Thomas-Fermi pour l'atome.

De nombreuses modifications et améliorations du modèle TF ont paru depuis. Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac (TDF) représente l'hypothèse la plus raisonnable qui fait suite au modèle original.

Ce deuxième modèle maintient l'expression de l'énergie cinétique établie par la théorie Thomas-Fermi, par contre, pour l'expression du potentiel, on ajoute à $J[r]$ l'énergie d'échange calculée pour un gaz d'électrons uniforme.