

N° d'ordre: 02/2008-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE**



MEMOIRE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER***

*En : **CHIMIE***

*Spécialité : **Physico Chimie Théorique et Chimie Informatique***

*Par : **LARABI Rezika***

Sujet :

**Etude Hartree Fock (HF), Post-HF
et Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
de composés ayant un intérêt biologique**

Soutenu le 07/10/2008, devant le Jury composé de :

Mr A. DAHMANI Professeur, U.S.T.H.B..... Président
Mr M. BRAHIMI Professeur, U.S.T.H.B..... Directeur de Thèse
Mr H. MEGHEZZI..... Professeur, U.S.T.H.B..... Examineur
Mr Y.RACHEDI..... Professeur, U.S.T.H.B..... Examineur
Melle D. HAMOUTENEMaître de Conférences, U.S.T.H.B..... Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Physico Chimie Théorique et Chimie Informatique (PCTCI) de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), sous la direction de Monsieur le Professeur Meziane BRAHIMI.

Je tiens à remercier Monsieur Meziane BRAHIMI, qui a dirigé ce travail par son savoir et sa disponibilité permanente durant ces années. Je lui suis reconnaissante pour son aide précieuse, ses conseils avisés et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. DAHMANI, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette Thèse. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie chaleureusement Melle D. HAMOUTENE, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, qui a bien voulu être membre de mon jury de thèse et juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur H. MEGHEZZI, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Y. RACHEDI, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui a accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants de la Post Graduation de Physico Chimie Théorique et Chimie Informatique qui ont contribué à ma formation.

J'adresse mes meilleurs sentiments à mes amies N. MEGOUDA, D. IKHLEF, S. ABTOUCHE, A. AMAR, H. DAOUDDI, N. KHERBOUCHE et S. REZZOUK.

Je remercie aussi tous les membres de notre Laboratoire (PCTCI), en particulier

Y. BELMILOUD, A. KADARI, N. TRIAKI, S. ZAATER , N. TURKI, Y. MOUSSAOUI, M. REKHIS, D. KHEFECHE, A. SAAL, M. HADJ BEN ALI, S. MOUSSI, M. ABDELATIF, A. T. MAOUCHE , S.TERACHET et D. IKHLEF, pour leur amitié et leur soutien moral.

Je remercie la Direction de la Faculté de Chimie, ainsi que les Enseignants, le personnel administratif et technique pour leur bienveillance.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Les méthodes de la chimie quantique	11
A- Introduction	11
B- Généralités	11
C- La méthode de Hartree-Fock (HF)	15
C.1- Approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)	17
C.2- Choix de la base	18
D- Les méthodes tenant compte de la corrélation électronique	22
D.1- Les méthodes de variation	23
D.1.a- L'interaction de configuration	23
D.1.b- La méthode MCSCF	24
D.2- Les méthodes de perturbation Möller-Plesset d'ordre n (MPn)	25
E- Les méthodes de la fonctionnelle de la densité	26
E.1- Principe	27
E.2- L'approximation de la densité locale	29
E.3- L'approximation du gradient généralisé	30
E.4- Les fonctionnelles hybrides	31
F- L'analyse NBO	31
Bibliographie	33
CHAPITRE II : Applications	35
<i>PARTIE A : Etude théorique des molécules isolées</i>	35
I- Introduction	35
II- Résultats et discussions	37
II-1- Etude théorique du N-Méthylène Formamide	37
II-1-1- Géométrie et énergétique	37
II-1-2- Analyse NBO des OM	40
II-2- Etude théorique du N-Hydroxy Méthylène Formamide	48
II-2-1- Géométrie et énergétique	48
II-2-2- Analyse NBO des OM	51

II-3- Etude théorique du N-Méthoxy Méthylène Formamide	60
II-3-1- Géométrie et énergétique	60
II-3-2- Analyse NBO des OM	63
II-4- Etude théorique du N-4-Chlorobenzoyl-4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle	72
II-4-1-Géométrie et énergétique	72
II-4-2- Analyse NBO des OM	76
III- Conclusion	94
Bibliographie	95
<i>PARTIE B : Etude de la tautomérie du N-Hydroxy Méthylène Formamide</i>	96
I- Introduction	96
II- Résultats et discussions.....	99
II-1-Equilibre tautomère en phase gazeuse.....	99
II-1-1 Géométrie et énergétique.....	99
II-2- Equilibre tautomère assisté par une molécule d'eau.....	103
II-2-1 Géométrie et énergétique	103
II-3- Equilibre tautomère assisté par deux molécules d'eau	108
II-3-1 Géométrie et énergétique	108
II- 4- Equilibre tautomère auto assistée	112
II-4-1 Géométrie et énergétique	112
II-5- Dopage du NHMF par un cation métallique	115
II-5-1- Géométrie et énergétique	115
II-5-2- Analyse NBO des OM.....	118
III- Conclusion	131
Bibliographie	132
Conclusion générale et Perspectives	134

Introduction générale

Introduction générale

Les imidates N-acylés ou imino-esters N-acylés, présentent un large domaine d'application dans la préparation de nombreux composés hétérocycliques qui sont à la base de synthèse de produits d'intérêt pharmaceutiques [1-2] et agrochimiques [3] comme :

- les Quinazolines et leurs dérivés qui ont de nombreuses applications dans le domaine médical [4].
- Les Triazoloquinazolines et les Triazopyrimidines qui donnent lieu à un grand nombre d'applications en pharmacologie [5].
- Les 3- amino 1, 2, 4 triazoles qui sont largement utilisés en agrochimie comme herbicide [6] et dans la biosynthèse des chlorophyles [7].
- Les [1, 2-a] benzimidazo-1, 3, 5 triazin-4 ones et leurs dérivés qui sont utilisés, en biologie [8] comme herbicides [9], dans les pesticides des arbres forestiers et comme agents des simulations de croissance [10].

Les réactions faisant intervenir les imidates N-acylés suscitent un intérêt particulier, en raison de leurs bons rendements et de leurs réalisations à température ambiante [11].

Contrairement à leurs homologues N-alkylés, les imidates N-acylés présentent une forte réactivité vis-à-vis des agents nucléophiles [12]. Celle-ci a été toujours attribuée à la conjugaison de la liaison C=N et C=O, ce qui rend le carbone imidique très électrophile et facilite, par conséquent, les réactions d'addition et de condensation [11].

Le N-4-Chlorobenzoyl-4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (**CCIM**) (**Figure 01**) est un imino-ester N-acylé. Harizi et Coll. ont identifié la structure du **CCIM** par diffraction aux rayons X [13]. Selon les résultats de ces travaux, le **CCIM** se présente uniquement sous la forme **E-Z** et cristallise dans le système triclinique avec $Z=2$ (2 molécules par maille). Ces auteurs ont pu mettre en évidence la non planéité du système. 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 liaison 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. [13], la non planéité du système a été attribuée à la

Introduction générale

polarisation de la liaison C=N par acylation de l'azote qui facilite par conséquent les réactions d'additions. 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 qu'il soit nécessaire d'avoir recours 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-thioamido, les N-cyanés et les N-éthoxycarbonylés) ne donne pas ce type d'addition même après chauffage prolongé.

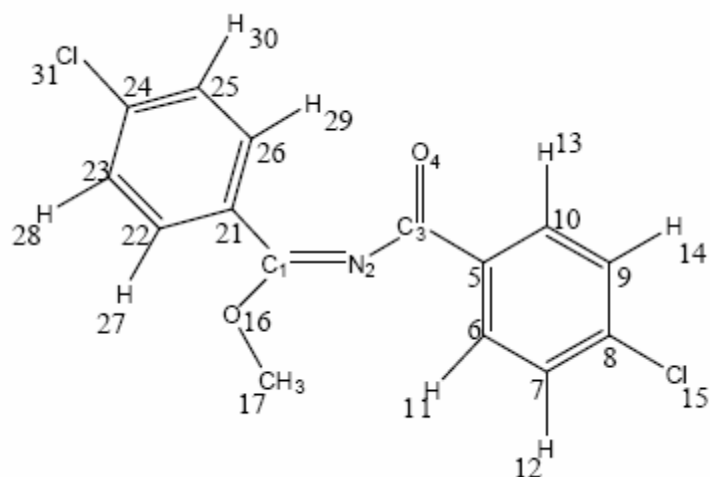


Figure 01 : Le N-4-Chlorobenzoyl-4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (CCIM).

Afin d'apporter plus de précision sur la non délocalisation des électrons π dans les imidates N-acylés, une étude théorique approfondie a été faite par M. Brahimi et coll. [14a, b et c] sur la structure du N-Méthylène Formamide (NMF) qui est le plus petit système qui possède l'alternance C=N=C=O, chaînon constitutif des imidates N-acylés (**Figure 02**).

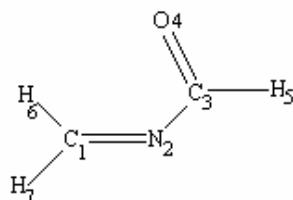


Figure 02 : La structure du N-Méthylène Formamide (NMF).

Les conclusions, auxquelles sont arrivées M. Brahimi et coll. [14a, b et c], se résument dans ce qui suit :

- le NMF est gauche dans sa structure la plus stable.
- les liaisons C=N et C=O dans le NMF ne sont pas conjuguées.
- l'angle $C_1N_2C_3O_4$ dans le CCIM est de 72.92 (PM3), 51.38 (B3LYP/6-31G*) et 41.49 (HF/6-31G*) degrés.

L'analyse NBO du NMF a été faite au niveau DFT/B3LYP en utilisant les bases 3-21G* et 6-31G* [15]. Les résultats trouvés sont en accord avec ceux obtenus par Dmitriy et coll. [16], qui prédisent la non planéité de la forme la plus stable gauche et par conséquent, la non conjugaison des doubles liaisons adjacentes C=N et C=O dans cette structure.

Afin de savoir si la double liaison C=N joue le même rôle de transmetteur d'électron π que la double liaison C=C dans le nitrosoéthylène ($H_2C=CH-N=O$) [17], nous avons examiné l'effet de la substitution d'un hydrogène ($RCH=N-C=O$) par le groupement donneur : R= -OH (N-Hydroxy Méthylène Formamide, **NHMF**) (Figure 03) et R= -OCH₃ (N-Méthoxy Méthylène Formamide, **NMMF**).

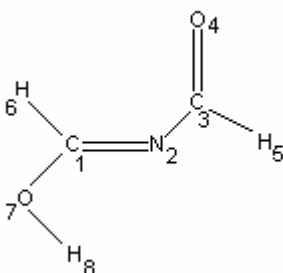


Figure 03 : Le N-Hydroxy Méthylène Formamide (**NHMF**).

Signalons que le **NHMF** est le plus petit imidate N-acylé qui contient les deux formes amide et oximine de l'équilibre tautomère du formamide (Figure 04).

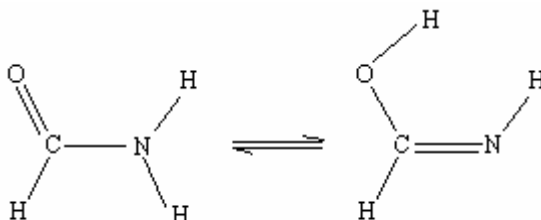


Figure 04: L'équilibre tautomère dans le Formamide.

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 tautomérie du **NHMF** dans le cas non-assisté, assisté par une molécule d'eau, assisté par deux molécules d'eau et auto-assisté (dimère du **NHMF**) [18]. Nous avons aussi examiné l'effet, du dopage du **NHMF** par un cation métallique (Na^+), sur la structure et l'énergétique du complexe formé. Nous avons également analysé au moyen de la théorie **NBO** les modifications induites par le dopage, sur la forme des orbitales moléculaires.

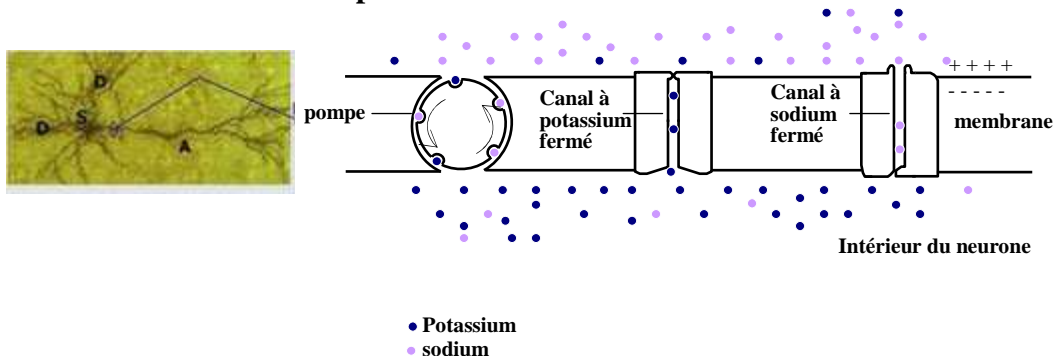
Nous avons choisi le cation Na^+ à cause du rôle important qu'il joue dans les processus biochimiques et biologiques.

Le rôle du cation Na^+ en chimie et en biochimie :

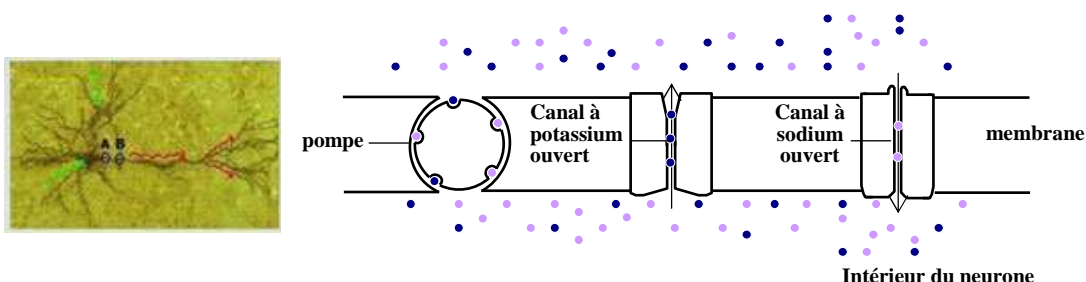
a- Rôle fonctionnel du sodium : canaux à sodium

Le sodium est un élément essentiel pour les êtres vivants. C'est le principal cation inorganique extracellulaire chez les espèces animales. Il joue notamment un rôle prédominant dans la transmission des influx dans les tissus musculaires et nerveux. La transmission de l'influx nerveux se fait grâce à la présence, dans la membrane entourant le neurone, de canaux ioniques. La transmission correspond à la propagation d'un gradient de concentration d'ion ; les canaux ioniques s'activent et laissent entrer, en quelques millièmes de seconde, des ions sodium (des ions potassium sortent peu de temps après par d'autres canaux) : la face interne de la membrane devient alors chargée positivement. L'ouverture de canaux à sodium en une région donnée (que nous appellerons A) stimule la membrane de la région adjacente qui devient à son tour excitable...et ainsi de suite.

Le neurone à l'état de repos



Le neurone à l'état excité



Influx nerveux = onde de dépolarisation de l'axone d'une cellule nerveuse parcourant celui-ci à une vitesse de l'ordre de 30 μ s chez l'homme.

Les canaux ioniques sont des complexes protéiques. Leur fonction est de faciliter ou de catalyser la diffusion d'ions à travers les membranes biologiques. En effet, les membranes sont faiblement diélectriques et hydrophobes, le transport des ions à travers elles comporte donc une très haute barrière énergétique. Ces canaux présentent deux conformations, l'une ouverte qui autorise le passage des ions, et l'autre fermée qui l'interdit. Ils jouent donc le rôle de porte et régulent le transfert des ions à travers la membrane. Par ailleurs ils sont sélectifs vis-à-vis des ions. Il existe donc des canaux à sodium, à potassium, à calcium, à chlorures... Ce modèle de l'influx nerveux dû au transport d'ions à travers une membrane est connu depuis les années 1950 grâce aux travaux de Hodgkin et Keynes, qui reçurent le prix Nobel de médecine en 1963 [19].

b- Rôle structurant du sodium

L'activité biologique d'une protéine ou d'une enzyme est très sensible à sa structure tridimensionnelle, et aux détails de sa conformation autour de sites spécifiques. Cette structuration est souvent gouvernée par des liaisons hydrogène ou des interactions hydrophobes, mais peut aussi l'être par des interactions électrostatiques, principalement de type charge-charge ou charge-dipôle. Les charges sont souvent liées aux chaînes latérales d'acides aminés (chargées positivement comme dans l'arginine ou la lysine, ou négativement comme dans l'aspartate ou le glutamate), mais peuvent aussi être dues à des cations métalliques. Les cations métalliques ont donc fréquemment un rôle structurant dans les macromolécules biologiques.

Des compilations de structure de sites Na^+ dans des protéines [20, 21] montrent que la chélation du sodium est presque toujours assurée par des atomes d'oxygène, le plus souvent sans charge formelle (oxygène des fonctions peptidiques de chaîne principale ou carbonyle de chaîne latérales, ou de molécule d'eau, par opposition aux groupes carboxylates fréquemment rencontrés dans la coordination des ions calcium). La distance moyenne de Na-O est de 2.33Å, les nombres de coordination les plus fréquents sont 5 et 6, même si des valeurs de 4 et 7 sont aussi rencontrées occasionnellement [22].

Dans le cadre de ce travail, tous les calculs ont été réalisés au moyen du programme Gaussian 03W [23]. Toutes les structures géométriques des minima locaux et des états de

transition ont été optimisées au moyen des méthodes de la chimie quantique : ab initio, **Hartree-Fock (HF)**, post-Hartree-Fock (théorie de perturbation du second ordre de **Möller Plesset (MP2)** [24]). Les résultats sont comparés avec ceux obtenus au niveau de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**) en utilisant la fonctionnelle d'échange exacte de **Becke (B3)** [25] combinée avec la fonction du gradient de correction de **Lee-Yang-Parr (LYP)** [26]. Les jeux, de base Gaussiennes utilisées aux différents niveaux, sont : **6-31G*** et **6-311G***. La connaissance de la matrice des dérivées seconde (Hessien) au point stable permet d'évaluer les constantes de forces harmoniques et conduit donc à toutes les fréquences fondamentales de vibration. Il est à noter que dans le cas d'un état de transition, l'existence d'une valeur propre négative (dans le cas d'un mécanisme à une seule coordonnée de réaction) dans le hessien se traduit par une fréquence imaginaire. Les fréquences étant surestimées, elles sont multipliées par un facteur de correction qui est de 0.9 [27].

Nous avons également utilisé la théorie des orbitales naturelles de Weinhold [28] (**Natural Bond Orbital, NBO**)

L'analyse **NBO** transforme les n orbitales atomiques en n Orbitales Atomiques Naturelles « **Natural Atomic Orbitals** » puis combine les **NAO** en **NHO** (**Natural Hybrid Orbitals**) de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, le recouvrement des **NHO** donne les **NBO**. Les orbitales moléculaires ou les **NBOs** forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger. Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possèdent 0,1 ou 2 électrons tandis que les **NBOs**, peuvent posséder un degré d'occupation fractionnel entre 0 et 2 inclus, impliquées dans la stabilisation par effet donneur-accepteur intramoléculaire. Cette nouvelle vision ou représentation schématique des résultats **SCF** combine à la fois les deux théories empiriques de Lewis [29] et de Gillespie (**VSEPR**) [30], qui est à l'origine de la popularité grandissante de l'analyse **NBO**. Elles sont calculées notamment par le logiciel **GAUSSIAN 98** [31].

Dans le chapitre I, de ce mémoire, on décrira brièvement les différentes méthodes de la chimie quantique utilisées, telles que les méthodes ab-initio, **Hartree-Fock (HF)**, **Post-Hartree-Fock** (théorie des perturbations d'ordre n de **Möller Plesset (MP n)**) et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**). Nous présenterons également, toujours dans ce chapitre, un petit aperçu sur la théorie des orbitales naturelles qui sont construites à partir des **OM SCF** et sur les structures de Lewis qui sont basées sur la théorie des répulsions des paires d'électrons de Gillespie (**VSEPR**) obtenues.

Dans le chapitre II, nous appliquerons ces méthodes de la chimie quantique à :

Dans la partie A :

- ✚ L'étude théorique des molécules isolées tels que :
 - Le N-Méthylène Formamide.
 - Le N-Hydroxy Méthylène Formamide.
 - Le N-Méthoxy Méthylène Formamide.
 - Le N -4-Chlorobenzoyl-4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle.

Dans la partie B :

- ✚ L'étude de l'équilibre tautomère du N-Hydroxy Méthylène Formamide dans les cas :
 - Non-assisté.
 - Assisté par une molécule H_2O .
 - Assisté par deux molécules H_2O .
 - Auto-assisté (dimère du **NHMF**).
- ✚ Le dopage du **NHMF** par un cation métallique (Na^+).

Dans la conclusion générale, nous résumerons l'ensemble des résultats obtenus et nous donnerons les perspectives qui en découlent.

Bibliographie

- [1] P. M. Manoury et coll., J. Med. Chem. 29, 19, **1986**.
- [2] H. I. Wishe, G. Rollee-Getz, Ed. Goldsmith, Growth, 43(4), 138, **1979**.
- [3] R. Abderrahim, T. Jouini, H. Zantour et B. Baccar, J. Soc. Alger. Chim 11(2), 185-191, **2001**.
- [4]-R. A. Partyca 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**.
- [5]-R. A. Hardy Jr, J. S. Badder, U. S. 95, 62258, **1981**.
-V. K. Pandey, Biol. Mem. 8, 74, **1983**.
- [6]- Teijin Ltd, Jpn Kokai Tokkyo Koho C. A. 102, 127340r, **1985**.
-Mothes W. U. Exp. App. Acarol. 8, 27, **1990**.
- [7] Ruediger W. Benz, J. Biosci, 34c, 1055, **1979**.
- [8] P. N. Preston, Ed. Wiley New, York 46, **1986**.
- [9] R. W. Ward, E. Carl, J. Agric. Food Chem 34, 1005, **1986**.
- [10] A. Widdig, E. Kuehle, F. Grewe. German Patento, 79, 115589, **1973**.
- [11] A. Harizi, T. Jouini, B. Hajjem, H. Zentour et B. Baccar, J. Soc. Alger. Chim. 10, 121, **2000**.
- [12]- Hajem, A. Harizi et B. Baccar, J. Soc. Chim. Tunisie, 8, 505, **1994**.
- A. Harizi, B. Hajem et Baccar, J. Soc. Chim. Tunisie. 10, 675, **1995**.
- [13] A. Harizi, T. Jouini, B. Hajjem, H. Zentour et B. Baccar, J. Soc. Alger. Chim. 10,121,**2000**.
- [14] -a)- M. Brahimi, Y. Belmiloud and D. Khefache, THEOCHEM. 759,1-10, **2006**.
-b)- Y. Belmiloud, D. Kheffache et M. Brahimi, J.S.A.C., 17(2), 95-103, **2007**.
- c) Y. Belmiloud, Thèse de Magister, USTHB, Alger, **2003**.
- [15] R. Larabi, M. Brahimi, Y. Belmiloud, A. Kadari, International Symposium of Theoretical Chemistry ISTC'06, 12-15/06/06, Alger, **2006**.
- [16] Dmitriy Yu. Afanas'yev, Alexander V. Prosyani, Theochem 730, 45-49, **2005**.
- [17] 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**.
- [18] R. Larabi and M. Brahimi, International Symposium of Theoretical Chemistry ISTC'08, 30/05/08- 01/06/08, Alger, **2008**.

- [19] Hodgkin, A. L.; Huxley, A. F.; A Quantitative Description of Membrane Current and Its Application to Conduction and Excitation in Nerve, *J. Physiol –London*. 117, (4), 500-544, **1952**.
- [20] Harding, M. M., The architecture of metal coordination groups in proteins. *Acta Crystallogr. Sect. D-Biol. Crystallogr.* 60,849-859, **2004**.
- [21] Glusker, J. P. Structural Aspects of Metal Liganding to Functional-Groups in Proteins. *Adv. Protein Chem.* 42, 1-76,**1991**
- [22] C. Kapota, Thèse d'état, Ecole Polytechnique, Alger, **2005**
- [23] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [24] C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46,618, **1934**.
- [25] A.D.Becke,*Phys. Rev. A*38, 3098, **1998**.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*37,785, **1988**.
- [27] S. Arulmozhiraja, P. Kolandaivel, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 429, 165-173, **1998**
- [28] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88, 899, **1988**.
- [29] G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 762, **1916**.
- [30] R. J Gillespie et R. S Nyholm, *Quart. Rev.*, 11, 339, **1957**.
- [31] 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**.

Chapitre I

Les méthodes de la chimie quantique

A- Introduction

Les calculs quantiques deviennent de plus en plus utiles et fiables dans l'étude de la structure et de la réactivité des molécules et des complexes moléculaires. Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement les bases de la chimie quantique et nous présenterons les deux grandes familles de calculs quantiques : la méthode **Hartree-Fock (HF)** et post-Hartree-Fock (théorie des perturbations d'ordre n de **Möller Plesset (MPn)**) [1] d'une part et la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**) [2-3] d'autre part.

B- Généralité

B.1- L'approximation de Born-Oppenheimer

Les méthodes de résolutions approchées de l'équation de Schrödinger [4] indépendante du temps posent que:

$$\hat{H}|\Psi(r, R)\rangle = E|\Psi(r, R)\rangle \quad (1)$$

$\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde qui représente un état stationnaire d'un système à N noyaux et n électrons, E est son énergie totale.

\hat{H} est l'Hamiltonien non- relativiste du système qui s'écrit en unités atomiques (u.a.) :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_{el} + \hat{H}_{el-N} \quad (2)$$

avec

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\Delta_A}{M_A} + \sum_{A \langle B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

$$\hat{H}_{el-N} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (5)$$

R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées des noyaux et des électrons par rapport au centre de masse de la molécule.

A, B, ... désignent les noyaux et i, j, ... désignent les électrons.

- $-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\Delta_A}{M_A}$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.
- $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons.
- $\sum_{A<B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'opérateur des répulsions coulombiennes internucléaires.
- $\sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$ est l'opérateur des répulsions coulombiennes entre les électrons.
- \hat{H}_{el-N} représente les interactions électrons noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger (1) ne peut être exacte que pour les systèmes simples à un électron tels que l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système à plusieurs électrons, sa résolution est impossible puisqu'en plus de l'interaction électronique, il y a des interactions nucléaires. Pour cela, on a recours à telles ou telles approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] trouve son origine dans le fait que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons et qu'il est alors possible de considérer leur mouvement comme étant très lent par rapport à celui des électrons. On peut donc supposer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixe. Cette description suppose que la fonction d'onde électronique peut s'adapter instantanément aux changements de position des noyaux. Elle est solution de l'équation de Schrödinger pour un Hamiltonien électronique et dépend de paramètres (les coordonnées des noyaux) maintenues fixes au cours du calcul.

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (6)$$

L'expression de l'hamiltonien électronique devient dans ce cas:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

avec

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (8)$$

L'énergie totale du système pour une géométrie donnée peut être évaluée comme la somme de l'énergie électronique et d'un terme constant de répulsion nucléaire (puisque les noyaux sont considérés comme fixes, leur énergie cinétique est rigoureusement nulle) :

$$E_{\text{tot}}(R) = E_e(R) + \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (9)$$

B.2- L'approximation du modèle à particules indépendantes

Le problème électronique est également un problème à n électrons. A cause du terme en $\frac{1}{r_{ij}}$, il est impossible de résoudre exactement l'équation aux valeurs propres (6) sauf dans le cas d'un système à un électron, ou ce terme n'existe pas. La recherche de solutions approchées passe par l'utilisation d'une succession d'approximations. La première approximation consiste à se placer dans un cas où les solutions peuvent être connues : celui où les n électrons sont indépendants. L'hamiltonien \hat{H}_e s'écrit alors comme une somme d'hamiltoniens mono électroniques :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (10)$$

La fonction propre Ψ_e est alors le produit des fonctions propres ϕ_i des opérateurs mono électroniques $\hat{h}(i)$

$$\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_n) = \phi_1(X_1)\phi_2(X_2)\dots\phi_n(X_n) \quad (11)$$

Où X_1, X_2, \dots, X_n sont les coordonnées d'espace et de spin des électrons 1, 2, ..., n.

Les fonctions d'ondes mono électroniques sont appelées spin-orbitales ; elles s'écrivent comme produit d'une orbitale d'espace et d'une fonction de spin :

$$\phi_i = \varphi_i(r)\mu_i(\omega) \quad (12)$$

L'orbitale d'espace $\varphi_i(r)$ est une fonction de la position r de l'électron i . Elle décrit la distribution spatiale de l'électron i , car $|\Psi_i(r)|^2 dr$ représente la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume dr .

La fonction d'onde Ψ_e ainsi obtenue est appelée produit de Hartree. Cependant, elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. De plus, ceux-ci sont des fermions (particules de spin demi-entier occupant des états quantiques différents). La fonction d'onde qui décrit ces particules doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_n) = -\Psi_e(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (13)$$

En 1929, Slater [6] a proposé de prendre comme fonction d'onde une combinaison linéaire antisymétrique de produits de Hartree, soit le déterminant :

$$\Psi_e(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_K(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_K(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_K(n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Ce déterminant définit une configuration électronique du système et satisfait le principe de Pauli [7] : la fonction d'onde s'annule lorsque deux électrons occupent la même spin orbitale.

C- La méthode de Hartree-Fock [8,9]

La théorie de **HF** consiste à chercher les spin-orbitales Φ_i orthonormées tel que le déterminant de Slater Ψ_0 , qu'elles engendrent, minimise l'énergie :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \Phi_i} = 0 \quad (15)$$

avec

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (16)$$

La procédure de minimisation de $\langle E \rangle$ conduit à un système d'équations différentielles mono électroniques appelées équations de **HF** :

$$\hat{F}(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (17)$$

Avec $i=1, 2, \dots, n$. Dans ces équations les ε_i sont les énergies des spin orbitales.

\hat{F} est appelé opérateur de Fock . Pour un système à couche fermées, l'opérateur de Fock est défini par :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{a=1}^n \{ 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \} \quad (18)$$

où $\hat{h}(1)$ est un opérateur mono électronique agissant sur l'électron 1 qui contient un terme d'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'attraction des noyaux A ; $\hat{h}(1)$ est donné par :

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (19)$$

Le deuxième terme de l'opérateur de Fock correspond au potentiel moyen ressenti par l'électron 1. \hat{J}_a et \hat{K}_a sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange définis par leur action sur la spin orbitale Φ_b :

$$\hat{J}_a(1)\Phi_b(1) = \left\{ \int \Phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a(2) dr_2 \right\} \Phi_b(1) \quad (20)$$

$$\hat{K}_a(1)\Phi_b(1) = \left\{ \int \Phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_b(2) dr_2 \right\} \Phi_a(1) \quad (21)$$

\hat{J}_a est un opérateur local qui représente le potentiel moyen créé par la spin orbitale Φ_a alors que \hat{K}_a est non local et provient du caractère antisymétrique de la fonction d'onde.

L'opérateur de Fock (équation 18) dépend lui-même de ses fonctions propres. Les équations aux valeurs propres (17) sont donc non linéaire et ne pourront être résolues que par un processus itératif. La technique employée consiste à calculer l'opérateur de Fock à partir d'un jeu initial d'orbitales, puis à résoudre les équations (17). On obtient un nouveau jeu d'orbitales, et on itère ensuite la procédure jusqu'à convergence. Cette méthode de résolution des équations **HF** est appelée méthode **Self Consistent Field (SCF)**. En effet l'approximation **HF** consiste à remplacer le problème à n électrons par n problème mono électroniques dans lesquels chaque électron est placé dans un champ des noyaux et dans le champ moyen créé par les (n-1) électrons. Une fois qu'on a convergence de processus itératif, on obtient un champ moyen qui est dit auto cohérent, et les orbitales obtenues représentent les meilleures orbitales au sens de la méthode des variations [10]. Autrement dit, ce sont celles qui conduisent à la valeur la plus basse de l'énergie. Les orbitales obtenues, après convergence, sont dites canoniques.

L'énergie **HF** est alors calculée comme la valeur moyenne de l'hamiltonien \hat{H} sur le déterminant normé Ψ_0 :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^n I_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (22)$$

Avec

$$I_i = \langle \Phi_i(1) | \hat{h}(i) | \Phi_i(1) \rangle$$

$$J_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(1)\Phi_j(2) \right\rangle$$

$$K_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_j(1)\Phi_i(2) \right\rangle$$

Bien que la fonction d'onde obtenue au niveau **HF** soit une approximation de la fonction d'onde exacte du système étudié, elle donne une bonne description pour des configurations proches de l'équilibre.

Lorsqu'on considère que les deux spin orbitales α et β ont la même partie d'espace, la méthode **HF** est appelée « **Restricted Hartree-Fock** » (**RHF**). Si les spin orbitales α et β ont la partie d'espace différentes, la méthode est dite « **Unrestricted Hartree-Fock** » (**UHF**). Cette variante traite indépendamment les orbitales de spin α et β ; elle est donc plus coûteuse en temps de calcul car elle conduit à la résolution de deux systèmes d'équations de Fock couplés. Si le système étudié est à couches ouvertes (électrons célibataires), la méthode **UHF** est la mieux adaptée. Il faut signaler que contrairement à la méthode **RHF**, la méthode **UHF** a un bon comportement à longue distance.

C.1- Approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Dans la pratique, la résolution des équations (17) est relativement difficile. Aussi utilise-t-on une méthode mise au point par Roothaan [11] qui consiste à supposer que chaque spin-orbitale Φ_i peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques χ_p :

$$\Phi_i = \sum_{P=1}^K C_{Pi} \chi_P \quad (23)$$

La recherche des meilleures Φ_i se ramène alors au calcul des coefficients C_{Pi} . De façon générale, les orbitales atomiques χ_p introduites, sont des fonctions mono électroniques centrées sur les noyaux, elles ne sont pas forcément des fonctions propres de l'hamiltonien atomique.

L'introduction de la relation (23) dans les équations de **HF** conduit aux équations de Roothaan-Hall données sous la forme :

$$\hat{F}C_i = \epsilon_i SC_i \quad (24)$$

Ce qui correspond au système dit séculaire :

$$\sum_{q=1}^K (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (25)$$

où S_{pq} est la matrice de recouvrement :

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) d\tau_1 \quad (26)$$

et F_{pq} est la matrice de l'opérateur de Fock :

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = h_{pq} + \sum_{r,s=1}^N P_{rs} \left[\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq | rs \rangle \right] \quad (27)$$

h_{pq} est le terme mono électronique, $\langle pq | rs \rangle$ représente les intégrales bi électroniques définies par l'expression :

$$\langle pq | rs \rangle = \iint \chi_p^*(1) \chi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (28)$$

et P_{rs} est un élément de la matrice densité donné par la relation :

$$P_{rs} = 2 \sum_K^{\text{occ}} C_{rk} C_{sk} \quad (29)$$

La résolution des équations de **HF-R** s'effectue de façon itérative **SCF** (Self Consistent Field). La matrice des intégrales mono électronique peut être utilisée comme matrice de départ. En utilisant le procédé d'orthogonalisation symétrique de Löwdin [12], l'équation (24) transformée en un problème aux valeurs propres, est alors résolue.

C.2- Choix de la base

La bonne représentation des fonctions mono électroniques, doit être développée sur une base complète (infinie) de χ_p , dans ce cas on aura décrit rigoureusement les OM. On pourra obtenir l'énergie électronique exacte du système, et on aura atteint la limite de **HF**. Dans la pratique on utilise une base limitée d'**OA**. Du fait de la complexité et du grand nombre d'intégrales bi électroniques multi centres de type $\langle pr | qs \rangle$, le choix de la base est l'étape déterminante dont dépend le coût du calcul.

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

- bases constituées d'orbitales atomiques de Slater.
- bases constituées d'orbitales atomique gaussiennes.

• **Les bases d'orbitales de Slater : STO**

Les premiers types d'orbitales utilisées pour les calculs moléculaires ont été les orbitales de Slater « Slater Type Orbital » (STO) [13]. Elles sont déduites à partir des orbitales hydrogénoïdes.

Leur forme générale est :

$$\chi(r, \zeta) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (30)$$

N : coefficient de normalisation :

$$N = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \quad (31)$$

$Y_l^m(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

ζ est l'exposant de Slater obtenu à l'origine par la règle empirique de Slater.

Les bases d'orbitales atomiques de type Slater possèdent un bon comportement à très courte et à très longue distance du noyau, cependant elles présentent l'inconvénient majeur de rendre difficile le calcul des intégrales bi électroniques multicentriques. Pour contourner la difficulté, Boys [14] proposa en 1950 l'utilisation de fonctions gaussiennes.

• **Les bases d'orbitale gaussiennes : GTO**

Les fonctions gaussiennes ont été développées par Boys [14]. L'expression générale d'une orbitale atomique gaussienne est donnée par:

$$\chi(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r^2) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (32)$$

N est le facteur de normalisation :

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n} (n-1)!}{(2n-1)!}} \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n+1}}{\pi}} \quad (33)$$

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

$$\chi = \sum C_i g_i(\alpha_i) \quad (34)$$

On détermine alors l'ensemble des exposants α_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 bi électroniques devient beaucoup plus simple car le produit de deux gaussiennes centrées respectivement sur deux noyaux A et B est une gaussienne centrée en un point C situé entre A et B.

De plus, les intégrales à quatre centres se ramènent à des intégrales bi électroniques. Le calcul de ces intégrales peut se faire analytiquement. Cependant les fonctions gaussiennes ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage des noyaux (effet de Cusp) et à très longues distances où elles convergent trop vite. De ce fait, il faut plusieurs gaussiennes, pour obtenir la même précision qu'avec une seule Slater. L'emploi d'un grand nombre de gaussiennes entraîne une augmentation du nombre d'intégrales à calculer d'où le temps de calcul qui croît très vite.

Afin de minimiser le temps de calcul, une solution judicieuse a été adoptée. Celle-ci consiste à considérer une nouvelle base de fonction 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 donnée par :

$$g_c = \sum_{i=1}^n C_i g_p \quad (35)$$

$\{g_c\}$ est l'ensemble des fonctions contractées

$\{g_p\}$ est l'ensemble des fonctions primitives

Dans la procédure SCF, seules les coefficients des fonctions contractées sont optimisés.

Les différents types de bases sont définis en fonction du nombre de fonctions contractées.

Bases atomiques minimales**1/-base simple zeta [15,16]**

Chaque orbitale de Slater est représentée par n gaussiennes primitives, contractées en une fonction.

$$\text{STO-nG} \quad n = 3, 4, \dots, 6 \quad (36)$$

2/-base Split –valence double zeta

Dans la nomenclature de Pople, elles sont désignées par la notation ;

$$\text{n-xyG} \quad [17] \quad (37)$$

Exemple: 3-21G [18-19] ; 4-31G [20] ; 6-31G [20-21]

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.

3/- base split-Valence triple ZETA :

Elles sont désignées par la notation :

$$\text{n-xyzG} \quad (38)$$

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 :

- des orbitales de Polarisation [22] :

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**).

Soit :

- des orbitales diffuses [23] :

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.

D- Les méthodes tenant compte de la corrélation électronique

La fonction d'onde **HF** a pour principal inconvénient de ne pas tenir compte de la corrélation entre électrons de spin antiparallèles. Cela vient de son caractère antisymétrique qui a pour effet de corrélérer les positions des électrons de spin parallèles et les empêcher d'occuper une même orbitale spatiale (principe d'exclusion de Pauli) alors que les électrons de spins opposés ne sont pas soumis à cette contrainte. Il résulte une erreur de corrélation inhérente à l'approximation **LCAO-MO** qui conduit à une surestimation de l'énergie totale. Par définition, l'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie limite **HF** :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (39)$$

La méthode **HF** est comme un point de départ, car elle fournit un jeu d'orbitales mono électroniques et une fonction d'onde approchée pour le système. Dans ce qui suit, nous allons présenter les principales méthodes de calculs approchés de l'énergie de corrélation qui sont groupées sous le nom de méthodes "**Post-HF**".

Selon la manière dont les équations d'onde sont résolues, deux groupes de méthodes se distinguent, les méthodes qui utilisent le principe variationnel et celles qui utilisent une approche perturbative.

D.1- Les méthodes de variation**D.1.a - L'interaction de configuration**

La fonction d'onde exacte à n électrons peut être exprimée comme une combinaison de tous les déterminants formés à partir d'un espace complet d'orbitale mono-électronique. En utilisant les K spin-orbitales obtenues, par la méthode HF, on peut écrire tous les déterminants possibles en répartissant les n électrons dans ces K orbitales. Si on prend Ψ_0 comme référence, les déterminants obtenus sont dits mono-, di- ou tri-, ... excités selon qu'ils résultent de une, deux ou trois, ... excitations d'électrons d'orbitales occupées dans Ψ_0 vers des orbitales virtuelles. La fonction d'onde exacte, dans la base d'orbitales considérée, s'écrit alors :

$$\phi_{\text{exacte}} = C_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} C_a^r \Psi_a^r + \sum_{a\langle r} \sum_{b\langle s} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \dots \quad (40)$$

Cette fonction d'onde constitue la fonction d'interaction de configuration (**IC**) totale (**full CI**). La notation Ψ_a^r représente un déterminant mono excité dans lequel un électron dans l'orbitale ϕ_a passe dans l'orbitale virtuelle ϕ_r .

La méthode d'**IC** est aussi basée sur le processus de la méthode des variations : l'énergie exacte du système est obtenue par diagonalisation de l'opérateur hamiltonien dans une base infinie. En réalité, la base est nécessairement finie et l'énergie obtenue est appelée «Full energy CI». C'est la meilleure approximation possible de l'énergie exacte dans la base choisie.

A cause de la nature de l'opérateur hamiltonien, la matrice d'**IC** contient beaucoup de termes nuls. En effet, l'hamiltonien ne comprend que des termes mono- et bi-électroniques, donc le terme de couplage entre deux déterminants qui diffèrent par plus de deux spin orbitales est nul. De plus, lorsque Ψ_0 est la fonction **HF**, les couplages entre celle-ci et les mono excités sont nuls (théorème de Brillouin) [24-25]. Malgré cela, la diagonalisation complète de la matrice d'**IC** est très coûteuse en temps et n'est possible que pour des systèmes contenant un petit nombre d'électrons. Dès que celui-ci devient important, il est nécessaire de réduire la dimension de la matrice d'**IC** en effectuant une interaction de configuration tronquée.

La méthode d'**IC** tronquée la plus utilisée est celle dans laquelle on ne garde que les **Simple** et **Double** excitations (**SDCI**). Un tel calcul donne en général une bonne approximation de l'énergie de corrélation pour l'état fondamental. Si on tronque au-delà des

triples excitations le développement d'IC conduit à des calculs lourds pour être effectués de façon standard.

Les calculs, d'IC tronqués, sont variationnels mais présentent l'inconvénient de ne pas être « size-consistent ». Ce défaut est dû à la façon de tronquer la fonction d'IC. Si l'on considère deux systèmes sans interaction, il est évident que l'énergie du système complet doit être égale à la somme des énergies des deux systèmes pris séparément. Par définition, la fonction **SDCI** de chacun des deux systèmes ne fait intervenir que des simples et doubles excitations. Lorsqu'on effectue le calcul sur le système complet, la forme de la fonction de **SDCI** ne permet pas de prendre en compte les doubles excitations simultanées des deux systèmes puisque cela correspondrait à une quadri excitation. Nous présenterons, plus loin, d'autres méthodes qui ne possèdent pas cet inconvénient.

D.1.b- La méthode MCSCF

Une description mono déterminantale ne permet pas de traiter correctement toutes les situations électroniques. Par exemple, la méthode **HF** est incapable de traiter les situations de quasi-dégénérescence entre plusieurs structures électroniques. Il est alors nécessaire d'utiliser une description multi configurationnelle.

Dans la méthode **MCSCF** (**M**ulti **C**onfiguration **S**elf-**C**onsistent **F**ield), la fonction d'onde du système est de la forme :

$$\phi_{\text{MCSCF}} = \sum_I C_I \Psi_I \quad (41)$$

où Ψ_I désigne un déterminant construit à partir de l'ensemble d'orbitales $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$. Cette méthode qui est une généralisation de la méthode **HF**, repose elle aussi sur le principe de la méthode des variations. Elle consiste à déterminer la fonction de la forme (41) qui minimise l'énergie. Celle-ci est optimisée à la fois par rapport aux coefficients C_I et aux fonctions mono électroniques ϕ_i :

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial C_I} = 0 \quad (42)$$

La résolution des équations est plus compliquée que celle des équations de **HF-R**. De plus, pour avoir des résultats de bonnes précisions, il est nécessaire de sélectionner toutes les configurations qui jouent un rôle important dans la structure électronique du système étudié.

D.2- Les méthodes de perturbations Möller-Plesset d'ordre n (MPn)

Ces méthodes reposent sur la théorie des perturbations de type Rayleigh-Schrödinger, connues sous le nom de "Many Body Perturbation Theory". Dans cette théorie, on suppose que l'hamiltonien du système \hat{H} peut être décomposé en deux termes, un hamiltonien d'ordre zéro \hat{H}_0 dont les fonctions propres sont connues et dont les valeurs propres sont proches de celles de \hat{H} et d'une perturbation \hat{V} supposée petite devant \hat{H}_0 :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (43)$$

Les méthodes, de type Möller-Plesset [26], consistent à prendre l'opérateur de Fock comme hamiltonien \hat{H}_0 . Dans ce cas, à cause du théorème de Brillouin, les déterminants mono excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro $|0\rangle$. L'énergie totale d'un système s'écrit comme une somme infinie de contributions perturbatives. La somme de contributions à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie **HF** :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle = E_{\text{HF}} \quad (44)$$

Les corrections à l'énergie sont données par les termes d'ordre supérieurs de telle sorte que l'énergie Möller-Plesset à l'ordre p s'écrit :

$$E_{\text{MP}_p} = E_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^p E_0^{(i)} \quad (45)$$

Si l'on note α les fonctions propres de \hat{H}_0 de valeurs propres $E_\alpha^{(0)}$, la correction d'ordre 2 est :

$$E_0^{(2)} = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{V} | \alpha \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad (46)$$

Seuls les déterminants α bi excités par rapport au déterminant **HF** $|0\rangle$ ont une contribution non nulle. De plus, dans le cadre de la théorie Möller-Plesset, le dénominateur de l'expression (46) apparaît comme une somme d'énergie d'orbitales. En effet, si l'on considère le déterminant $|\alpha\rangle = |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ correspondant à une bi excitation des orbitales a et b, nous avons :

$$E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)} = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s \quad (47)$$

Si l'on arrête le développement des perturbations à l'ordre 2 (**MP2**), on obtient une méthode fiable en chimie quantique, puisque elle donne de la corrélation électronique avec un temps de calcul faible. Les calculs d'ordre supérieurs (**MP3**, **MP4**,...) deviennent de plus en plus coûteux en temps puisque les expressions des corrections deviennent de plus en plus compliquées.

E- Les méthodes de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT** en anglais) a permis d'élaborer des méthodes traitant le problème de la corrélation électronique à moindre coût comparée aux méthodes décrites précédemment. Cette théorie propose de faire jouer un rôle prépondérant à la densité électronique du système. Ainsi, le problème à n électrons pourra être résolu dans l'espace de $\rho(r)$.

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses racines dans le modèle, de Thomas et Fermi [27-29] qui, dès 1927, donne une relation très simple donnant l'énergie totale d'un système atomique ou moléculaire à partir de sa densité électronique. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Complété ensuite par Dirac [30] qui y ajoute l'énergie d'échange. 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. En 1951, Slater [31] a proposé de modéliser le terme

d'échange **HF** par un potentiel en $\rho^{\frac{1}{3}}$. Cette méthode connue sous le nom de méthode X^α a été essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité est en fait née en 1964 à partir des théorèmes de Hohenberg et Kohn [32] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental d'un système et sa densité.

E.1- Principe

La densité électronique d'un système a n électrons a pour expression :

$$\rho(r) = n \int |\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 \dots dr_n \quad (48)$$

Où $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ représente la fonction d'onde du système pour son état fondamental non dégénéré. L'intégration dans (48) porte sur toutes les variables d'espace et de spin sauf celles de l'un des électrons. Si l'on intègre sur tout l'espace, on obtient :

$$\int \rho(r) dr = n \quad (49)$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce de la manière suivante : le potentiel externe $v(r)$ auquel sont soumis les électrons (par le champ créé par les noyaux) est déterminé de manière unique par la densité $\rho(r)$. Il s'ensuit que les propriétés de l'état fondamental du système ne dépendent que de la densité électronique totale et qu'en particulier l'énergie peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (50)$$

Où $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{eN}[\rho]$ celle d'énergie d'interaction électron noyau et $V_{ee}[\rho]$ celle d'énergie d'interaction électronique.

Soit

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr \quad (51)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn permet d'introduire un principe variationnel : l'énergie de l'état fondamental du système est stationnaire sous l'effet d'une petite variation de la densité.

$$\delta E[\rho] - \mu \delta \left[n - \int \rho(r)dr \right] = 0 \quad (52)$$

Où le multiplicateur de Lagrange μ permet d'imposer la conservation du nombre de particules. D'où l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\mu = V(r) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (53)$$

Cette équation est exacte si l'on connaît la forme des fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$. Cependant, les théorèmes démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas l'expression analytique. En pratique, il nous faudra utiliser des fonctionnelles approchées.

En 1965, Kohn et Sham [33] ont proposé d'écrire la fonctionnelle $E[\rho]$ sous une forme qui permet de faire intervenir l'énergie cinétique T_s du système d'électrons sans interaction et de traiter séparément la contribution d'énergie coulombienne du système :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (54)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. L'expression de E_{xc} se déduit de l'équation (51)

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (55)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est alors défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (56)$$

Considérons, comme dans la méthode **HF**, que la fonction d'onde du système soit un déterminant. Dans le cas de n électrons en interaction placés dans n spin orbitales ϕ_i , ces orbitales doivent satisfaire les équations de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{1}{2} \Delta + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (57)$$

Avec $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r)|^2$. Ces équations ressemblent aux équations de **HF**. Elles seront résolues de la même manière auto cohérente. Bien entendu, la fonction d'onde, ainsi obtenue, ne peut être assimilée à la fonction d'onde exacte. Les orbitales ϕ_i sont développées sur une base de fonctions gaussiennes, de fonctions de Slater **STO** ou d'onde plane ; elles sont appelées "orbitales Kohn-Sham" (**KS**). Stowasser et Hofmann [34] ont discuté récemment le

sens physique de ces orbitales. Ces auteurs ont montré que la forme, l'ordre énergétique et les propriétés de symétrie des orbitales **KS** sont très proches de celles des orbitales **HF**. Ils concluent même que par construction, dans le cas d'un "bon " potentiel **KS**, elles devraient avoir plus de sens physique que tout autre orbitale obtenue par n'importe quelle approximation mono électronique. Les orbitales **KS** peuvent donc être utilisées pour rationaliser les phénomènes chimiques.

Toute la difficulté de la **DFT** réside dans le fait que E_{xc} soit inconnue, il faut chercher des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Différents types de fonctionnelles E_{xc} approchés ont été développés. On peut distinguer actuellement 3 générations de fonctionnelle de la densité.

E.2- L'approximation de la densité locale

La première génération est associée à l'approximation de la densité locale (**LDA**). Elle consiste à considérer les n électrons comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$ et à exprimer l'énergie d'échange-corrélation sous forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (58)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron. Dans ce modèle, la densité est supposée localement uniforme.

En pratique, on divise ϵ_{xc} en deux termes, un terme d'échange ϵ_x et un terme de corrélation ϵ_c . L'énergie d'échange est donnée par l'expression de Dirac [30] :

$$\epsilon_x[\rho(r)] = c_x \rho^{\frac{1}{3}} \quad (59)$$

Plusieurs paramétrisations de l'énergie de corrélation ont été proposées depuis le début des années 1970. La plus couramment utilisée aujourd'hui est due à Vosko, Wilk et Nusair [35]. Elle a été obtenue à partir de calculs Monte-carlo quantiques précis effectués sur un gaz uniforme d'électrons.

Du fait que l'approximation de la densité locale tient compte de manière explicite de la dépendance de ϵ_{xc} par rapport à la polarisation de spin, elle est souvent appelée approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation, ou **LSD**).

Malgré que l'approximation de la densité locale ne se justifie que pour les systèmes dans lesquels la densité électronique varie lentement, elle donne des résultats relativement convenables pour les systèmes présentant d'importantes variations de la densité comme les

molécules. Les structures géométriques et les fréquences de vibration sont souvent obtenues avec une précision satisfaisante, en particulier pour les composés organométalliques [36-37]. Cependant, les longueurs de liaison **LDA**, sont systématiquement plus courtes par rapport aux valeurs expérimentales. De plus, les énergies de liaison sont souvent très surestimées. Cela est dû probablement à des compensations d'erreurs.

E.3- L'approximation du gradient généralisé

La deuxième génération est celle de fonctionnelles dépendant de la densité et du gradient de celle-ci. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par particule dépend alors de la densité au point r et du gradient de la densité au même point :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (60)$$

En premier temps, les résultats sont nettement moins bons que ceux de l'approximation locale **LSD**. De ce fait, ce n'est qu'en 1986 que seront proposées les fonctionnelles de bonnes qualités par Becke [38] pour l'échange et par Perdew [39] et Lee, Yang et Parr [40] pour la corrélation. Ces fonctionnelles dépendent du gradient et sont de plus corrigées de façon à respecter au maximum les conditions que doit satisfaire une fonctionnelle :

- Des relations d'échelle : invariance de l'énergie lors d'un changement d'unité de longueur.
- Des conditions de signe, telles que les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- Des comportements asymptotiques : la fonctionnelle énergie doit décroître en $\frac{-1}{2r}$

lorsque $r \rightarrow \infty$, de même la fonctionnelle potentielle doit décroître en $\frac{-1}{r}$

lorsque $r \rightarrow \infty$.

Ces fonctionnelles sont appelées **GGA** "Generalized Gradient Approximation".

L'introduction de fonctionnelles **GGA** améliore en générale les géométries ainsi que les énergies de liaison qui sont en bon accord avec l'expérience. Pour les fréquences de vibration, la déviation moyenne est de 1% en **GGA**. Cependant, les fonctionnelles **GGA** se sont révélées de qualité insuffisante pour traiter correctement le cas des liaisons faibles.

E.4- Les fonctionnelles hybrides

Ce troisième type de fonctionnelles a été proposé par Becke [41] en 1993.

Dans la fonctionnelle énergie, Becke a introduit un terme d'échange "exact" calculé au moyen des orbitales de **KS**. Ce terme d'échange est comparable à l'échange de **HF**. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange **LDA** et un terme d'échange "exact". Leur forme générale est :

$$E_{xc} = aE_x^{\text{exact}} + (1-a)E_x^{\text{LDA}} + bE_x^{\text{GGA}} + cE_c^{\text{LDA}} + cE_c^{\text{GGA}} \quad (61)$$

On dispose de 3 paramètres indépendants qui peuvent être ajustés de façon à produire au mieux un jeu de valeurs connues tels que par exemple des énergies d'atomisation, des énergies totales d'atomes, les énergies des liaisons de molécules de référence, etc. ce sont les fonctionnelles dites B3...

La fonctionnelle hybride la plus couramment utilisée aujourd'hui est la fonctionnelle **B3LYP**. Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = 0.2E_x^{\text{exact}} + 0.8E_x^{\text{LDA}} + 0.72E_x^{\text{Becke}} + 0.19E_c^{\text{VWN}} + 0.81E_c^{\text{LYP}} \quad (62)$$




Où E_{xc}^{Becke} est la fonctionnelle d'échange de Becke [38], E_{xc}^{VWN} la fonctionnelle de corrélation de Vosko et al [35], et E_{xc}^{LYP} la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [40]. D'autres fonctionnelles peuvent être associées à la fonctionnelle de Becke.

Ces fonctionnelles hybrides permettent d'obtenir, à faible coût, des résultats comparables à ceux fournis par des calculs **Post-HF**. De plus, elles peuvent être utilisées pour des systèmes contenant un plus grand nombre d'atomes et donc d'électrons. Leurs performances dans le domaine de la chimie de coordination sont maintenant reconnues [42].

F- L'analyse NBO

L'analyse **NBO** (Natural Bond Orbital) [43] consiste à analyser la fonction d'onde moléculaire multiélectronique en termes d'unités liantes de paires électroniques localisées.

L'objet de la méthode **NBO** est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

-  doublets d'électrons de cœur
-  doublets non liant dans la couche de valence
-  doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides.

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode **NBO**.

La méthode **NBO** mise au point dans les années 80 par Weinhold et son équipe [43], repose sur la construction d'orbitales hybrides atomiques dont la combinaison linéaire forment les orbitales naturelles localisées de liaison ou de paires libres. Le point de départ est la transformation des orbitales atomique du système en un jeu d'Orbitales Atomique Naturelle (**NAO**) orthogonalisées.

Les **NAO** de valence servent à construire les orbitales hybrides (**NHO**) sur chaque atome dont le recouvrement définit les orbitales naturelles de liaisons (**NBO**).

En accord avec la représentation simple des liaisons [44] Chaque **NBO** σ_{AB} peut être écrite en terme de deux hybrides de valence orthonormées (**NHO_s**) h_A et h_B centrées sur les atomes A et B, respectivement, avec les coefficients de polarisation correspondants C_A , C_B .

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (63a)$$

A chaque liaison de valence liante (**NBO occupées**) (équation 63a) correspond une liaison de valence anti-liante (**NBO vacante**) pour compléter l'espace de valence :

$$\sigma_{AB}^* = c_B^* h_A + c_A^* h_B \quad (63b)$$

h_A et h_B sont les Orbitales **NHO**, combinaisons linéaires des orbitales naturelles (**NAO**).

L'énergie de stabilisation ($E^{(2)}$) due aux interactions donneurs-accepteurs entre **NBO** occupées et vacantes obtenue par une théorie de perturbation du second ordre est:

$$E^{(2)} = \Delta E_{i \rightarrow j^*} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i} \quad (64)$$

Où \hat{F} est l'opérateur de Fock et $\epsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i \rangle$, $\epsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*} | \hat{F} | \sigma_{j^*} \rangle$ sont respectivement, les énergies des orbitales liantes (donneurs) et anti-liantes (accepteurs).

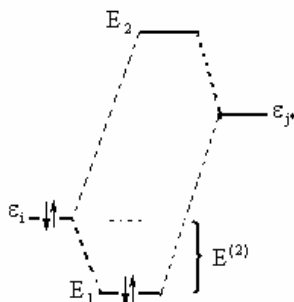


Figure 01 : Représentation schématique de l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ par effet donneur –accepteur intramoléculaire.

Bibliographie

- [1] C. Möller, M.S. Plesset, Phys. Rev., 4, 618, **1934**.
- [2] A.D.Becke, Phys. Rev. A38,3098,**1998**.
- [3] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B37,785, **1988**.
- [4] E. Shrodinger, Ann. Physik, 79, 361, **1926**.
- [5] M. Born et J. R Oppenheimer, Ann. Physik. 84, 457,**1927**.
- [6] J. C. Slater, Phys Rev. 35, 509,**1930** ; ibid, 34, 1293, **1929**.
- [7] W.Pauli, Z. Physik, ,23, 69, **1925**.
- [8] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24,89,**1928**.
- [9] V. Fock, Z. Physik. 61,126, **1930**.
- [10] L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York, **1935**.
- [11] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 , **1951**.
- [12] P. O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365, **1950**.
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. 36,57,**1930**; 42,33, **1930**.
- [14] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. A 200, 542, **1952**.
- [15] W. J. Here, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 5, 2657, **1969**.
- [16] J. R. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 64,5142, **1976**.
- [17] J. A. Pople, Modern Theoretical Chemistry, Vol. 4, Ed. H. F. Schaefer. New York Plenum Press **1977**.
- [18] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102,939,**1980**.
- [19] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, J. Am. Chem. Soc. 104,2797, **1982**.
- [20] R. Ditchfield, W, J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54,724,**1971**.
- [21] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Theor. Chem. Acta. 28, 213,**1973**.
- [22] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Mol. Phys. 27,209,**1974**.
- [23] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel. P. V. R. Schleyer, J. Comput. Chem. 4,294,**1983**.
- [24] M. Belen Ruiz, Istvan Mayer, Chemical Physics Letters 236, 217-228, **1995**.
- [25] V.N. Glushkov, Chemical Physics Letters 273, 122-128, **1997**.
- [26] C. Moller et J. Plesset, Phy. Rev., 46,618, **1934**.
- [27] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23,542, **1927**.

- [28] E. Fermi, Z. Phys. 48,73, **1928**.
- [29] E. Fermi, Rend. Accad. Lincie, 6,602, **1927**.
- [30] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 376, **1930**.
- [31] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, **1951**.
- [32] P.Hohenberg , W.Kohn, Physical review 136, 864, **1964**.
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, **1965**.
- [34] R. Stowasser et R. Hofmann, J. Am. Chem. Soc.,121, 3414,**1999**.
- [35] S. J. Vosko, L, Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, **1980**.
- [36] H. Chermette, L'Act. Chim. (Ec), 7, 10,**1996**.
- [37] H. Chermette, Coord. Chem. Rev.,178-180, 699,**1998**.
- [38] A. D. Becke, Phys. Rev., A38, 3098, **1988**.
- [39] J. P. Perdew, Phys. Rev., B33, 8822, **1986**.
- [40] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B37, 785, **1988**.
- [41] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372, **1993**.
- [42] M. Benard, La lettre de l'IDRIS. 2, 4, **2000**.
- [43] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, Chem. Rev., 88, 899, **1988**.
- [44] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 3, 573, **1935**.

Chapitre II

Applications

PARTIE A

Etude théorique des molécules isolées

I- Introduction

L'analyse NBO du N-Méthylène Formamide (NMF) a été réalisée au niveau **B3LYP/6-311+G**** par Dmitriy et coll. [1]. Ils ont prédit la non planéité (structure gauche) comme structure la plus stable. Celle-ci possède, une énergie de stabilisation par interaction donneur-accepteur intramoléculaire entre l'orbitale π liante de la liaison C_1-N_2 ($\pi_{C_1-N_2}$) et l'orbitale π anti-liante de la liaison C_3-O_4 ($\pi_{C_3-O_4}^*$). Elle est de l'ordre de 9.21 Kcal/mol. Contrairement à cette forme (gauche), les auteurs ont trouvé que les configurations planes (cis et trans) possèdent une énergie plus importante, elle est de l'ordre de 20.05 et 20.98 Kcal/mol, respectivement.

Dans ce travail, nous effectuons une analyse NBO du NMF ($H_2C=N-CH=O$) et du NMF substitué ($HRC=N-CH=O$), au niveau **DFT/B3LYP** avec les bases **3-21G*** et **6-31G***. Les groupements **R** donneurs d'électrons π [**R** = OH (**N-Hydroxy Méthylène Formamide**, **NHMF**) et **R** = OCH_3 (**N-Méthoxy Méthylène Formamide**, **NMMF**)], peuvent avoir un important effet sur la modification des énergies de stabilisation, dues aux interactions entre les NBO liantes et anti-liantes.

Dans le but de faire des comparaisons et d'enrichir la discussion sur le problème de la non planéité, nous avons procédé à une analyse NBO sur le N-4-Chlorobenzoyl 4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (**CCIM**) dont la structure du conformère le plus stable est schématisée par la **figure 01**, pour lequel on dispose des données (expérimentales) cristallographiques.

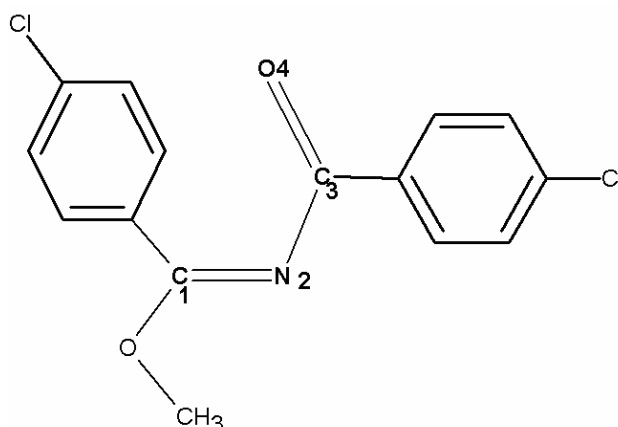


Figure 01 : La structure la plus stable du CCIM de configuration EZ.

Le **CCIM** est un imino-ester N-acylé ayant une grande importance dans la synthèse de nombreux composés hétérocycliques d'intérêt pharmaceutique [2-5] et agrochimique [6-7].

Harizi et Coll. ont identifié la structure du **CCIM** par diffraction aux rayons X [8]. Selon les résultats de ces travaux, le **CCIM** se présente uniquement sous la forme **E-Z** et cristallise dans le système triclinique avec $Z=2$ (2 molécules par maille). Ces auteurs ont pu mettre en évidence la non planéité du système. Les données expérimentales indiquent un angle dièdre de 73.89 degrés entre les plans formés par les atomes $C_1N_2C_3$ et $N_2C_3O_4$. Concernant les autres angles dièdres, aucune autre information n'a été donnée par les auteurs, en particulier les positions respectives des deux groupements phényles par rapport aux deux doubles liaisons $C=N$ et $C=O$. Ces observations confirment les résultats de l'étude théorique réalisé sur le **NMF** [9,11] et conduisent à conclure que les imidates contenant le chaînon $C=N-C=O$ ne présente 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 $C=N-C=O$. Selon Harizi et coll. [8], la non planéité du système a été attribuée à la polarisation de la liaison $C=N$ par acylation de l'azote qui facilite par conséquent les réactions d'additions. En effet, les alcools, les diols, les thiols et les dithiols s'additionnent à température ambiantes aux imidates N-acylés, par simple mise en contact des réactifs et sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours 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-thioamido, les N-cyanés et les N-éthoxycarbonylés) ne donne pas ce type d'addition même après chauffage prolongé.

II- Résultats et discussions

II-1- Etude théorique du N-Méthylène Formamide

II-1-1- Géométrie et énergétique :

L'étude théorique du **NMF** a été faite au niveau **B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***. Les calculs reproduisent une structure gauche plus stable avec les deux liaisons **C=N** et **C=O** qui ne sont pas dans le même plan.

Les profils des énergies potentielles obtenus, pour une rotation de zéro à 180 degrés autour de la liaison **N₂-C₃** dans le **NMF**, sont représentés sur la **figure 02**. Sur ces courbes apparaissent quatre structures différentes notées 1, 2, 3 et 4.

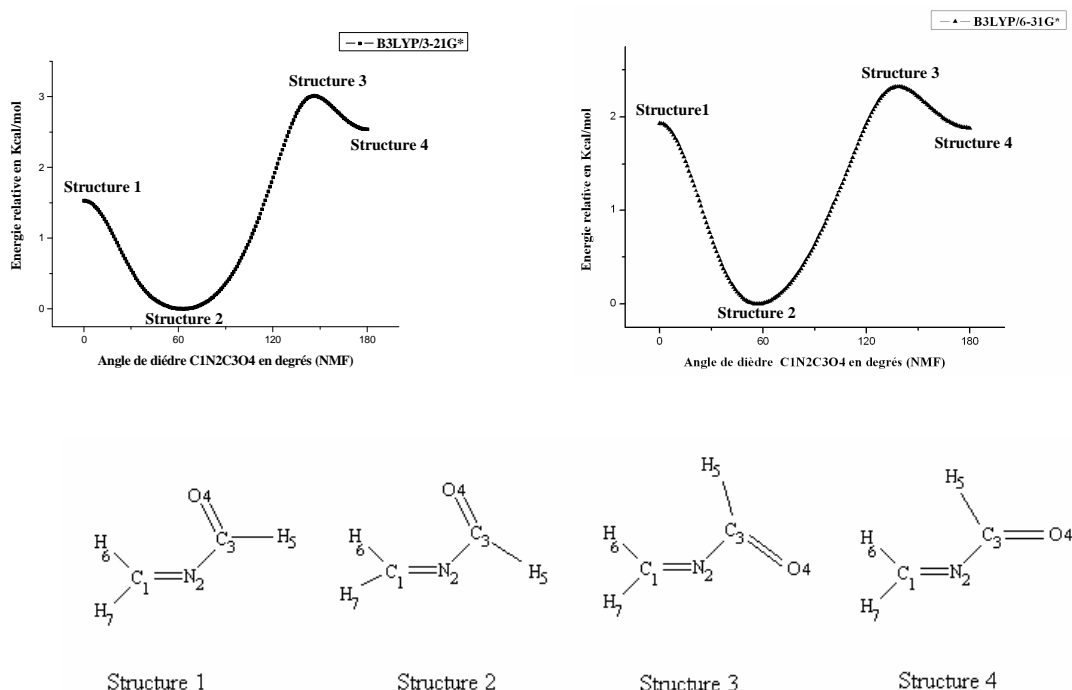


Figure 02 : Profils d'énergies potentielles obtenus, avec les structures correspondantes aux différents extrêmes du **NMF**.

Nous constatons que le **NMF** est gauche dans sa conformation la plus stable (structure 2). Les calculs de fréquences, pour ce conformère, ne donne aucune fréquence imaginaire.

Nous remarquons que la configuration cis (structure 1), malgré sa stabilité thermodynamique par rapport à la configuration trans (structure 4), correspond à un état de transition. Le calcul de fréquence, pour ce conformère, conduit à une fréquence imaginaire. La configuration trans (structure 4), quant à elle, a toutes ses fréquences positives.

Le **tableau 01** rassemble les paramètres géométriques, des structures 1,2 et 4 du **NMF**, obtenus au niveau **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***. Les résultats sont comparables à ceux obtenus théoriquement par Dmitriy et coll [1].

Les résultats obtenus pour la configuration trans (structure 4) montrent que la longueur de la liaison $C_3=O_4$, calculée au niveau **B3LYP/6-31G***, est de l'ordre de 1.202 Å. Elle est courte de 0.01 Å comparés aux valeurs standards (1.212-1.219) Å que l'on trouve dans la famille des formamides [12, 13]. L'extension de la base de **6-31G*** à **3-21G*** entraîne une élévation de la longueur de la liaison de 0.015 Å.

Quant à la liaison $C_1=N_2$, les calculs donnent des valeurs inférieures à celles que l'on trouve dans les imines non conjugués ($H_2C=NH$) (1.29-1.30) Å [14] de 0.016 et 0.01 Å respectivement au niveau **B3LYP/6-31G*** et **B3LYP/3-21G***.

Pour la liaison N_2-C_3 , on trouve des valeurs nettement supérieures à celles qu'on trouve dans la littérature pour les distances standards $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ (1.352-1.368) Å [15].

Pour l'angle de valence $C_1N_2C_3$, on obtient des valeurs de 114.7 (114.0) degrés au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. L'angle de torsion $C_1N_2C_3O_4$ égal à zéro degré, le système est ainsi plan.

Pour la configuration gauche (structure 2), on arrive aux mêmes conclusions que celles obtenues dans le cas de la trans. Les valeurs de la liaison $C_1=N_2$ restent légèrement inférieures aux données expérimentales que l'on rencontre pour $C=N$ dans les imines non conjugués [14]. Par contre, on obtient un élongation de la distance $C_3=O_4$ au niveau **B3LYP/3-21G*** de l'ordre de 0.01 Å par rapport aux valeurs standards [12-13]. Avec la base **6-31G*** on trouve une valeur de cette liaison de l'ordre de 1.210 Å. Au niveau **B3LYP/3-21G*** l'angle de valence $C_1N_2C_3$ calculé (125.1°) est en accord avec la valeur expérimentale rencontrée dans le formamide [12-13]. Quant à l'angle de torsion $C_1N_2C_3O_4$, on trouve des valeurs de 56.9 (60.7) degrés au niveau **B3LYP/6-31G*(3-21G*)**.

Tableau 01: Les paramètres structuraux et la 1^{ère} fréquence de vibration des conformations **Cis**, **Gauche** et **Trans** du NMF, obtenus au niveau DFT/B3LYP, avec les bases **3-21G*** et **6-31G***.

Paramètres	B3LYP/3-21G*			B3LYP/6-31G*		
	Cis	Gauche	Trans	Cis	Gauche	Trans
Distance(Å)						
C ₁ =N ₂	1.284	1.273	1.280	1.277	1.269	1.274
N ₂ -C ₃	1.462	1.409	1.449	1.441	1.405	1.428
C ₃ =O ₄	1.226	1.229	1.217	1.208	1.210	1.202
C ₃ -H ₅	1.094	1.099	1.112	1.102	1.200	1.116
C ₁ -H ₆	1.094	1.094	1.100	1.096	1.096	1.101
C ₁ -H ₇	1.087	1.088	1.086	1.190	1.091	1.090
Angles de valences (degrés)						
C ₁ N ₂ C ₃	115.9	125.1	114.7	115.0	119.8	114.0
N ₂ C ₃ O ₄	125.4	125.1	123.2	126.4	124.9	122.9
N ₂ C ₃ H ₅	110.5	110.7	113.5	111.2	111.9	114.9
N ₂ C ₁ H ₆	123.2	123.7	123.8	123.2	123.3	123.6
N ₂ C ₁ H ₇	119.2	119.7	119.8	118.7	119.2	119.4
Angle dièdre (degré)						
C ₁ N ₂ C ₃ O ₄	0.0	60.7	180.0	0.0	56.9	180.0
1^{ère} Fréquence de vibration (cm⁻¹)	201.5i	73.1	108.3	218.6i	110.7	82.7

II-1-2- Analyse NBO des O.M

➤ La structure Cis-NMF

B3LYP/3-21G*

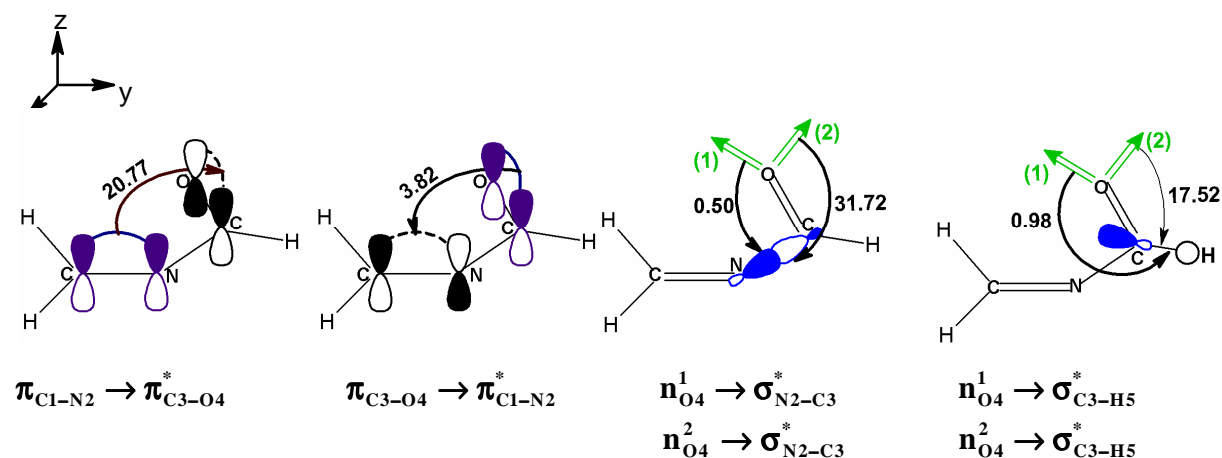


Figure 03: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour le Cis-NMF.
(Les énergies de stabilisation sont données en Kcal/mol).

L'analyse NBO montre que la structure de Lewis de ce conformère est formée de deux liaisons π contenues dans un même plan.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote :

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6486h_{C_1}^\pi + 0.7611h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9993(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 2P_Z$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^\pi$ portée par l'atome d'oxygène:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.6116h_{C_3}^\pi + 0.7912h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9988(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 2P_Z$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène, sont décrits par les combinaisons linéaires respectives:

$$n_{N_2}^\sigma = 0.5862(2S) - 0.2506(2P_x) + 0.7703(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7798(2S) - 0.2876(2P_x) - 0.5560(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0146(2S) - 0.8796(2P_x) + 0.4755(2P_y)$$

B3LYP/6-31G*

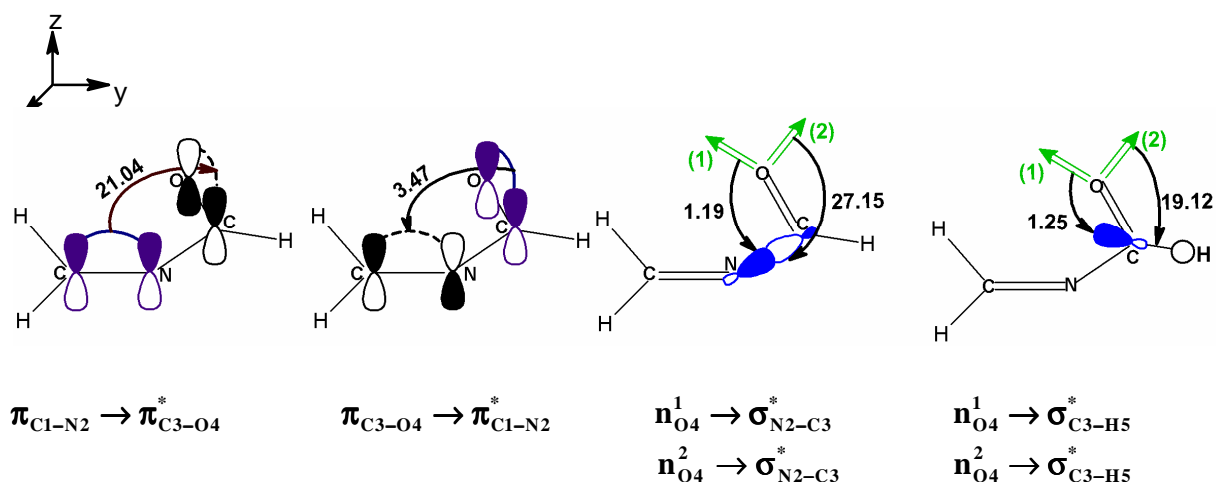


Figure 04: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour le **Cis-NMF**.
(Les énergies de stabilisation sont en Kcal/mol).

La théorie NBO prévoit le même type, de liaisons π , obtenu au niveau **B3LYP/3-21G*** (**page 40**).

La première est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_1}^\pi$ et $h_{N_2}^\pi$:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6323h_{C_1}^\pi + 0.7803h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9989(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9988(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^\pi$ et $h_{O_4}^\pi$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5799h_{C_3}^\pi + 0.8147h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9982(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9985(2P_Z)$$

Pour les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène, on trouve les mêmes formes que précédemment (**page 40**), il n'y a que les coefficients qui diffèrent.

➤ La structure gauche-NMF
B3LYP/3-21G*

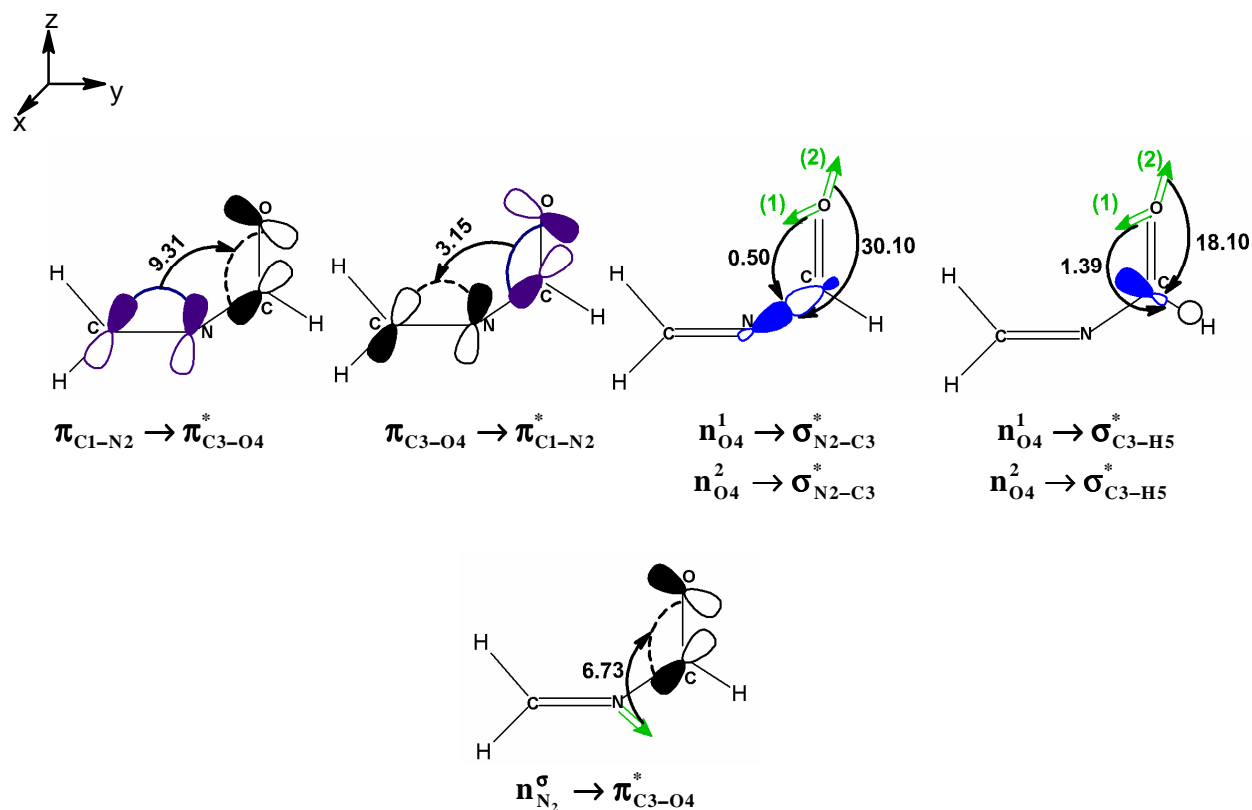


Figure 05: Résultats NBO au niveau **B3LYP/3-21G*** obtenus pour le **Gauche-NMF**.
 (Les énergies de stabilisation sont en Kcal/mol).

L'analyse **NBO** donne, comme le montre la **figure 5** ci-dessus, deux liaisons π non coplanaires.

La première est formée par la combinaison linéaire, de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote :

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6483h_{C_1}^\pi + 0.7614h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.1503(2S) + 0.7114(2P_y) + 0.6807(2P_z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.1813(2S) + 0.4277(2P_y) + 0.8043(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire, de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^\pi$ portée par l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6056h_{C_3}^\pi + 0.7958h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.2842(2S) + 0.4281(2P_x) - 0.8507(2P_z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.2986(2S) + 0.6843(2P_y) - 0.6617(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène, sont donnés, respectivement, par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5209(2S) + 0.6585(2P_y) - 0.5271(2P_z)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7884(2S) + 0.3560(2P_x) - 0.4722(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0389(2S) + 0.7592(2P_x) + 0.4808(2P_y)$$

B3LYP/6-31G*

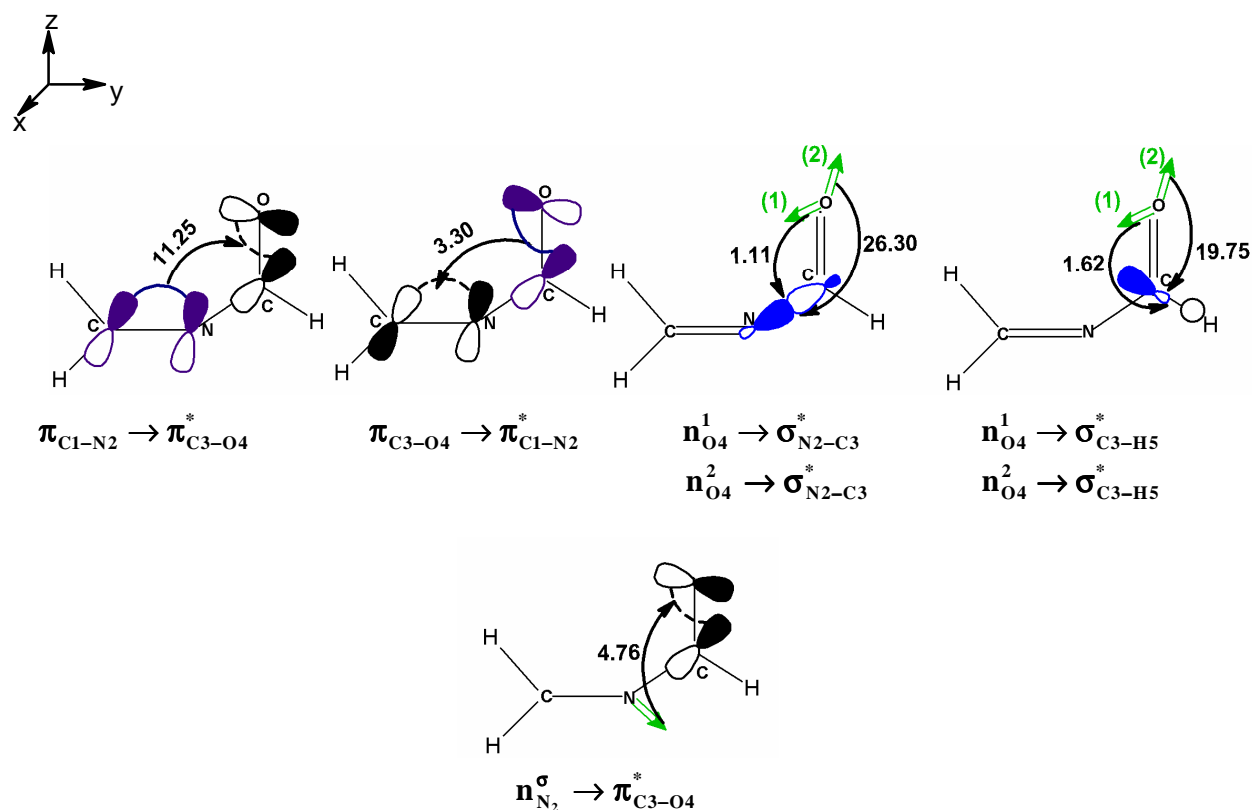


Figure 06: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour le **Gauche-NMF**.
(Les énergies de stabilisation sont en Kcal/mol).

Les résultats **B3LYP/6-31G*** sont qualitativement comparables avec ceux obtenus au niveau **B3LYP/3-21G***(page 42).

La première liaison π est formée par la combinaison linéaire, des hybrides $h_{C_1}^{\pi}$ et $h_{N_2}^{\pi}$:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6334h_{C_1}^{\pi} + 0.7739h_{N_2}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.1445(2S) + 0.6393(2P_y) + 0.7480(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.1601(2S) + 0.3464(2P_y) + 0.8559(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^{\pi}$ et $h_{O_4}^{\pi}$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5820h_{C_3}^{\pi} + 0.8132h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = -0.2377(2S) - 0.4070(2P_x) + 0.8689(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = -0.2614(2S) - 0.6539(2P_y) + 0.7074(2P_z)$$

Les résultats obtenues, pour les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène, présentent exactement les mêmes formes que précédemment (**pages 42, 43**), seuls les poids des orbitales atomiques qui diffèrent.

➤ la structure trans-NMF B3LYP/3-21G*

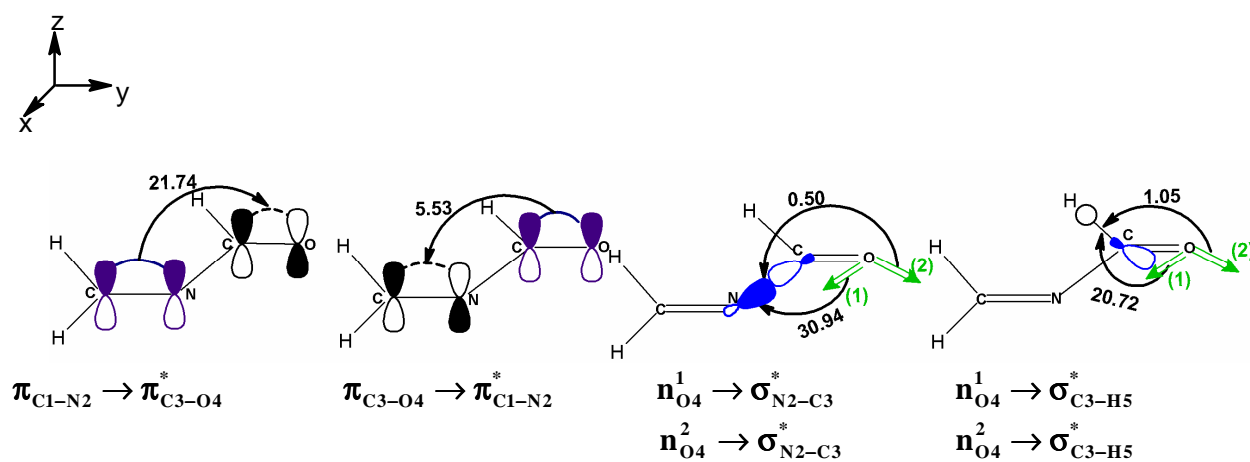


Figure 07: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour le Trans-NMF
(Les énergies de stabilisation sont en Kcal/mol).

La théorie NBO prévoit, pour cette structure, le même type de liaison π que l'on rencontre dans le Cis-NMF (**pages 40, 41**).

La première est formée par la combinaison linéaire suivante :

$$\pi_{C1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6595h_{C_1}^{\pi} + 0.7517h_{N_2}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9992(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 2P_z$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire:

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6228h_{C_3}^{\pi} + 0.7824h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9987(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9999(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5804(2S) + 0.1235(2P_x) - 0.8048(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7744(2S) + 0.5862(2P_x) - 0.2382(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0081(2S) + 0.3673(2P_x) + 0.9300(2P_y)$$

B3LYP/6-31G*

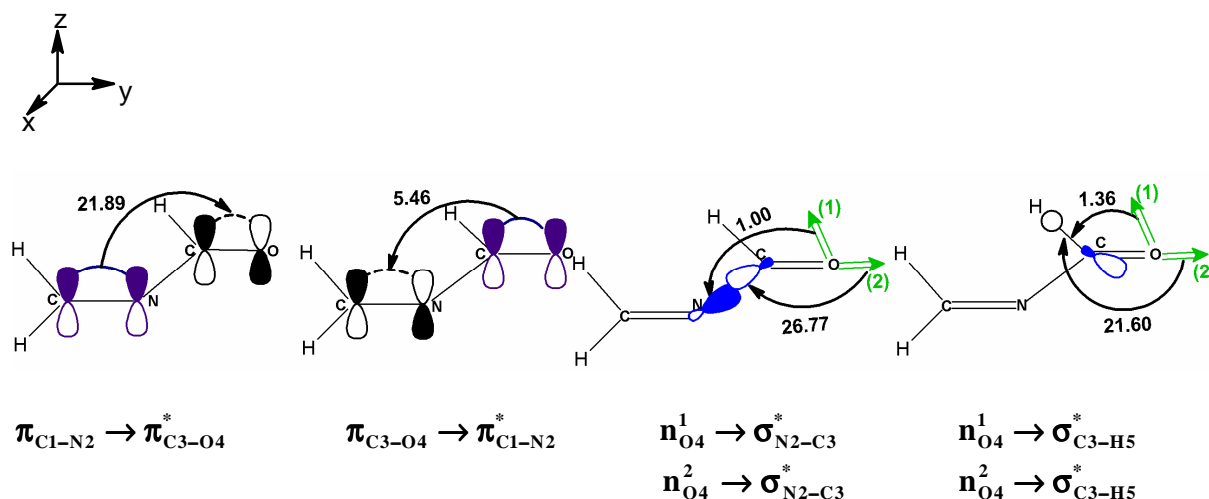


Figure 08: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* obtenus pour le Trans-NMF.
(Les énergies de stabilisation sont en Kcal/mol).

La théorie NBO prévoit, au niveau B3LYP/6-31G*, le même type de liaisons obtenu au niveau B3LYP/3-21G* (page 44).

La première liaison π est formée par la combinaison linéaire, des hybrides $h_{C_1}^\pi$ et $h_{N_2}^\pi$:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6400h_{C_1}^\pi + 0.7683h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9988(2P_z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9986(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire, des hybrides $h_{C_3}^\pi$ et $h_{O_4}^\pi$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5918h_{C_3}^\pi + 0.8061h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9982(2P_z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9984(2P_z)$$

Pour les doublets libres, de l'azote et ceux d'oxygène, on trouve exactement les mêmes formes que précédemment (pages 44, 45), il n'y a que les poids des OA intervenants qui diffèrent.

Tableau 02 : Les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (Kcal/mol) par interactions entre les NBO_S i et j dans les conformations **Cis**, **Gauche** et **Trans** du **NMF**, obtenues au niveau **B3LYP/3-21G*** et **B3LYP/6-31G***.

Interactions NBO(i) → NBO(j)	$E^{(2)}$ (i,j) (kcal/ mol)					
	B3LYP/3-21G*			B3LYP/6-31G*		
	Cis	Gauche	Trans	Cis	Gauche	Trans
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}$	≤0.50	≤0.50	1.68	≤0.50	≤0.50	2.04
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	0.50	0.65	≤0.50	1.02	1.23	≤0.50
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}$	≤0.50	1.78	≤0.50	≤0.50	1.45	≤0.50
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \pi_{C3-O4}$	20.77	9.31	21.74	21.04	11.25	21.89
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	≤0.50	1.74	≤0.50	≤0.50	1.43	≤0.50
$\sigma_{C1-H7} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	4.98	5.40	4.83	5.86	6.08	5.56
$\sigma_{N2-C3} \rightarrow \sigma_{C1-H6}$	≤0.50	≤0.50	0.55	≤0.50	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{N2-C3} \rightarrow \sigma_{C1-H7}$	3.27	2.30	3.15	3.77	3.21	3.74
$\sigma_{C3-O4} \rightarrow \sigma_{C1-N2}$	≤0.50	≤0.50	0.75	≤0.50	≤0.50	1.11
$\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}$	3.82	3.15	5.53	3.47	3.30	5.46
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-H7}$	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-N2}$	2.42	3.09	≤0.50	3.50	3.67	≤0.50
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \pi_{C1-N2}$	≤0.50	0.72	≤0.50	≤0.50	0.53	≤0.50
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	≤0.50	≤0.50	1.32	≤0.50	≤0.50	1.00
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-H6}$	8.97	10.34	9.77	10.32	10.80	10.83
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-H7}$	3.25	4.57	3.48	2.77	3.32	2.90
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-O4}$	8.21	9.83	3.71	8.56	8.51	2.75
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \pi_{C3-O4}$	≤0.50	6.73	≤0.50	≤0.50	4.76	≤0.50
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	1.52	≤0.50	5.21	1.17	≤0.50	6.62
$n_{O4}^{\pi} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	≤0.50	≤0.50	≤0.50	1.19	1.11	1.00
$n_{O4}^{\pi} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	0.98	1.39	1.05	1.25	1.62	1.36
$n_{O4}^{\pi} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	31.72	30.10	30.94	27.15	26.30	26.77
$n_{O4}^{\pi} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	17.52	18.10	20.72	19.12	19.75	21.60

Pour décrire les effets électroniques stabilisants dus aux interactions intramoléculaires dans la molécule, on utilise les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (Kcal/mol), qui sont dues aux interactions donneur-accepteur intramoléculaire entre les NBO_S liantes (donneurs) et les NBO_S anti-liantes (accepteurs) obtenues au niveau **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***. Le **tableau 02** représente les interactions **NBO (i) → NBO (j)**, ainsi que leurs énergies de stabilisation dans les trois formes **cis**, **gauche** et **trans-NMF**.

Les plus importantes énergies de stabilisation par interactions, pour toutes les structures, peuvent être classées dans trois catégories à savoir les interactions des OM π , des OM σ et des doublets libres. On compare toutes ces interactions stabilisantes dans les isomères **cis**, **gauche** et **trans-NMF**.

Nous constatons que l'énergie de stabilisation par interaction entre l'orbitale π liante de la liaison C_1-N_2 et l'orbitale π anti-liante de la liaison C_3-O_4 est plus importante dans le cas des configurations planes (**cis** et **trans-NMF**). Ces valeurs sont de l'ordre de 20.77 (21.04) et

21.74 (21.89) Kcal/mol, respectivement, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Contrairement au **gauche-NMF** où les grandeurs correspondantes sont de l'ordre de 9.31 (11.25) Kcal/mol, toujours au même niveau théorique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Dmitriy et coll. [1].

A l'inverse l'énergie de stabilisation de l'interaction $\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$ est faible dans les trois formes du **NMF**, ce qui signifie que l'effet donneur de la liaison π_{C1-N2} est plus important que l'effet donneur de la liaison π_{C3-O4} .

Dans tous les cas, nous remarquons que les énergies des interactions mettant en jeux les orbitales σ sont plus faibles par rapport à celles mettant en jeux les orbitales π .

L'énergie d'interaction $\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$ est plus grande dans la forme trans, elle est de l'ordre de 1.68(2.04)Kcal/mol au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Par contre l'énergie de stabilisation de l'interaction $\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$ est plus élevée dans les conformations cis et gauche, cela est dû à l'anti-arrangement des orbitales correspondantes (les orbitales correspondantes sont en orientation anti).

Dans toutes les conformations du **NMF**, il y a plusieurs interactions importantes faisant intervenir les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène, qui pour la plupart sont de type $n \rightarrow \sigma^*$. Nous remarquons que la forme gauche est stabilisée par l'interaction entre le doublet électronique de l'atome d'azote N_2 et l'orbitale π anti-liante de la liaison **C₃-O₄** ($n_{N_2}^{\sigma} \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$). L'énergie de stabilisation de cette interaction est de l'ordre de 6.73 (4.76) Kcal/mol, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)** [16].

II-2- Etude théorique du N-Hydroxy Méthylène Formamide

II-2-1- Géométrie et énergétique :

La substitution de l'hydrogène H_7 porté par le carbone imidique, par un groupement donneur $-OH$, dans le **Cis-NMF** qui correspond à un état de transition, conduit à un minimum stable, qui est le **Trans-Cis-NHMF**. Par contre la substitution qui se fait dans la forme **Trans** conduit à la forme **Trans-Trans** qui correspond à un minimum moins stable thermodynamiquement que la forme **Trans-Cis**.

Les profils des énergies potentielles obtenus pour le **NHMF**, au niveau **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***, pour une rotation de zéro à 360 degrés autour de la liaison N_2-C_3 , sont représentés sur la **figure 09**.

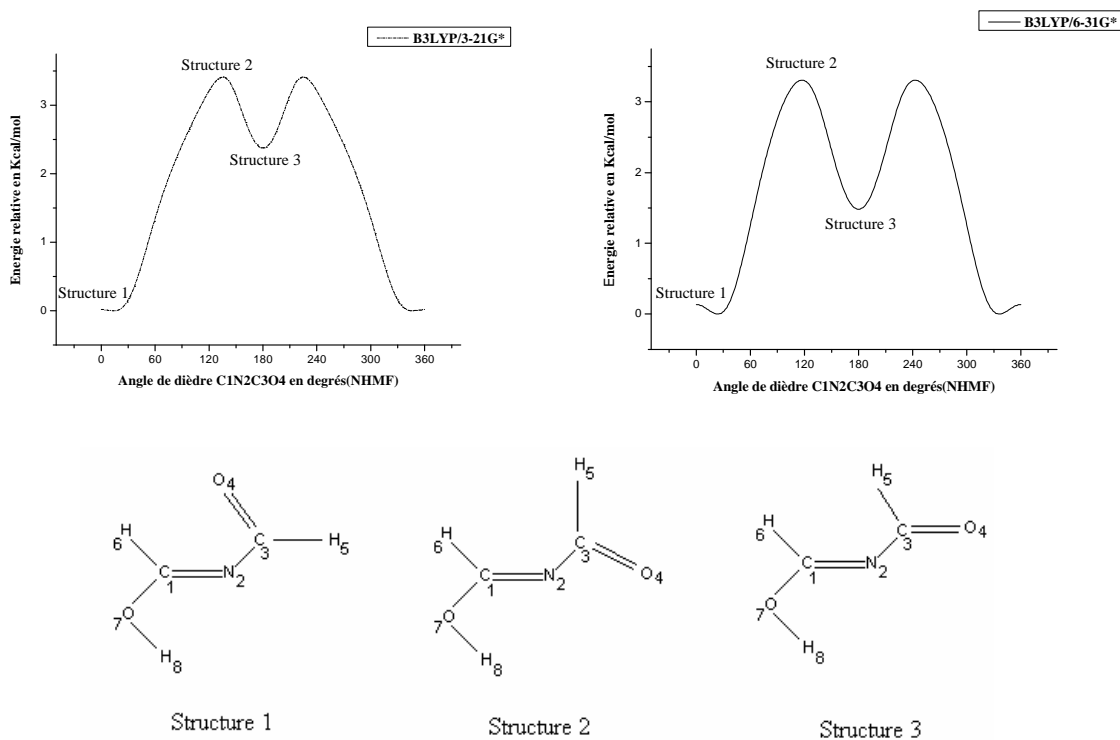


Figure 09 : Profils d'énergies potentielles obtenus, avec les structures correspondantes aux différents extréma du **NHMF**.

Le **tableau 03** rassemble les principaux paramètres géométriques des conformations **Trans-Cis** (structure 1) et **Trans-Trans** (structure 3) du **NHMF**. Nous constatons que dans les deux conformères, les longueurs des liaisons $C_1=N_2$ et $C_3=O_4$, 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 [14] et de $C=O$ dans la famille des formamides [12-13]. Pour

Chapitre II

la liaison N₂-C₃, les résultats obtenus donnent des valeurs nettement supérieures à une liaison de type σ (Nsp²-Csp²) (1.352-1.368) [15]. Dans le **Trans-Cis-NHMF**, On obtient pour l'angle de dièdre C₁N₂C₃O₄ une valeur de 14.2 (24.0) degrés au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**, donc cette forme présente un léger écart à la planéité.

Tableau 03: Les paramètres géométriques et la 1^{ère} fréquence de vibration des configurations **Trans-Cis** (structure 1) et **Trans –Trans** (structure 3) du **NHMF**, obtenus avec la méthode **DFT/B3LYP**, en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***.

Paramètres	B3LYP/3-21G*		B3LYP/6-31G*	
	Trans-Cis	Trans-Trans	Trans-Cis	Trans-Trans
Distance(Å)				
C₁=N₂	1.282	1.278	1.279	1.278
N₂-C₃	1.422	1.420	1.407	1.406
C₃=O₄	1.232	1.221	1.214	1.206
C₁-O₇	1.354	1.354	1.330	1.330
H₈-N₂	2.353	2.362	2.301	2.304
Angles de valences (degrés)				
C₁N₂C₃	117.8	116.9	116.1	115.4
N₂C₃O₄	125.5	123.8	126.2	123.3
N₂C₃H₅	111.0	114.0	111.6	115.3
H₆C₁N₂	126.2	126.8	125.7	126.3
O₇C₁N₂	122.0	122.6	122.1	122.4
H₈O₇C₁	108.3	108.3	107.0	106.9
Angle dièdre (degré)				
C₁N₂C₃O₄	14.2	179.9	24.0	179.9
1^{ère} fréquence de vibration (cm⁻¹)	68.4	123.2	115.7	116.9

II-2-2- Analyse NBO des OM

➤ la structure **Trans-Cis-NHMF**
B3LYP/3-21G*

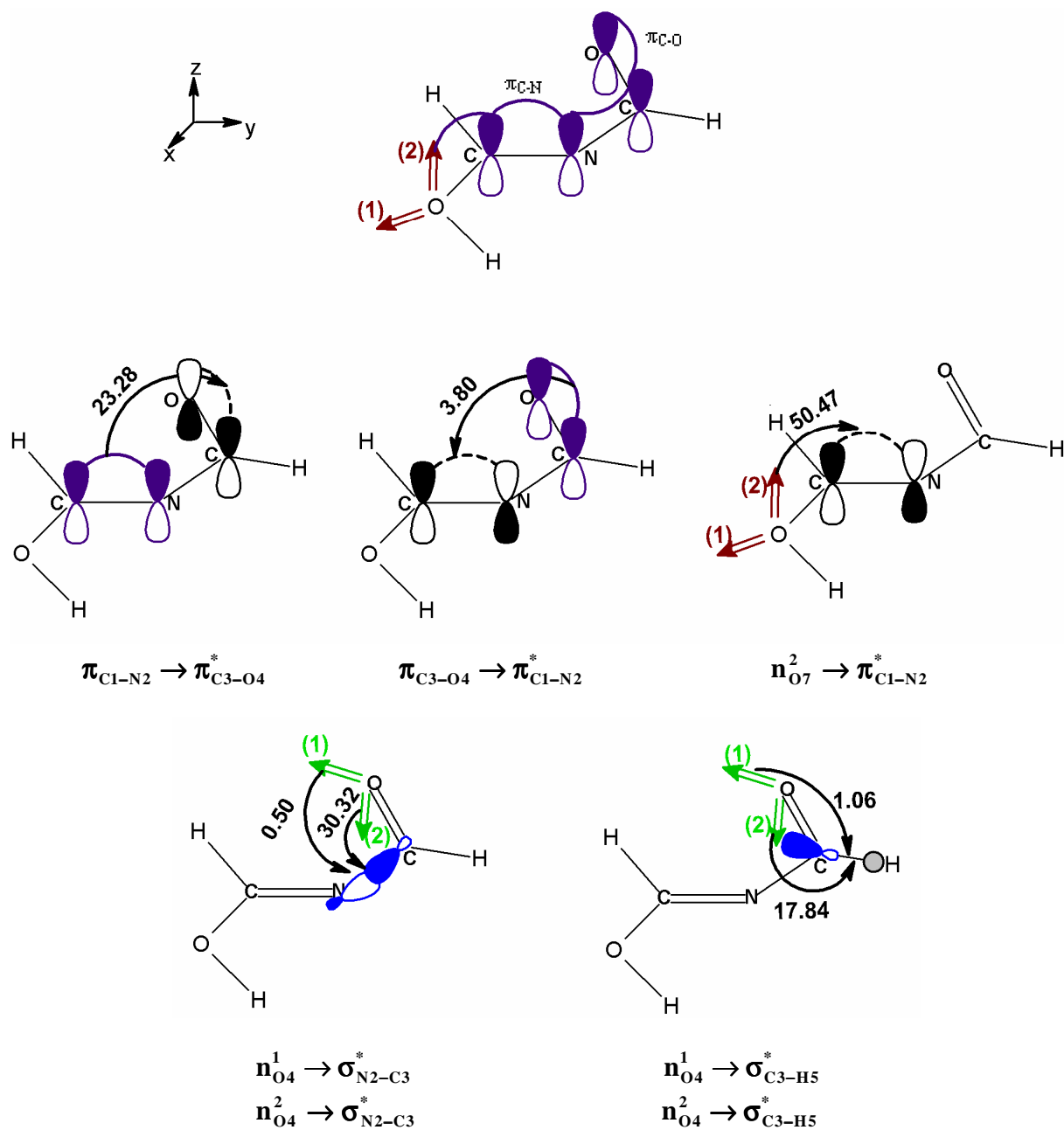


Figure 10: Résultats NBO au niveau **B3LYP/3-21G*** obtenus pour la structure **Trans-Cis-NHMF** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

Pour la structure **Trans-Cis-NHMF**, l'analyse NBO donne, au niveau **B3LYP/3-21G***, une structure de Lewis formée de deux liaisons π , contenues dans un même plan.

Chapitre II

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote :

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6113h_{C_1}^\pi + 0.7914h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9808(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9928(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ sur l'atome de carbone et $h_{O_4}^\pi$ sur l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6068h_{C_3}^\pi + 0.7949h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9909(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9721(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, sont de type sp^2 , ils sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^\sigma = 0.5546(2S) - 0.2462(2P_x) + 0.7871(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7842(2S) + 0.2619(2P_x) - 0.5592(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0158(2S) + 0.8962(2P_x) + 0.4305(2P_y)$$

$$n_{O_7}^1 = 0.6922(2S) - 0.5235(2P_x) - 0.4938(2P_y)$$

$$n_{O_7}^2 = 0.0027(2S) + 0.1745(2P_y) + 0.9829(2P_z)$$

B3LYP/6-31G*

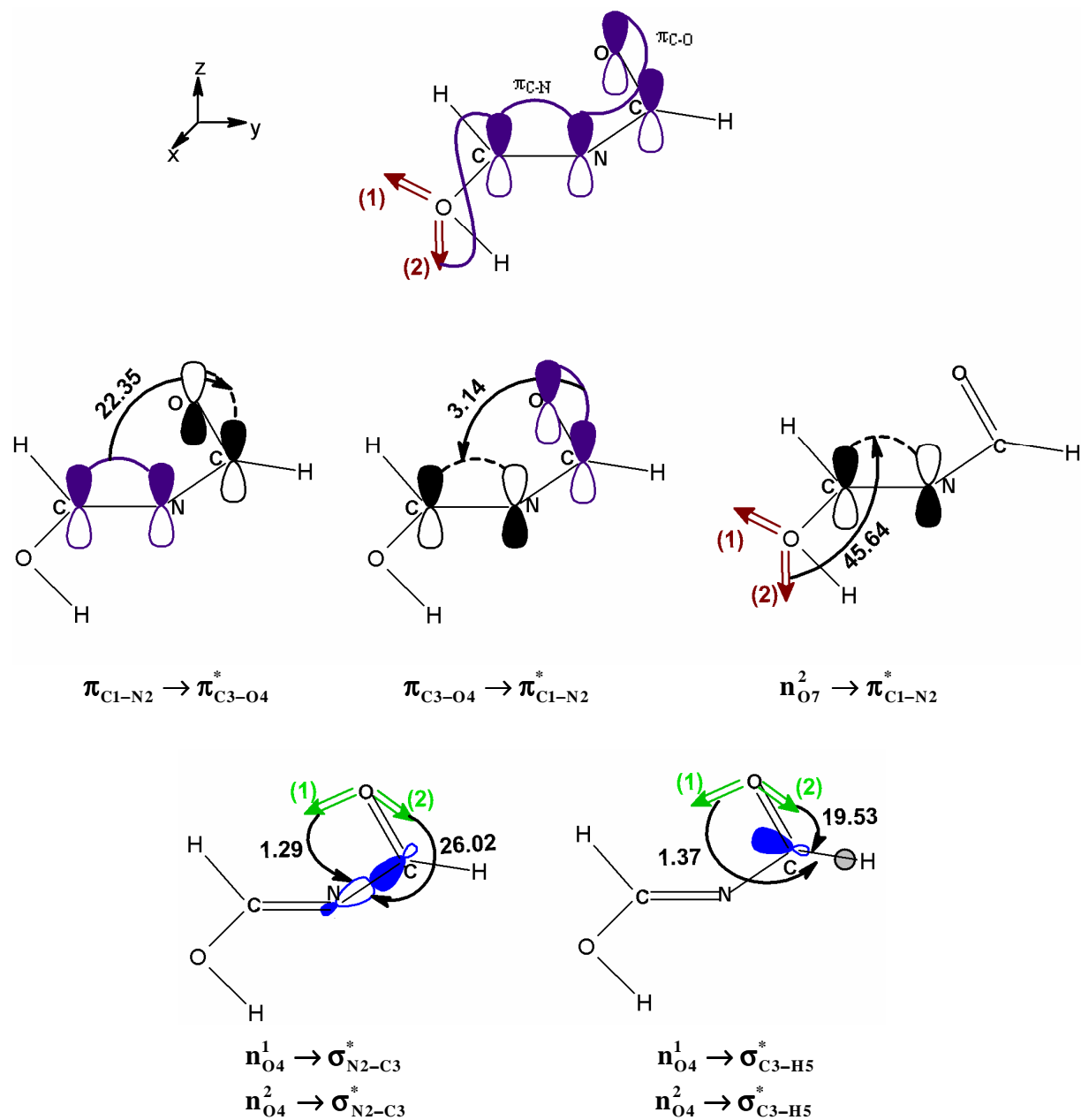


Figure 11: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la structure **Trans-Cis-NHMF** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO prévoit, le même type de liaison π , vue au niveau **B3LYP/3-21G*** (pages 51, 52).

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome de carbone et $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote :

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6365h_{C_1}^\pi + 0.7713h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9521(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9813(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ portée par l'atome de carbone et $h_{O_4}^{\pi}$ portée par l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5749h_{C_3}^{\pi} + 0.8183h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9746(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9234(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5633(2S) - 0.2495(2P_x) + 0.7675(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7673(2S) + 0.2763(2P_x) - 0.5697(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0087(2S) + 0.8906(2P_x) + 0.4110(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'atome d'oxygène O_7 , le premier est hybridé sp^2 , il est donné par :

$$n_{O_7}^1 = 0.6647(2S) - 0.5447(2P_x) - 0.5023(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

*avec le logiciel Gaussian 98W

$$n_{O_7}^2 = -0.9593(2P_z)$$

*avec le logiciel Gaussian 03W

$$n_{O_7}^2 = 0.9829(2P_z)$$

Signalons qu'au niveau Gaussian 03W, il existe une légère erreur pour la partie analyse NBO.

➤ La structure **Trans-Trans-NHMF**
B3LYP/3-21G*

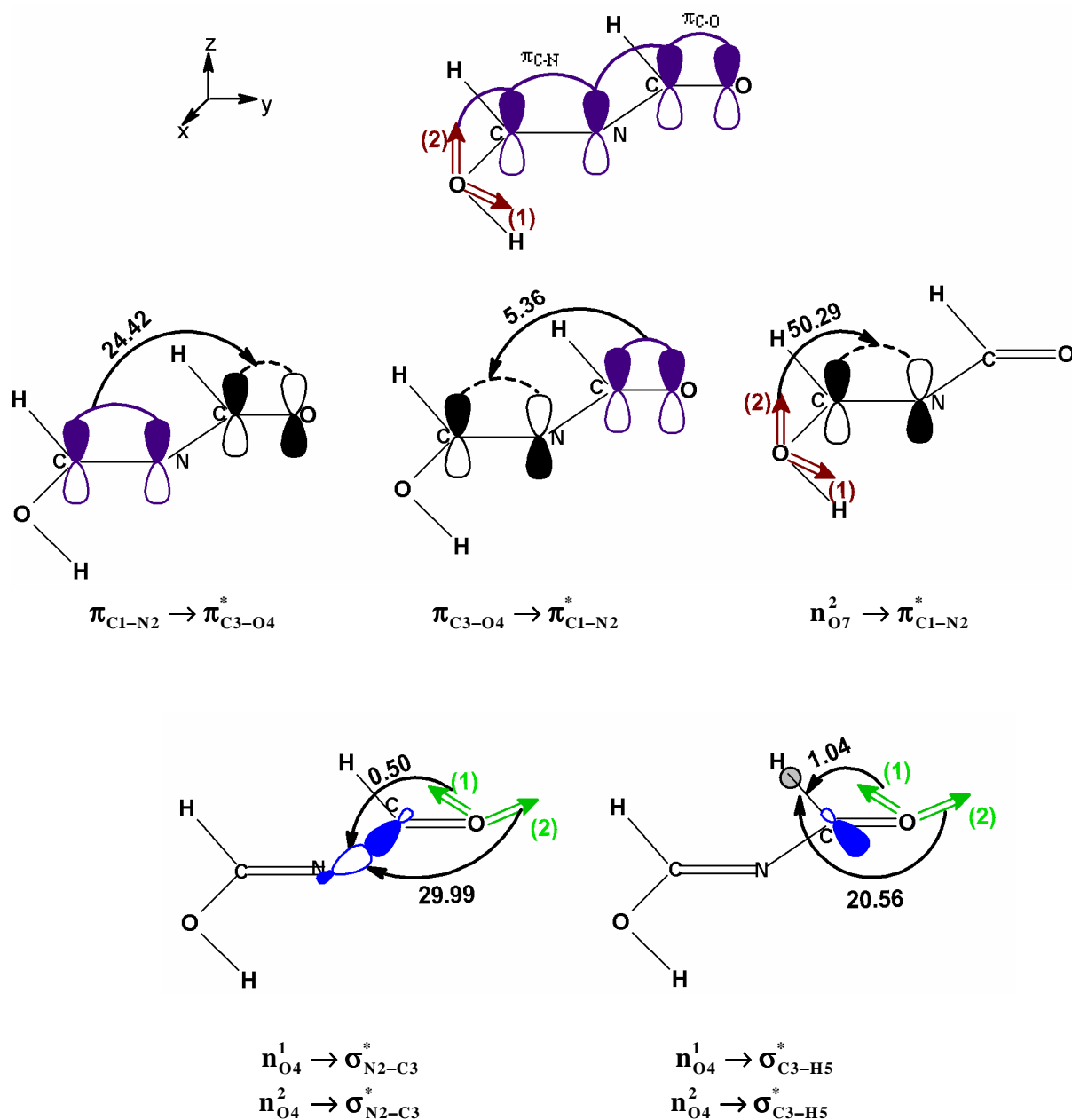


Figure 12: Résultats NBO au niveau **B3LYP/3-21G*** obtenus pour la structure **Trans-Trans-NHMF** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse **NBO** montre que la structure de Lewis de ce conformère est formée de deux liaisons π , qui sont coplanaires.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6243h_{C_1}^\pi + 0.7812h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9992(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 2P_Z$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ sur l'atome de carbone et

$h_{O_4}^{\pi}$ sur l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6188h_{C_3}^{\pi} + 0.7856h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9986(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9999(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5528(2S) - 0.8332(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7778(2S) - 0.5486(2P_x) - 0.3068(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0104(2S) - 0.4767(2P_x) + 0.8790(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'atome d'oxygène O_7 , le premier est hybridé sp^2 , il est donné par :

$$n_{O_7}^1 = 0.6925(2S) + 0.6411(2P_x) + 0.3307(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

$$n_{O_7}^2 = 2P_z$$

B3LYP/6-31G*

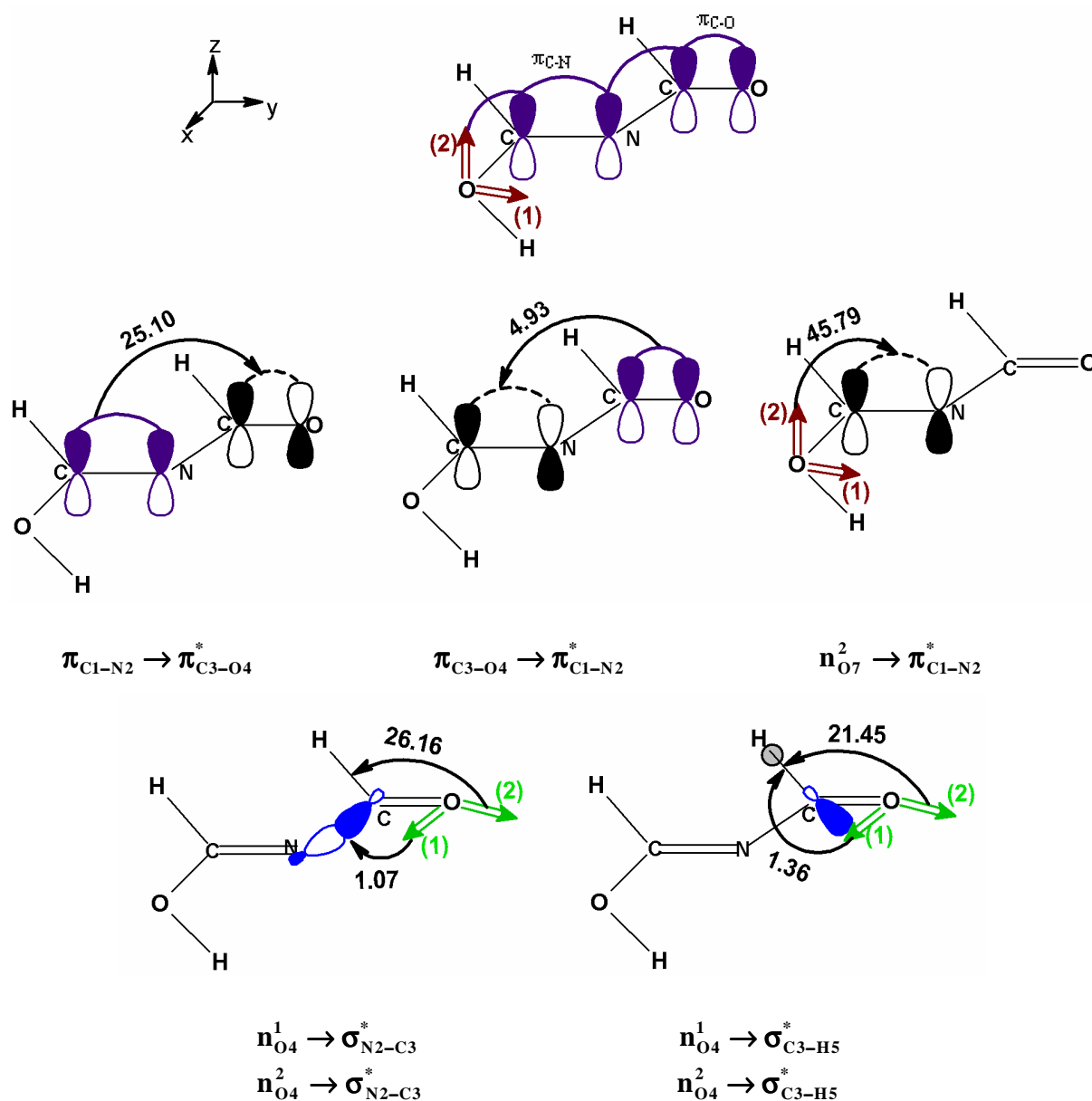


Figure 13: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la structure **Trans-Trans-NHMF** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

Les résultats **B3LYP/6-31G***, sont comparables avec ceux obtenus au niveau **B3LYP/3-21G***(pages 55, 56).

La première liaison π est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_1}^\pi$ et $h_{N_2}^\pi$:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6009h_{C_1}^\pi + 0.7994h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9985(2P_z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9987(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^\pi$ et $h_{O_4}^\pi$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5862h_{C_3}^\pi + 0.8101h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9982(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9985(2P_Z)$$

Pour les doublets libres, de l'azote et ceux des deux oxygènes, on trouve exactement les mêmes formes que précédemment (**pages 55, 56**), il n'y a que les coefficients qui diffèrent.

Le **tableau 04** rassemble les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (Kcal/mol) des différentes interactions entre les NBO_s i et j, dans les conformations **Trans-Cis** et **Trans-Trans-NHMF**, au niveau **DFT/B3LYP**, en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***.

D'après ces résultats, nous constatons que l'énergie de stabilisation par interaction entre l'orbitale liante π_{C1-N2} et l'orbitale anti-liante π_{C3-O4}^* est légèrement importante dans la forme **Trans-Trans** du **NHMF**, elle est de l'ordre de 24.42 (25.10) Kcal/mol, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Au même niveau théorique, nous remarquons que cette interaction diminue d'environ 1.14 (1.75) Kcal/mol, dans la conformation **Trans-Cis**. L'énergie de stabilisation de l'interaction $\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$ est plus faible dans les deux formes du **NHMF**, ce qui signifie que l'effet donneur de la liaison π_{C1-N2} est plus important que l'effet donneur de la liaison. π_{C3-O4} .

Nous remarquons aussi qu'il y a une délocalisation entre le doublet électronique de l'azote n_{N2}^σ avec l'orbitale anti-liante σ_{C3-O4}^* . L'énergie de cette délocalisation est plus grande dans la forme **Trans-Cis**. Elle est de l'ordre de 8.74 (8.83) kcal/mol, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Par contre dans le cas de la forme **Trans-Trans**, cette interaction est faible, elle présente un écart de 4.63 (5.95) kcal/mol, au même niveau théorique.

Les résultats indiquent que un doublet de l'oxygène en position 7, dans les deux formes **Trans-Cis** et **Trans-Trans** du **NHMF**, interagit avec l'orbitale anti-liante π_{C1-N2}^* . L'énergie de stabilisation de cette interaction est de l'ordre de 50.47 (45.64) et 50.29 (45.79) kcal/mol, respectivement, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**.

Tableau 04: Les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (Kcal/mol) par interactions entre les NBOs i et j dans les conformations **Trans-Cis** et **Trans-Trans** du NHMF, obtenues au niveau **B3LYP/3-21G*** et **B3LYP/6-31G***.

Interactions NBO(i) → NBO(j)	$E^{(2)}$ (i,j) (kcal/mol)			
	B3LYP/3-21G*		B3LYP/6-31G*	
	TRANS-CIS	TRANS-TRANS	TRANS-CIS	TRANS-TRANS
$\sigma_{C1-N2}^* \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$	≤0.50	1.60	≤0.50	2.15
$\sigma_{C1-N2}^* \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	0.57	≤0.50	1.20	≤0.50
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$	23.28	24.42	23.35	25.10
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{C1-O7} \rightarrow \sigma_{N2-C2}^*$	2.20	2.31	2.35	2.46
$\sigma_{N2-C2} \rightarrow \sigma_{C1-O7}^*$	5.33	5.19	6.06	6.10
$\sigma_{C3-O4} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	≤0.50	0.98	≤0.50	1.28
$\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$	3.80	5.36	3.14	4.93
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-O7}^*$	≤0.50	0.67	≤0.50	0.85
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	3.19	≤0.50	4.03	≤0.50
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{N2-C2}^*$	≤0.50	0.74	≤0.50	0.61
$\sigma_{O7-H8} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	2.24	2.18	1.17	1.13
$\sigma_{O7-H8} \rightarrow \sigma_{C1-H6}^*$	2.94	3.01	3.80	3.95
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C1-H6}^*$	10.48	11.35	12.04	12.76
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C1-O7}^*$	9.26	9.72	6.28	6.48
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$	8.74	4.11	8.83	2.88
$n_{N2}^* \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$	≤0.50	≤0.50	0.73	≤0.50
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	1.68	5.62	1.03	6.87
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{N2-C2}^*$	≤0.50	≤0.50	1.29	1.07
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	1.06	1.04	1.37	1.36
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{N2-C2}^*$	30.32	29.99	26.02	26.16
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	17.84	20.56	19.53	21.45
$n_{O7}^* \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	4.40	4.60	5.70	5.89
$n_{O7}^* \rightarrow \sigma_{C1-H6}^*$	1.08	1.09	0.90	0.91
$n_{O7}^* \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$	50.47	50.29	45.64	45.79

II-3- Etude théorique du N-Méthoxy Méthylène Formamide

II-3-1- Géométrie et énergétique :

La substitution de l'hydrogène H_7 porté par le carbone imidique, par un groupement donneur $-OCH_3$ dans la forme **Cis-NMF**, qui correspond à un état de transition, conduit à un minimum stable, le **Trans-Cis-NMMF**. Par contre la substitution qui se fait dans la **Trans-NMF** conduit à la forme **Trans-Trans** du **NMMF** qui correspond à un minimum moins stable thermodynamiquement que la forme **Trans-Cis**.

Les profils des énergies potentielles obtenus, pour une rotation de zéro à 360 degrés, autour de la liaison N_2-C_3 dans le **NMMF**, sont représentés sur la **figure 14**.

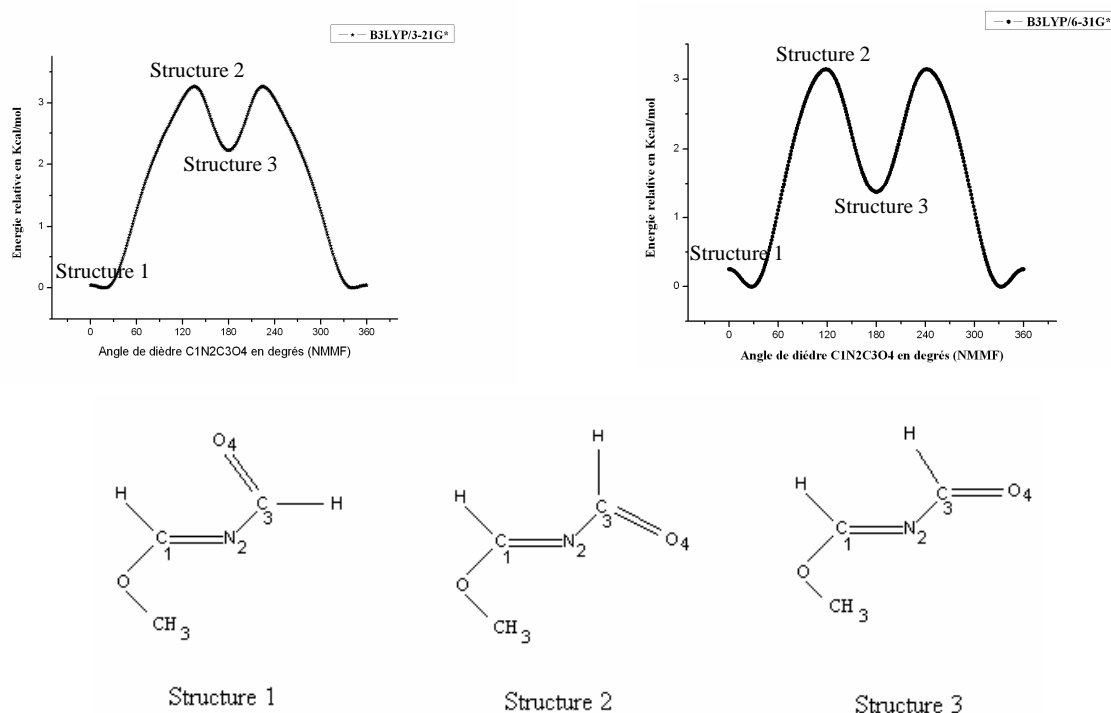


Figure 14 : Les profils des énergies potentielles obtenus, avec les structures correspondantes aux différents extréma du **NMMF**.

Le **tableau 05** rassemble les principaux paramètres géométriques des structures **Trans-Cis** (structure 1) et **Trans-Trans** (structure 3) du **NMMF**. Les calculs donnent pour ces deux conformères des distances $C_1=N_2$ et $C_3=O_4$ qui se rapprochent des valeurs standard des liaisons doubles localisées [12-14]. On remarque que les longueurs de la liaison N_2-C_3 restent toujours supérieures à celles de la liaison σ (Nsp^2-Csp^2) standard (1.352-1.368) Å [15]. Pour

Chapitre II

la liaison C₁-O₇, les résultats donnent des valeurs nettement inférieures à celles qu'on trouve dans la littérature [15]. Elles restent toujours dans l'intervalle des liaisons simples.

Le conformère **Trans-Cis** s'écarte de la planéité, son angle de torsion C₁N₂C₃O₄ est de l'ordre de 18.0 (27.5) degrés au niveau **B3LYP/3-21(6-31G*)**. Ces écarts à la planéité empêcheront, par conséquent, la délocalisation du système π .

Tableau 05: Les paramètres structuraux et la 1^{ère} fréquence de vibration des configurations **Trans-Cis** (structure 1) et **Trans-Trans** (structure 3) du **NMMF**, obtenus au niveau **B3LYP/3-21G*** et **B3LYP/6-31G***.

Paramètres	B3LYP/3-21G*		B3LYP/6-31G*	
	Trans-Cis	Trans-Trans	Trans-Cis	Trans-Trans
Distance(Å)				
C ₁ =N ₂	1.285	1.282	1.281	1.281
N ₂ -C ₃	1.419	1.418	1.403	1.404
C ₃ =O ₄	1.233	1.222	1.215	1.207
C ₁ -O ₇	1.348	1.348	1.324	1.323
C ₈ -N ₂	2.713	2.715	1.441	2.696
Angles de valences (degrés)				
C ₁ N ₂ C ₃	117.7	116.4	115.9	114.8
N ₂ C ₃ O ₄	125.6	123.9	126.3	123.5
N ₂ C ₃ H ₅	111.1	114.0	111.7	115.4
H ₆ C ₁ N ₂	125.5	126.1	124.9	125.5
O ₇ C ₁ N ₂	122.9	123.4	123.6	123.9
C ₈ O ₇ C ₁	116.0	115.8	116.8	116.6
Angle de dièdre (degré)				
C ₁ N ₂ C ₃ O ₄	18.0	179.8	27.5	179.9
1^{ère} fréquence de vibration (cm⁻¹)	50.0	97.8	76.2	104.3

II-3-2- Analyse NBO des OM

➤ la structure Trans-Cis-NMMF

B3LYP/3-21G*

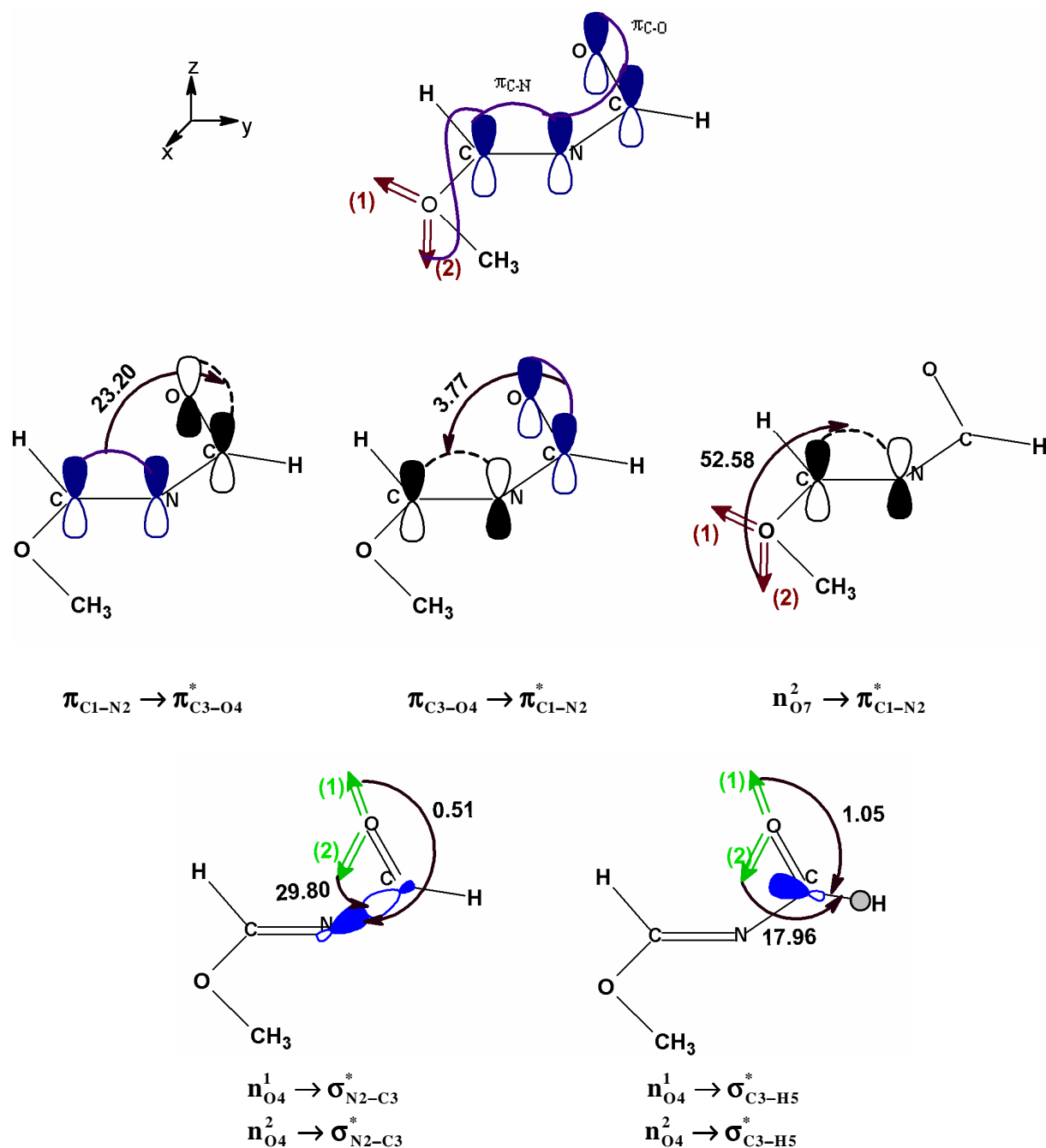


Figure 15: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour la structure Trans-Cis-NMMF (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π contenues dans un même plan.

Chapitre II

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6119h_{C_1}^\pi + 0.7909h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9804(2P_z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9975(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ sur l'atome du carbone et $h_{O_4}^\pi$ sur l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6061h_{C_3}^\pi + 0.7954h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9904(2P_z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9204(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, sont de type sp^2 , ils sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^\sigma = 0.5537(2S) - 0.3869(2P_x) + 0.7359(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7847(2S) + 0.3567(2P_x) + 0.1454(2P_z)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0146(2S) + 0.8067(2P_x) + 0.5717(2P_y)$$

$$n_{O_7}^1 = 0.6559(2S) - 0.3724(2P_x) - 0.6551(2P_y)$$

$$n_{O_7}^2 = 0.0022(2S) + 0.1045(2P_y) - 0.9927(2P_z)$$

B3LYP/6-31G*

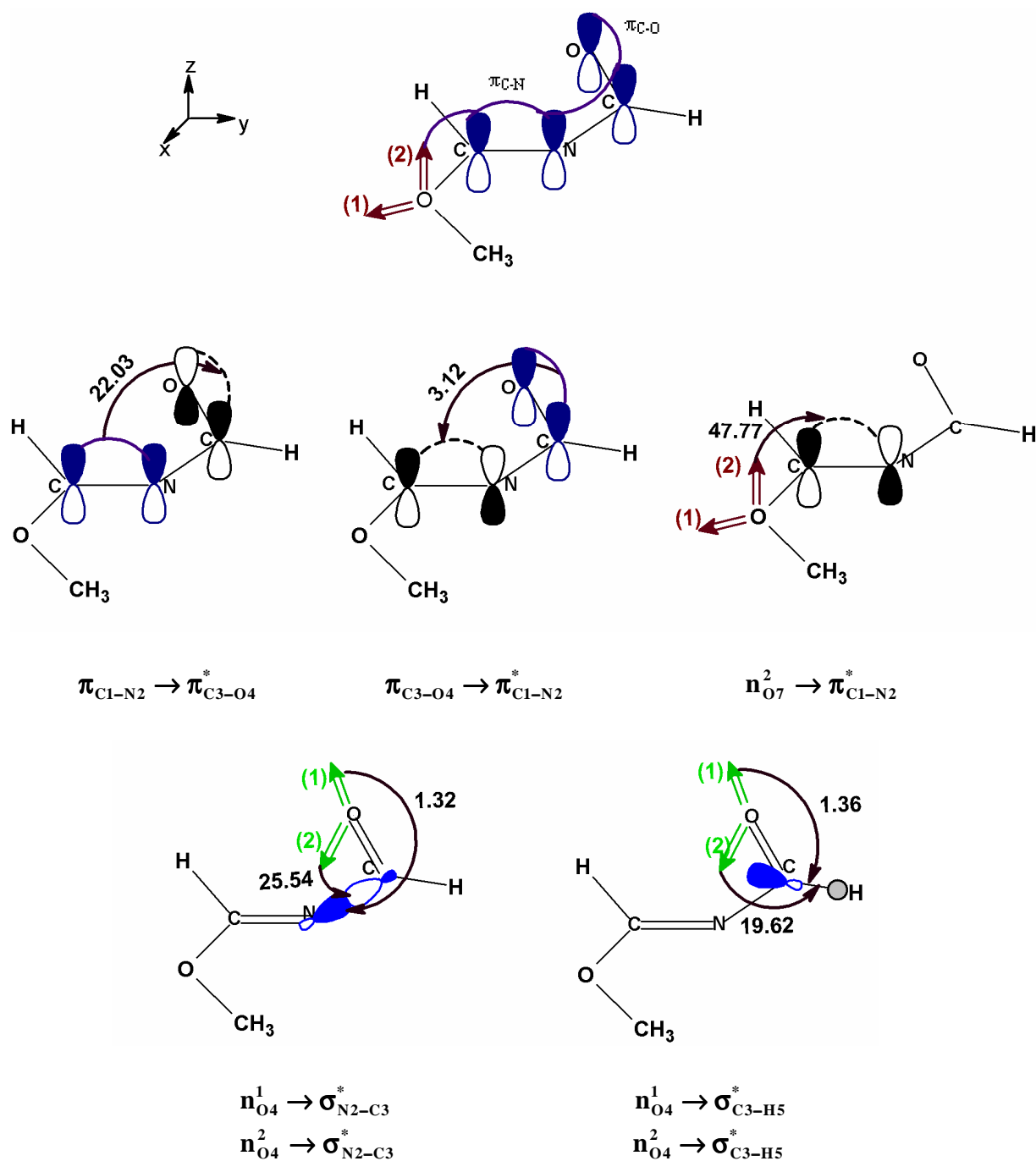


Figure 16: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la structure **Trans-Cis-NMMF** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO prévoit, le même type de liaison π , vue avec la méthode **B3LYP/3-21G*** (pages 63, 64).

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

Chapitre II

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5871h_{C_1}^{\pi} + 0.8095h_{N_2}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9784(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9938(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ sur l'atome de carbone et $h_{O_4}^{\pi}$ sur l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5744h_{C_3}^{\pi} + 0.8186h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9577(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.8346(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont de type sp^2 , ils sont donnés par:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5611(2S) - 0.3771(2P_x) + 0.7324(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7676(2S) + 0.3606(2P_x) - 0.4865(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0077(2S) + 0.8204(2P_x) + 0.5224(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'atome d'oxygène O_7 , le premier est hybridé sp^2 , il est donné par :

$$n_{O_7}^1 = 0.6165(2S) - 0.3732(2P_x) - 0.6884(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

$$n_{O_7}^2 = 0.9842(2P_z)$$

➤ La structure Trans-Trans-NMMF

B3LYP/3-21G*

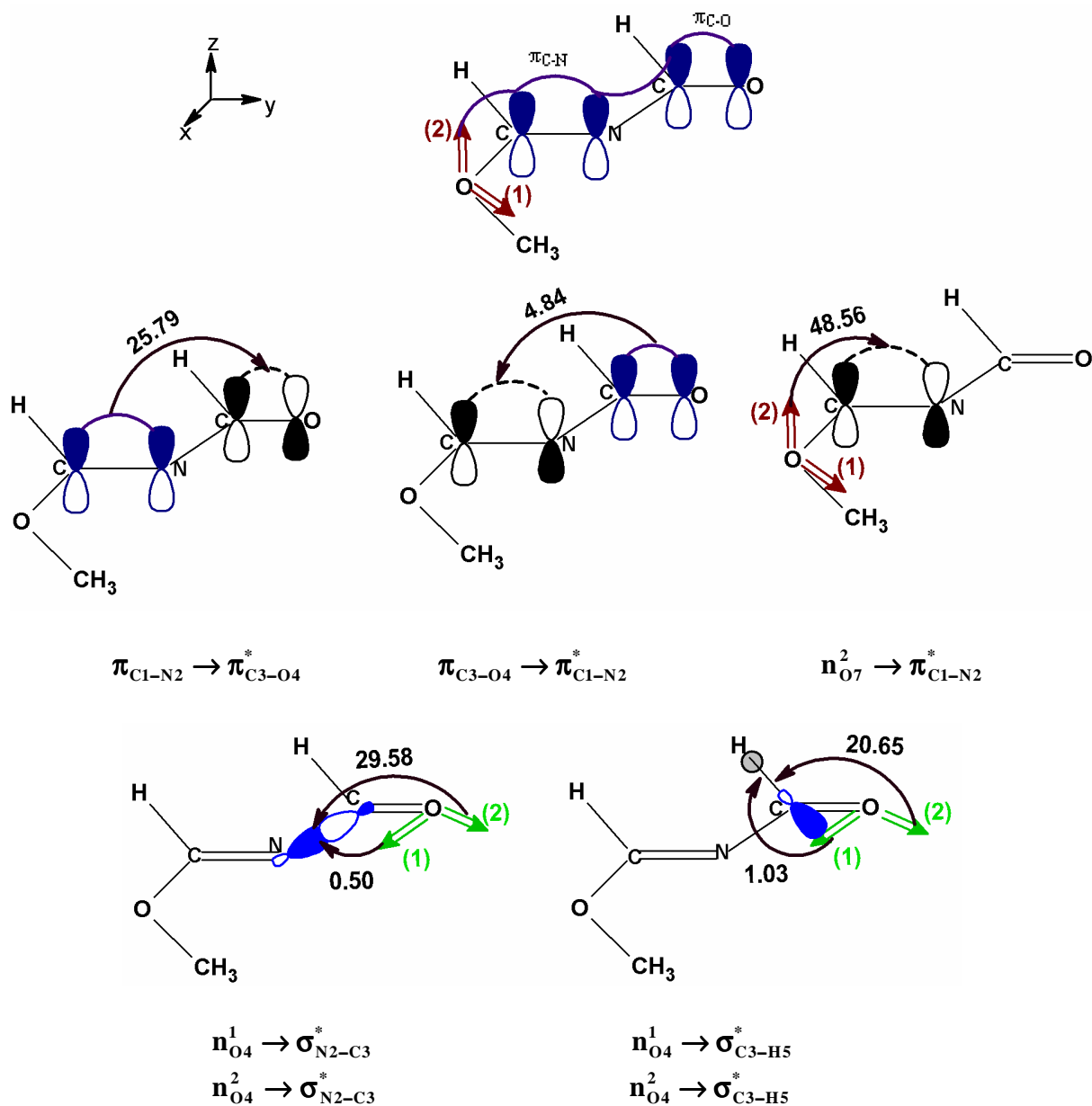


Figure 17: Résultats NBO au niveau **B3LYP/3-21G*** obtenus pour la structure **Trans-Trans-NMMF** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π , contenues dans un même plan.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6247h_{C_1}^\pi + 0.7808h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9994(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 2P_Z$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ portée par l'atome de carbone et $h_{O_4}^{\pi}$ portée par l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6177h_{C_3}^{\pi} + 0.7864h_{O_4}^{\pi}$$

Avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9986(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9999(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5543(2S) - 0.8125(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7778(2S) + 0.4725(2P_x) - 0.4144(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0097(2S) + 0.6503(2P_x) + 0.7596(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'oxygène O_7 , le premier est hybridé sp^2 , il est donné par :

$$n_{O_7}^1 = 0.6564(2S) - 0.5254(2P_x) + 0.5414(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

$$n_{O_7}^2 = 2P_z$$

B3LYP/6-31G*

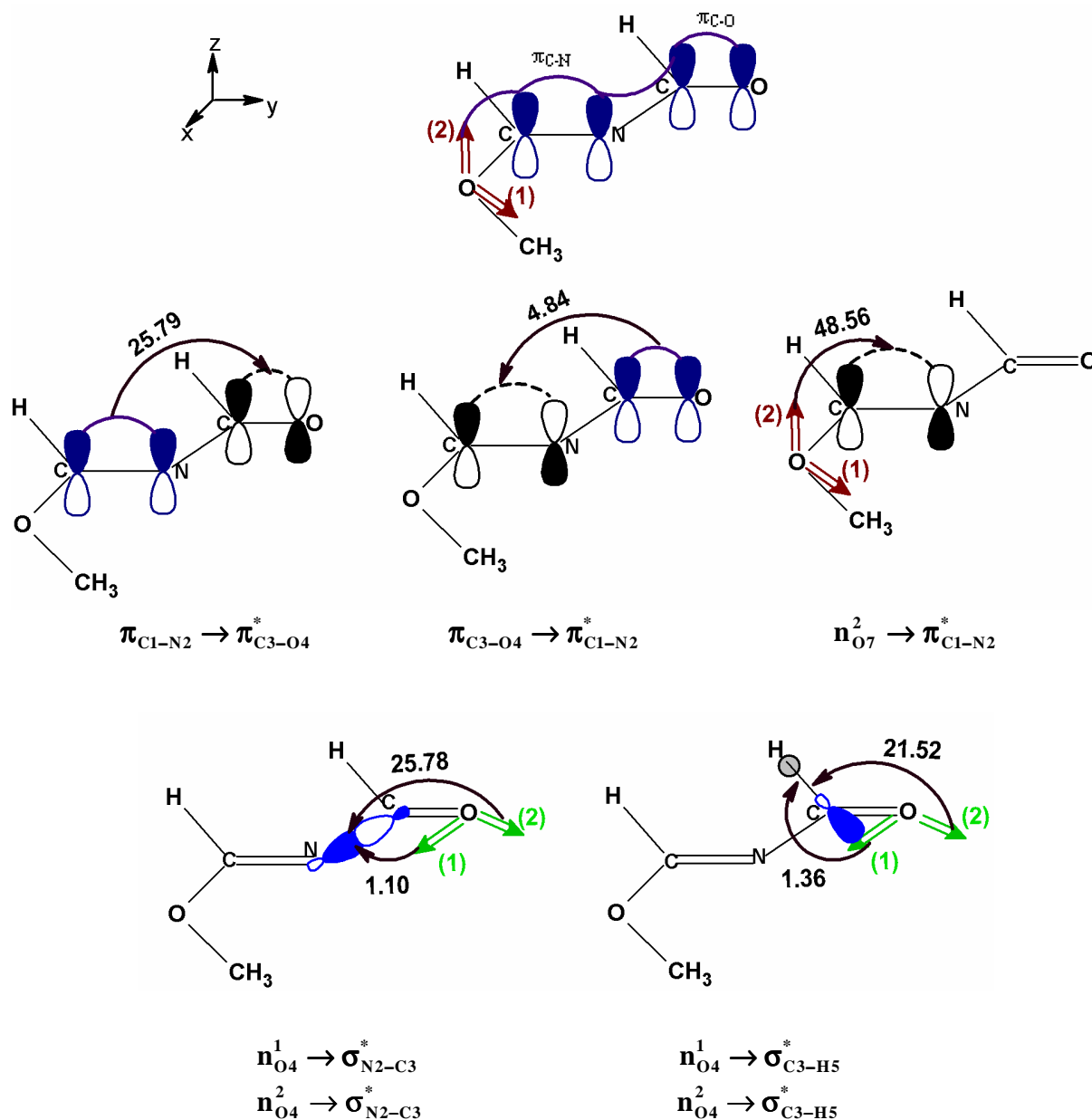


Figure 18: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la structure **Trans-Trans-NMMF**. (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO prévoit, au niveau **B3LYP/6-31G***, le même type de liaison π , vue au niveau **B3LYP/3-21G*** (pages 67, 68).

La première est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_1}^\pi$ et $h_{N_2}^\pi$:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.6010h_{C_1}^\pi + 0.7992h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9987(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9987(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^\pi$ et $h_{O_4}^\pi$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5849h_{C_3}^\pi + 0.8111h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9982(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9985(2P_Z)$$

Pour les doublets libres, de l'azote et ceux des deux oxygènes, on a trouvé exactement les mêmes formes que précédemment (**pages 67, 68**), il n'y a que les coefficients qui diffèrent.

Les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (**Kcal/mol**), des interactions intramoléculaires donneur-accepteur, entre les NBOs i et j , dans les conformations **Trans-Cis** et **Trans-Trans** du **NMMF**, calculées au niveau **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***, sont consignées dans le **tableau 06**.

Nous constatons que les résultats trouvés, pour le **NMMF**, sont comparables avec ceux obtenus pour le **NHMF**. L'énergie d'interaction entre l'orbitale liante $\pi_{C_1-N_2}$ et l'orbitale anti-liante $\pi_{C_3-O_4}^*$ reste toujours importante dans le cas de la forme **Trans-Trans** du **NMMF**, elle est de l'ordre de 25.14 (25.79) Kcal/mol, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Au même niveau théorique, cette interaction diminue d'environ 1.94 (3.76) Kcal/mol, dans la conformation **Trans-Cis**. L'énergie de stabilisation de l'interaction $\pi_{C_3-O_4} \rightarrow \pi_{C_1-N_2}^*$ est plus faible dans les deux formes du **NMMF**, ce qui signifie que l'effet donneur de la liaison $\pi_{C_1-N_2}$ est plus important que l'effet donneur de la liaison $\pi_{C_3-O_4}$.

Nous remarquons qu'il y a une délocalisation entre le doublet électronique de l'azote $n_{N_2}^\sigma$ avec l'orbitale anti-liante $\sigma_{C_3-O_4}^*$. L'énergie de cette délocalisation est plus grande dans la forme **Trans-Cis**, elle est de l'ordre de 8.99 (9.08) kcal/mol, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Par contre dans le cas de la **Trans-Trans**, cette interaction est faible, elle présente un écart de 3.01 (6.15) kcal/mol, au même niveau théorique.

Nous remarquons aussi, qu'il y a une forte interaction entre le doublet libre de l'atome d'oxygène en position 7 et l'orbitale anti-liante $\pi_{C_1-N_2}^*$ ($n_{O_7}^2 \rightarrow \pi_{C_1-N_2}^*$), dans les deux formes **Trans-Cis** et **Trans-Trans** du **NMMF**. L'énergie de stabilisation de cette interaction est de l'ordre de 52.58 (47.77) et 52.80 (48.56) kcal/mol, respectivement, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**.

Tableau 06: Les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ (Kcal/mol) par interactions entre les NBOs i et j dans les conformations **Trans-Cis** et **Trans-Trans** du NMMF, obtenues au niveau **B3LYP/3-21G*** et **B3LYP/6-31G***.

Interactions NBO(i) \rightarrow NBO(j)	$E^{(2)}$ (i,j) (kcal/mol)			
	B3LYP/3-21G*		B3LYP/6-31G*	
	TRANS-CIS	TRANS-TRANS	TRANS-CIS	TRANS-TRANS
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}$	≤ 0.50	1.66	≤ 0.50	2.23
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	0.61	≤ 0.50	1.25	≤ 0.50
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \pi_{C3-O4}$	23.20	25.14	22.03	25.79
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	≤ 0.50	≤ 0.50	0.60	≤ 0.50
$\sigma_{C1-O7} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	2.05	2.15	2.19	2.26
$\sigma_{N2-C3} \rightarrow \sigma_{C1-O7}$	5.34	5.21	6.25	6.35
$\sigma_{C3-O4} \rightarrow \sigma_{C1-N2}$	≤ 0.50	1.00	≤ 0.50	1.30
$\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}$	3.77	5.30	3.12	4.84
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-O7}$	≤ 0.50	0.73	≤ 0.50	0.96
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-N2}$	3.24	≤ 0.50	4.07	≤ 0.50
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	≤ 0.50	0.73	≤ 0.50	0.58
$\sigma_{O7-H8} \rightarrow \sigma_{C1-N2}$	1.28	1.24	≤ 0.50	≤ 0.50
$\sigma_{O7-H8} \rightarrow \sigma_{C1-H6}$	1.95	2.04	2.14	2.29
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-H6}$	10.07	10.93	11.48	12.16
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-O7}$	8.79	9.16	5.69	5.76
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-O4}$	8.99	4.14	9.08	2.93
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \pi_{C3-O4}$	0.77	≤ 0.50	1.05	≤ 0.50
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	1.64	5.76	1.00	7.04
$n_{O4}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	0.51	0.50	1.32	1.10
$n_{O4}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	1.05	1.03	1.36	1.36
$n_{O4}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{N2-C3}$	29.80	29.58	25.54	25.78
$n_{O4}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-H5}$	17.96	20.65	19.62	21.52
$n_{O7}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-N2}$	5.32	4.47	6.92	7.09
$n_{O7}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-H6}$	1.38	1.38	1.30	1.32
$n_{O7}^{\sigma} \rightarrow \pi_{C1-N2}$	52.58	52.80	47.77	48.56

II-4- Etude théorique du N-4-Chlorobenzoyl 4-Chlorophenyl Imidate de Méthyle (CCIM)

II-4-1- Géométrie et énergétique :

Le CCIM se présente théoriquement sous 4 formes isomères **E-Z**, **E-E**, **Z-E** et **Z-Z** représentées sur la **figure 19**.

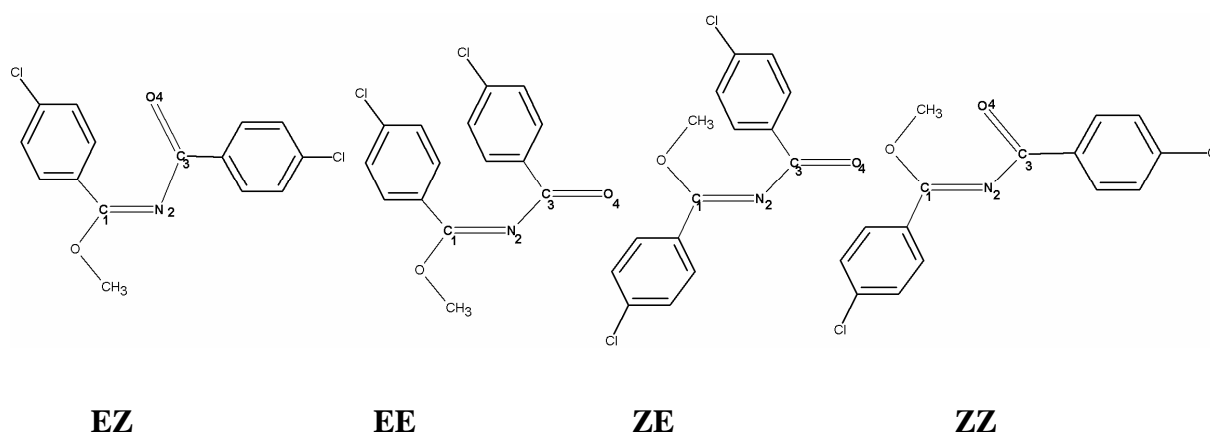


Figure 19 : Les différentes structures géométriques du CCIM.

Les paramètres géométriques des différentes structures du **CCIM**, calculés au niveau **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***, sont rassemblés dans le **Tableau 07**.

Nos résultats montrent que, dans tous les cas, le **CCIM** est gauche dans sa structure la plus stable (**EZ**) ce qui compare parfaitement aux résultats trouvés dans le **NMF**. En effet un angle de 36.7 (61.4) degrés de l'angle dièdre $C_1N_2C_3O_4$ est obtenu au niveau **B3LYP/3-21G*** (**6-31G***). Ces résultats se rapprochent de la valeur expérimentale 73.89 degrés.

Nous constatons que les longueurs de liaison C-C, à l'intérieur des deux cycles benzéniques, sont plus longues qu'une liaison éthylénique standard (1.34 Å) [15] mais plus courtes qu'une liaison aromatique habituelle (1.40 Å) [15]. Ainsi le caractère aromatique des deux cycles dans le **CCIM**, est plus marqué que dans le benzène libre. Par contre les liaisons C_1-C_{21} et C_3-C_5 , qui relient les deux fragments benzéniques à la structure de l'imidate sont plus longues, elles sont respectivement, de longueur de 1.483 (1.489) Å et 1.492 (1.497) Å au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**.

Pour les angles de dièdre, une seule valeur expérimentale a été indiquée [8], elle correspond à l'angle $C_1N_2C_3O_4$ caractéristique des imidates N-acylés. En effet, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**, la valeur de cet angle est de l'ordre de 36.7 (61.4) degrés. Ces

résultats confortent l'observation expérimentale concernant la non conjugaison des deux doubles liaisons C=N et C=O dans le **CCIM**. Deux angles dièdres, ($C_6C_5C_3O_4$ et $C_{26}C_{21}C_1N_2$), propres aux deux cycles benzéniques qui nous semblent être important pour la détermination complète de la structure du **CCIM** ne sont pas fournis par les expérimentateurs [8]. L'optimisation de la géométrie conduit respectivement aux valeurs -3.4 (-4.6) et 154.7 (141.8) degrés au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)** [17]. Il apparaît clairement que les deux groupements phényles ne sont pas coplanaires respectivement avec $C_3=O_4$ et $C_1=N_2$. L'écart à la planéité dans $C_1=N_2-\phi$ est nettement plus grand. Ces écarts à la planéité empêcheront par conséquent l'existence d'un système π délocalisé s'étendant en dehors du cycle benzénique. Ce résultat est tout à fait en accord avec les déductions de l'étude expérimentale [18] et théorique [19] réalisé sur le Benzélidène aniiline ($\phi-CH=N-\phi$). Selon ces travaux, la double liaison C=N n'est pas conjuguée avec les deux groupements phényle, l'écart à la planéité est de 55 degrés.

Chapitre II

Tableau 07: Les paramètres structuraux calculés, au niveau **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G*** pour les conformations **EZ**, **EE**, **ZE** et **ZZ** du **CCIM**.

Paramètres	B3LYP/3-21G*				B3LYP/6-31G*			
	EZ	EE	ZE	ZZ	EZ	EE	ZE	ZZ
Distance (Å)								
C ₁ -N ₂	1.282	1.275	1.264	1.293	1.278	1.283	1.279	1.292
N ₂ -C ₃	1.385	1.400	1.414	1.393	1.386	1.403	1.412	1.399
C ₃ -O ₄	1.249	1.239	1.239	1.250	1.227	1.220	1.219	1.226
C ₃ -C ₅	1.492	1.504	1.504	1.493	1.497	1.508	1.509	1.498
C ₁ -O ₁₆	1.375	1.383	1.427	1.362	1.349	1.348	1.375	1.345
O ₁₆ -C ₁₇	1.473	1.478	1.492	1.487	1.433	1.439	1.437	1.443
C ₁ -C ₂₁	1.483	1.490	1.480	1.493	1.489	1.494	1.481	1.489
C ₈ -Cl ₁₅	1.759	1.759	1.759	1.759	1.756	1.757	1.757	1.756
C ₂₄ -Cl ₃₁	1.758	1.757	1.757	1.758	1.755	1.754	1.753	1.754
C ₅ -C ₆	1.400	1.399	1.406	1.402	1.402	1.400	1.402	1.403
C ₆ -C ₇	1.390	1.394	1.388	1.390	1.390	1.393	1.392	1.390
C ₇ -C ₈	1.396	1.393	1.396	1.396	1.396	1.394	1.394	1.396
C ₈ -C ₉	1.395	1.395	1.392	1.394	1.395	1.395	1.394	1.394
C ₉ -C ₁₀	1.393	1.391	1.395	1.393	1.393	1.392	1.393	1.393
C ₅ -C ₁₀	1.398	1.401	1.400	1.398	1.401	1.401	1.400	1.401
C ₂₁ -C ₂₂	1.404	1.402	1.403	1.401	1.403	1.401	1.406	1.404
C ₂₂ -C ₂₃	1.393	1.392	1.389	1.390	1.393	1.392	1.389	1.389
C ₂₃ -C ₂₄	1.393	1.395	1.397	1.395	1.393	1.395	1.397	1.396
C ₂₄ -C ₂₅	1.395	1.394	1.395	1.394	1.395	1.394	1.394	1.394
C ₂₅ -C ₂₆	1.389	1.393	1.392	1.392	1.391	1.392	1.392	1.392
C ₂₁ -C ₂₆	1.406	1.401	1.402	1.402	1.404	1.400	1.403	1.403
C ₆ -H ₁₁	1.082	1.080	1.081	1.082	1.084	1.085	1.085	1.084
C ₇ -H ₁₂	1.081	1.081	1.081	1.081	1.084	1.084	1.084	1.084
C ₉ -H ₁₄	1.082	1.082	1.082	1.082	1.084	1.084	1.084	1.084
C ₁₀ -H ₁₃	1.081	1.082	1.080	1.079	1.084	1.085	1.083	1.083
C ₂₂ -H ₂₇	1.082	1.081	1.082	1.079	1.083	1.085	1.084	1.083
C ₂₃ -H ₂₈	1.082	1.081	1.081	1.081	1.084	1.084	1.084	1.084
C ₂₅ -H ₃₀	1.081	1.081	1.081	1.081	1.084	1.084	1.084	1.084
C ₂₆ -H ₂₉	1.080	1.081	1.080	1.079	1.084	1.084	1.084	1.083

Chapitre II

Paramètres	B3LYP/3-21G*				B3LYP/6-31G*			
	EZ	EE	ZE	ZZ	EZ	EE	ZE	ZZ
Angles de valences (degrés)								
C ₃ N ₂ C ₁	133.9	139.9	142.0	134.5	130.0	132.4	130.2	128.1
O ₄ C ₃ N ₂	125.3	118.6	116.3	127.5	123.6	117.7	117.1	126.7
O ₄ C ₃ C ₅	120.6	117.9	118.4	119.2	121.0	117.3	117.7	120.0
C ₆ C ₅ C ₃	117.4	123.3	114.7	117.4	118.0	122.3	117.1	118.1
C ₇ C ₆ C ₅	120.5	120.5	121.1	120.6	120.7	120.7	121.0	120.9
C ₈ C ₇ C ₆	118.9	119.2	118.9	118.9	118.9	119.1	118.9	118.9
C ₉ C ₈ C ₇	121.3	121.1	121.0	121.3	121.3	121.1	121.1	121.3
C ₁₀ C ₉ C ₈	119.1	118.9	119.6	119.1	119.0	119.0	119.2	119.0
C ₅ C ₁₀ C ₉	120.2	120.8	120.3	120.4	120.6	120.8	120.6	120.7
Cl ₁₅ C ₈ C ₇	119.3	119.4	119.4	119.3	119.3	119.4	119.4	119.3
Cl ₁₅ C ₈ C ₉	119.3	119.4	119.5	119.3	119.3	119.4	119.3	119.3
O ₁₆ C ₁ N ₂	118.2	117.9	127.2	132.9	119.3	118.0	126.5	131.3
C ₁₇ O ₁₆ C ₁	117.1	116.3	113.2	126.8	117.3	117.4	115.7	124.4
Cl ₃₁ C ₂₄ C ₂₅	119.3	119.4	119.3	119.4	119.3	119.4	119.3	119.4
C ₂₆ C ₂₁ C ₂₂	119.4	119.4	119.6	119.3	119.1	119.2	119.1	118.8
Angle de dièdres (degrés)								
O ₄ C ₃ N ₂ C ₁	36.7	-180.0	180.0	0.0	61.4	180.0	180.0	0.0
C ₆ C ₅ C ₃ O ₄	-3.4	-136.3	13.4	-1.0	-4.6	-122.0	47.1	-4.3
C ₂₆ C ₂₁ C ₁ N ₂	154.7	33.0	171.3	178.3	141.8	47.4	171.8	171.5
C ₂₂ C ₂₁ C ₁ N ₂	-26.0	-151.1	-7.2	-1.5	-38.8	-136.6	-7.5	-8.1
C ₁₇ O ₁₆ C ₁ N ₂	2.5	5.9	90.5	-21.5	2.0	4.9	88.6	-42.3

II-4-2-Analyse NBO des OM

➤ La configuration EZ-CCIM
B3LYP/3-21G*

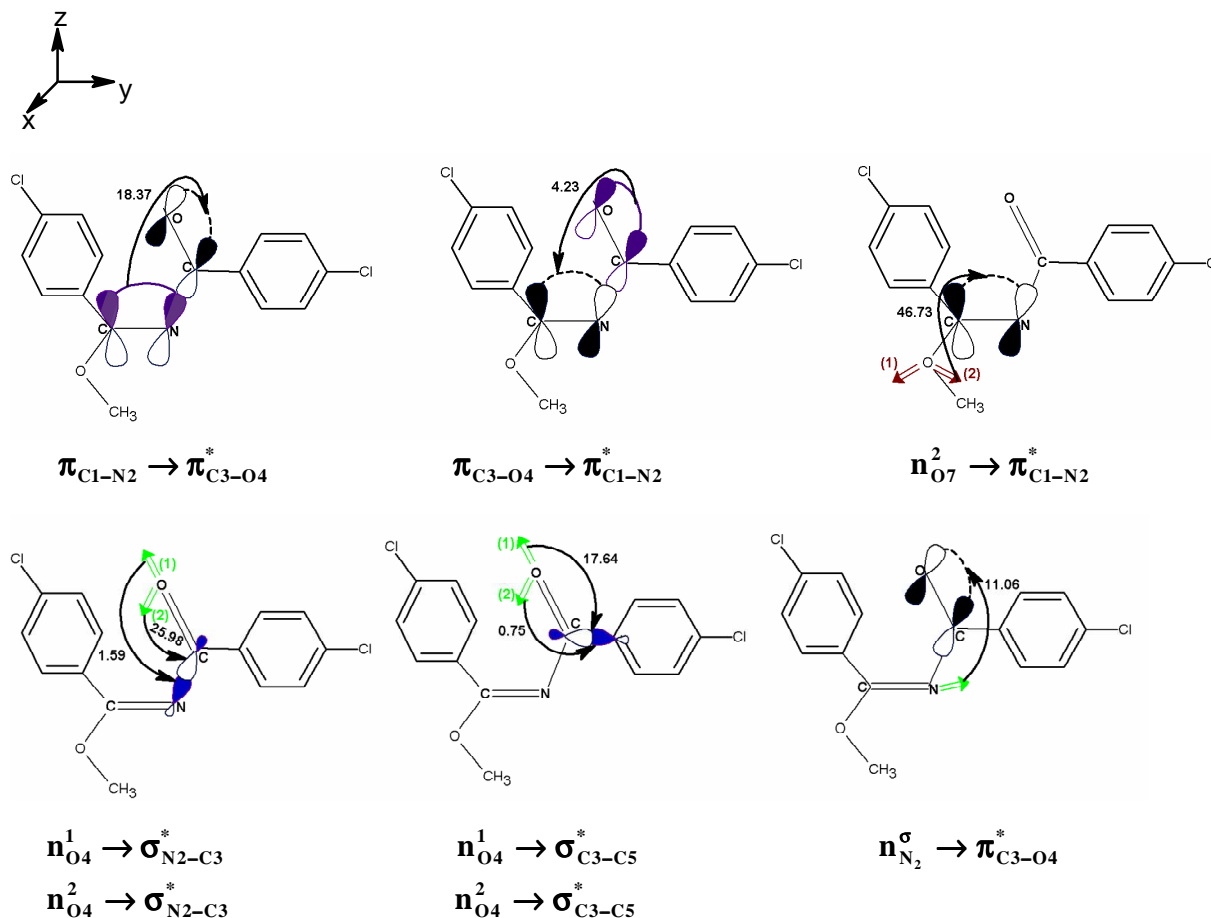


Figure 20: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour la configuration EZ-CCIM. (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO donne, comme le montre la **figure 20** ci-dessus, deux liaisons π non coplanaires.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.5987h_{C_1}^\pi + 0.8010h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = -0.0446(2S) + 0.2983(2P_x) + 0.1531(2P_y) + 0.9408(2P_z)$$

$$h_{N_2}^\pi = -0.0739(2S) + 0.1034(2P_x) + 0.2046(2P_y) + 0.9704(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^\pi$ portée par l'atome d'oxygène:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5848h_{C_3}^\pi + 0.8111h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.1009(2S) - 0.2773(2P_x) + 0.4589(2P_y) + 0.8363(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.0995(2S) - 0.3827(2P_x) + 0.6487(2P_y) + 0.6502(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.4553(2S) - 0.5855(2P_x) + 0.6693(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7875(2S) + 0.2016(2P_x) - 0.4132(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0224(2S) + 0.8716(2P_x) + 0.4893(2P_y)$$

$$n_{O_{16}}^{(1)} = 0.6534(2S) + 0.6927(2P_x) + 0.2423(2P_y) - 0.1856(2P_z)$$

$$n_{O_{16}}^{(2)} = 0.0115(2S) - 0.2263(2P_x) - 0.1238(2P_y) - 0.9661(2P_z)$$

B3LYP/6-31G*

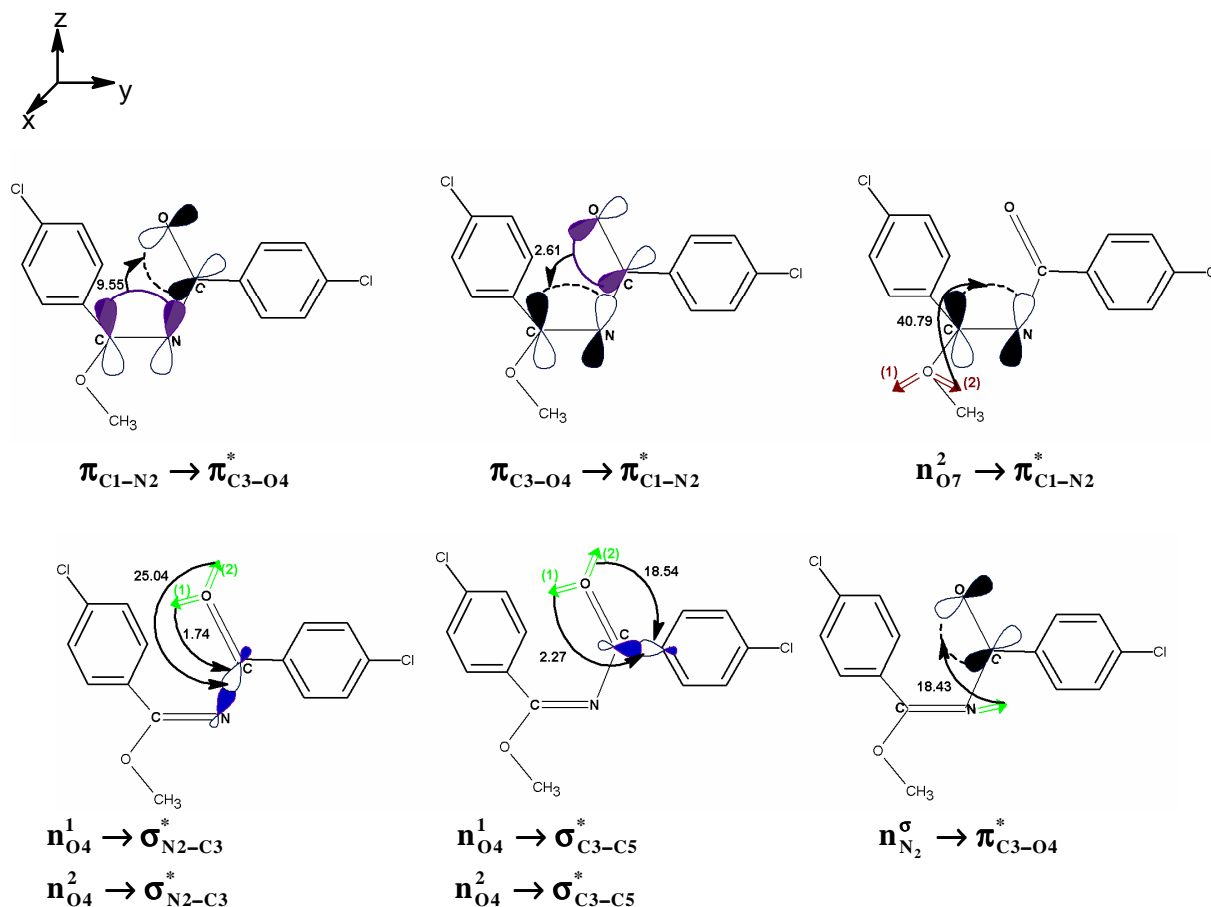


Figure 21: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la configuration **EZ-CCIM**. (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

Les résultats **B3LYP/6-31G*** sont qualitativement comparables avec ceux obtenus, au niveau **B3LYP/3-21G*** (pages 76, 77).

La première liaison π est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_1}^{\pi}$ et $h_{N_2}^{\pi}$:

Chapitre II

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5887h_{C_1}^{\pi} + 0.8083h_{N_2}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = -0.0841(2S) + 0.4707(2P_x) + 0.3079(2P_y) + 0.8213(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = -0.1041(2S) + 0.1933(2P_x) + 0.3593(2P_y) + 0.9062(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^{\pi}$ et $h_{O_4}^{\pi}$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5608h_{C_3}^{\pi} + 0.8280h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = -0.1066(2S) + 0.4421(2P_x) - 0.6677(2P_y) - 0.5859(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = -0.1263(2S) + 0.5372(2P_x) - 0.7801(2P_y) - 0.2901(2P_z)$$

Concernant les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, on a trouvé exactement les mêmes formes que précédemment (**pages 76, 77**), il n'y a que les poids des OA intervenants qui diffèrent.

***Orbitales frontières [20]:**

NBO :

Tableau 08 : Quelques orbitales moléculaires occupées et virtuelles ainsi que les énergies obtenues par une analyse NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** pour la configuration **EZ-CCIM**.

OM	Energies (u.a)	Type d'OM
$\pi_{C_{23}-C_{24}}^*$	-0.00520	LUMO
$n_{O_4}^2$	-0.25396	HOMO
$\pi_{C_5-C_{10}}$	-0.25608	HOMO-1
$\pi_{C_6-C_7}$	-0.25853	HOMO-2

Les OM rassemblées dans le **tableau 8** nous permettent de faire les remarques suivantes :

Les orbitales frontières **LUMO**, **HOMO-1** et **HOMO-2** correspondent à des OM localisées respectivement sur les liaisons $\pi_{C_{23}-C_{24}}^*$, $\pi_{C_5-C_{10}}$ et $\pi_{C_6-C_7}$ des deux phényles, alors que la **HOMO** est localisée sur le doublet libre de l'oxygène **O₄**.

SCF :

Les iso densités de la **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital), de la **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), de la (**HOMO-1**) et de la (**HOMO-2**), obtenues au niveau **SCF-DFT (B3LYP/6-31G*)**, pour la configuration **EZ-CCIM**, sont représentées sur la **figure 22** suivante.

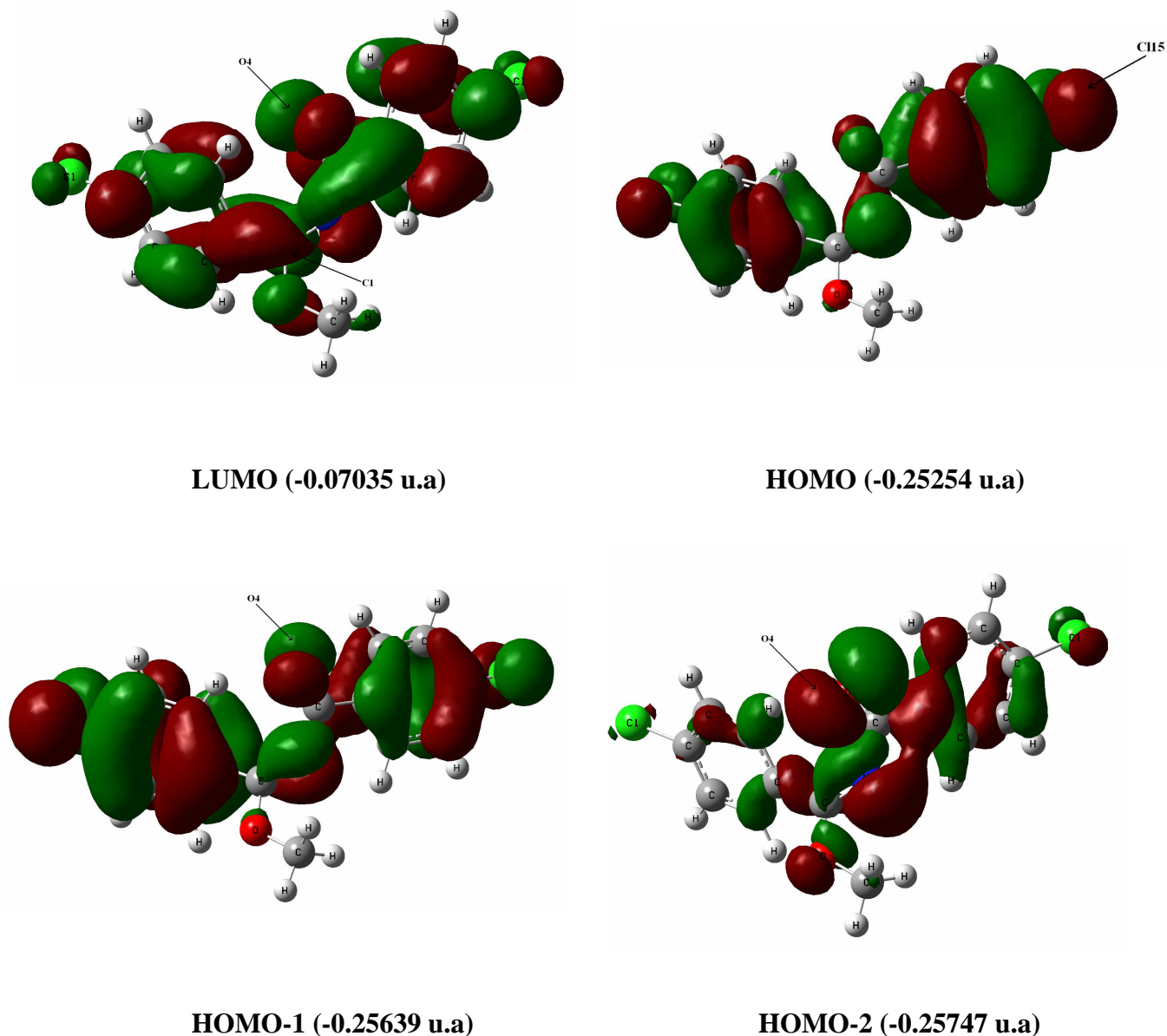


Figure 22: Les OM frontières SCF **HOMO**, **LUMO**, **HOMO-1** et **HOMO-2** (énergies en u.a.) du **EZ-CCIM**.

Tableau 09 : Les coefficients de la **LUMO**, la **HOMO**, la **HOMO-1** et la **HOMO-2** de la configuration **EZ-CCIM**, obtenus au niveau **SCF-DFT (B3LYP/6-31G*)**.

OM	2PzC ₁	2PyN ₂	3PzN ₂	2PyC ₃	2PxO ₄	2PyO ₄	3PxO ₄	3PyCl ₁₅	3PxCl ₃₁
LUMO	<u>0.20729</u>			-0.20180		<u>0.20762</u>			
HOMO						-0.20180		<u>0.21144</u>	
HOMO-1						<u>0.20002</u>			0.19364
HOMO-2		0.26549	0.20543		<u>0.46987</u>	0.19555	0.32843		

L'analyse des coefficients (SCF), des orbitales frontières de la configuration **EZ-CCIM** consignés dans le **Tableau 09**, montre que les atomes C₁ et O₄ ont la plus grande contribution à la **LUMO** avec un coefficient égal respectivement à 0.2072 et 0.2076. Dans le cas de la **HOMO** c'est l'atome Cl₁₅ qui possède la plus grande contribution avec un coefficient égal à 0.2114. Par contre dans le cas de la **HOMO-1** et **HOMO-2** c'est l'atome O₄ qui a la plus grande contribution, avec un coefficient égal à 0.2000 et 0.4698, respectivement.

Les orbitales frontières sont toutes délocalisées sur l'ensemble de la structure, il est difficile, au niveau **SCF**, de prévoir les sites d'attaques électrophiles et nucléophiles. Les calculs **SCF** stabilise la **LUMO** (-0.07035) contrairement à la théorie **NBO** qui localise la **LUMO** sur l'OM anti-liante $\pi_{C23-C24}^*$ avec une énergie de - 0.00520 u.a.

➤ La configuration EE-CCIM
B3LYP/3-21G*

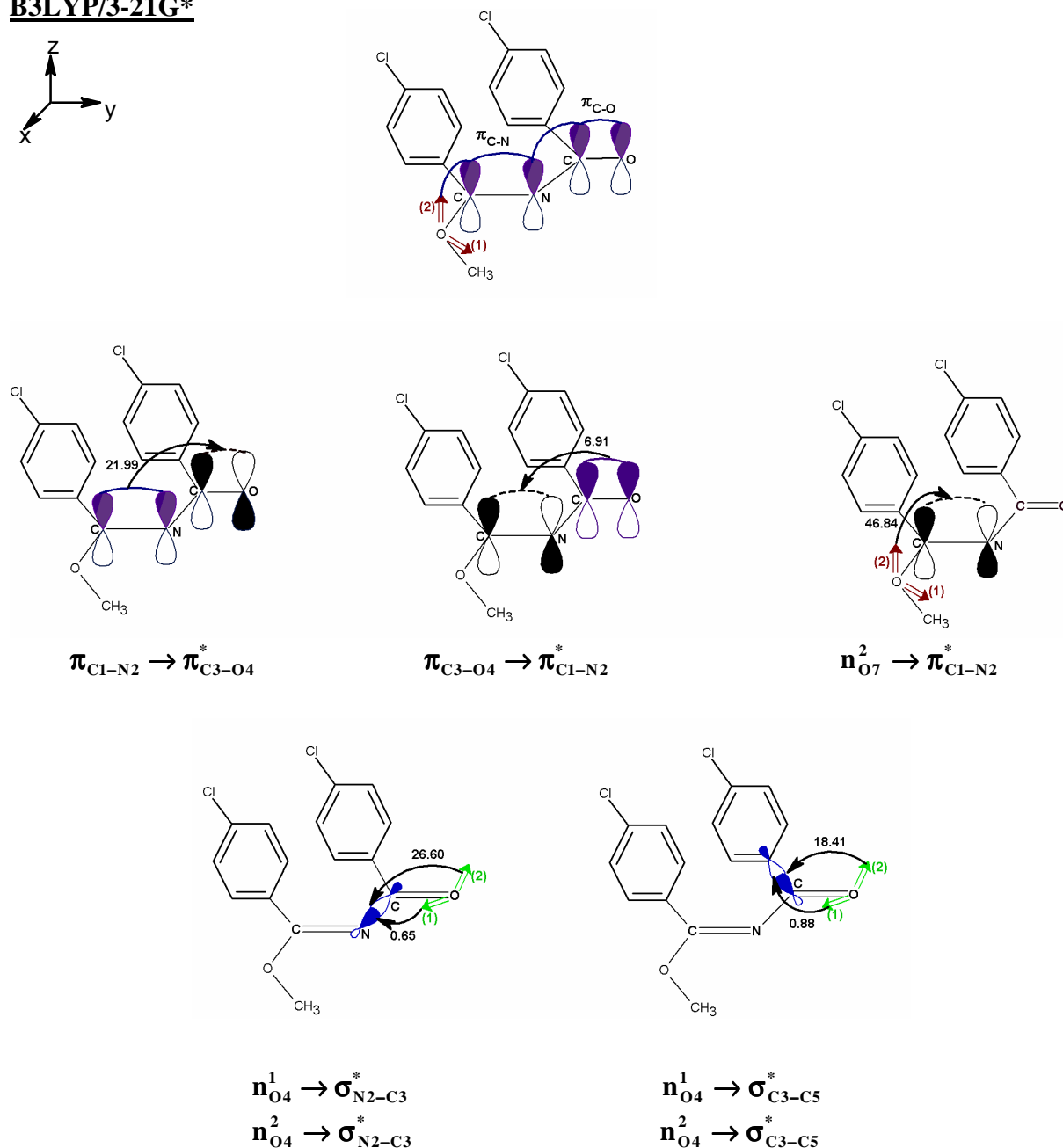


Figure 23: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour la configuration EE-CCIM. (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO montre que la structure de Lewis de ce conformère est formée de deux liaisons π , contenues dans un même plan.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6136h_{C_1}^\pi + 0.7896h_{N_2}^\pi$$

avec :

Chapitre II

$$h_{c_1}^{\pi} = 0.9998(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9923(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^{\pi}$ portée par l'atome d'oxygène:

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6151h_{C_3}^{\pi} + 0.7885h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{c_3}^{\pi} = 0.9824(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9970(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.4226(2S) + 0.3623(2P_x) - 0.8303(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7811(2S) - 0.2305(2P_x) - 0.5758(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0060(2S) - 0.9240(2P_x) + 0.3810(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'atome d'oxygène O_{16} , le premier est hybridé SP^2 , il est donné par :

$$n_{O_{16}}^{(1)} = 0.6636(2S) + 0.5691(2P_x) + 0.4835(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

$$n_{O_{16}}^{(2)} = 0.9971(2P_z)$$

B3LYP/6-31G*

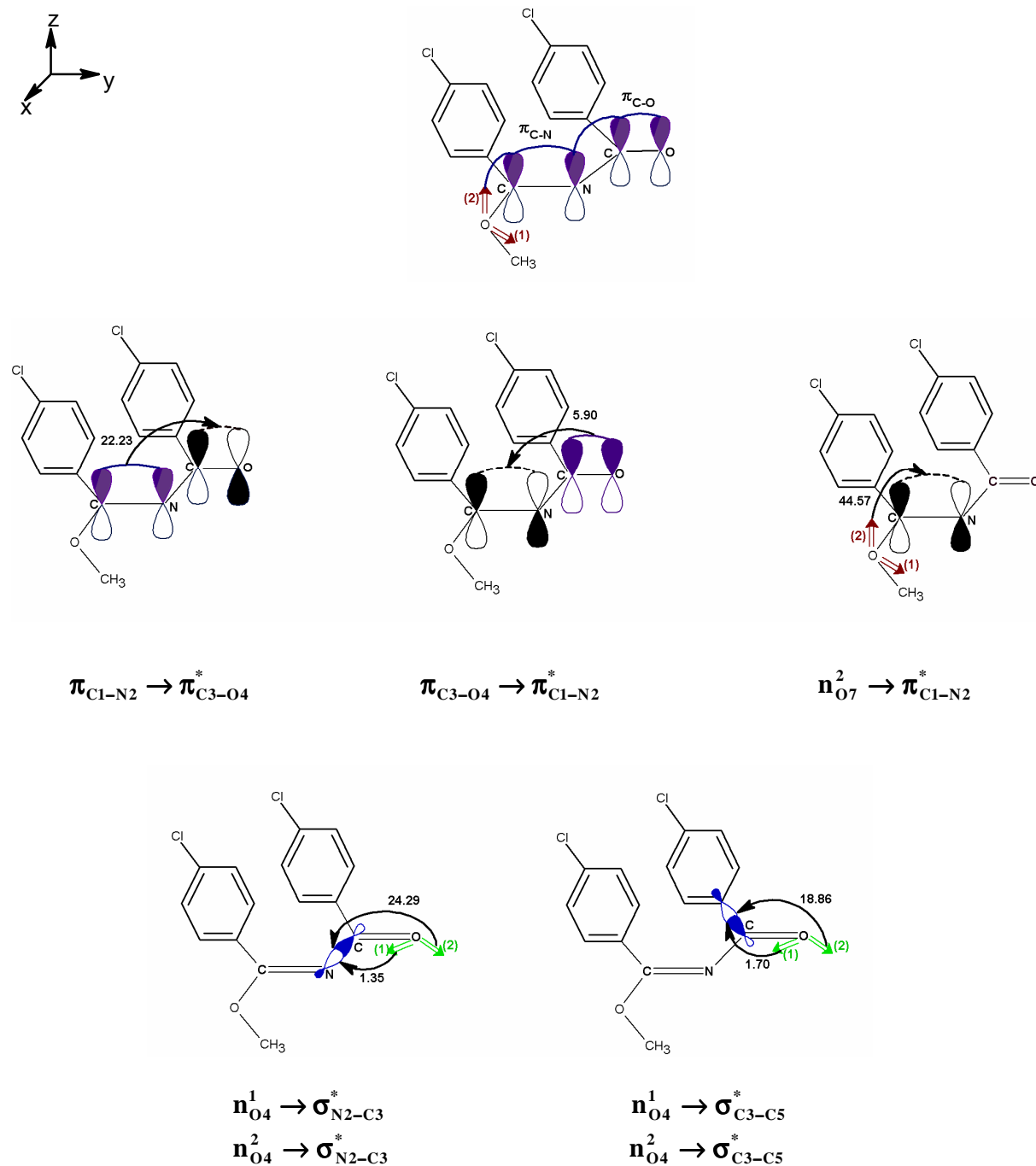


Figure 24: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la configuration **EE-CCIM**. (Les énergies de stabilisation sont données en Kcal/mol).

La théorie NBO prévoit le même type de liaisons π , obtenu au niveau **B3LYP/3-21G*** (pages 81, 82).

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.05937h_{C_1}^\pi + 8047h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9925(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9943(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^{\pi}$ sur l'atome d'oxygène:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5857h_{C_3}^{\pi} + 0.8105h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9840(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9965(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des deux oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.4904(2S) + 0.7344(2P_x) - 0.4671(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7626(2S) - 0.6371(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0086(2S) + 0.9875(2P_x)$$

$$n_{O_{16}}^{(1)} = 0.6179(2S) + 0.1522(2P_x) + 0.7701(2P_y)$$

$$n_{O_{16}}^{(2)} = 0.9970(2P_z)$$

➤ La configuration ZE-CCIM
B3LYP/3-21G*

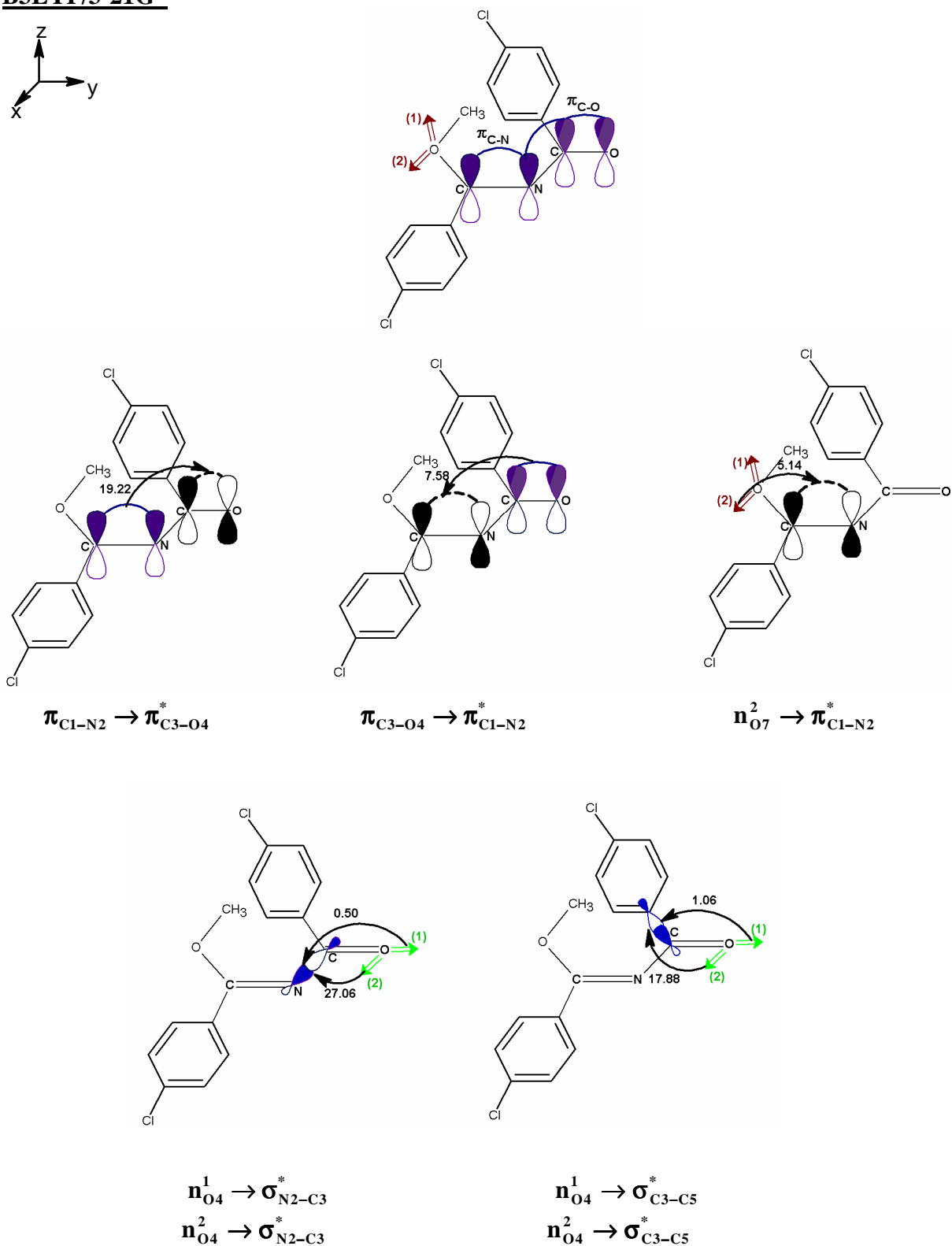


Figure 25: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour la configuration ZE-CCIM. (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

Chapitre II

L'analyse **NBO** montre que la structure de Lewis de ce conformère est formée de deux liaisons π contenues dans un même plan.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6341h_{C_1}^\pi + 0.7732h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9986(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9993(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^\pi$ sur l'atome d'oxygène:

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.6160h_{C_3}^\pi + 0.7877h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9978(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9995(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^\sigma = 0.4091(2S) - 0.5744(2P_x) + 0.7086(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7808(2S) + 0.6247(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0257(2S) + 0.9990(2P_x)$$

$$n_{O_{16}}^{(1)} = 0.5231(2S) - 0.5243(2P_x) - 0.4006(2P_z)$$

$$n_{O_{16}}^{(2)} = 0.5042(2S) + 0.7734(2P_x) - 0.3836(2P_z)$$

B3LYP/6-31G*

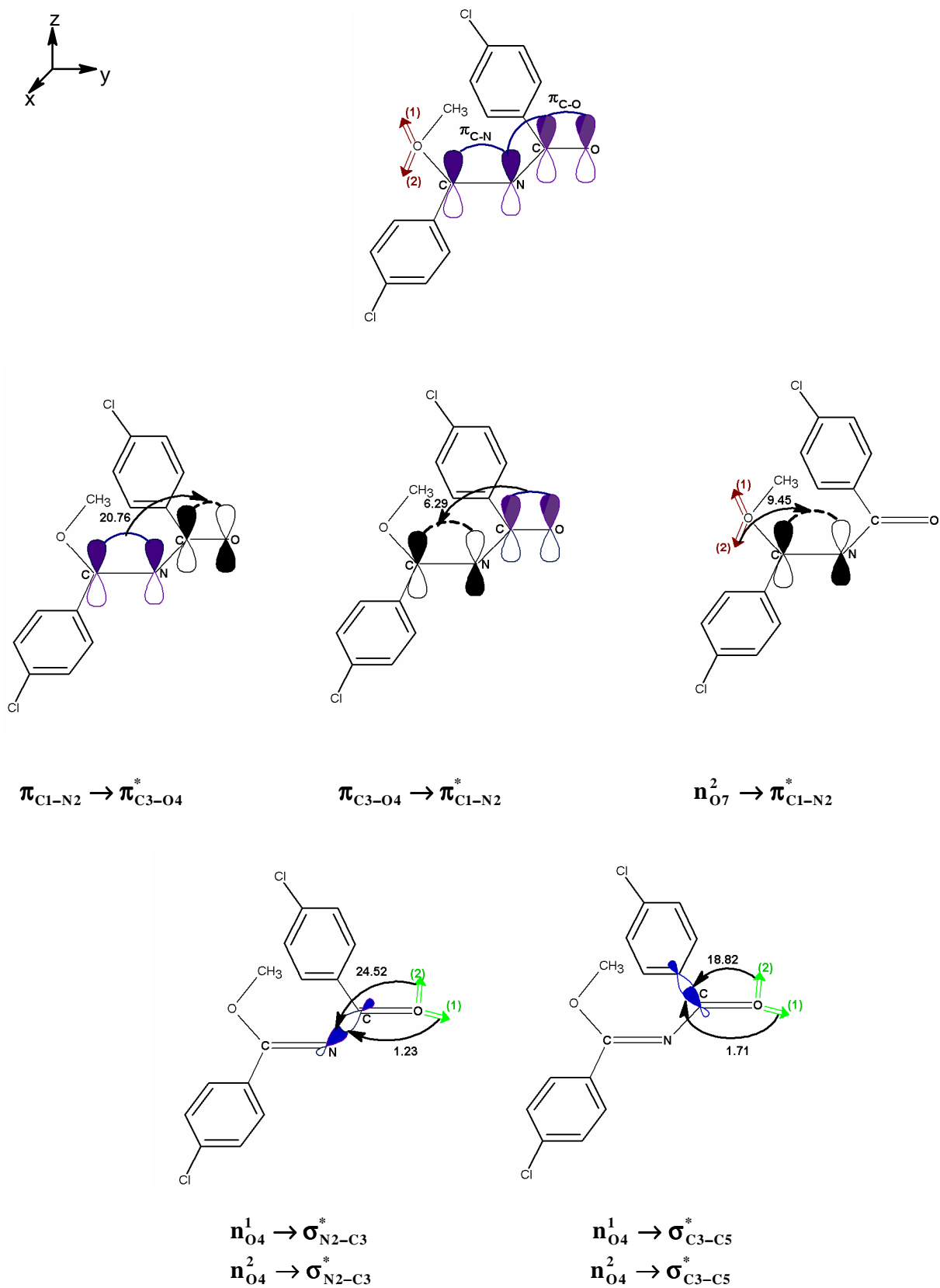


Figure 26: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* obtenus pour la configuration ZE-CCIM. (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

La théorie **NBO** prévoit, le même type de liaison π , que l'on rencontre au niveau **B3LYP/ 3-21G*** (pages **85, 86**).

La première est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_1}^\pi$ et $h_{N_2}^\pi$:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6155h_{C_1}^\pi + 0.7881h_{N_2}^\pi$$

Avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9946(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9925(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^\pi$ et $h_{O_4}^\pi$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5890h_{C_3}^\pi + 0.8082h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9973(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9882(2P_Z)$$

Les résultats obtenues, pour les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, présentent exactement les même formes que précédemment (pages **85, 86**), seuls les poids des orbitales atomiques qui diffèrent.

➤ La configuration ZZ-CCIM
B3LYP/3-21G*

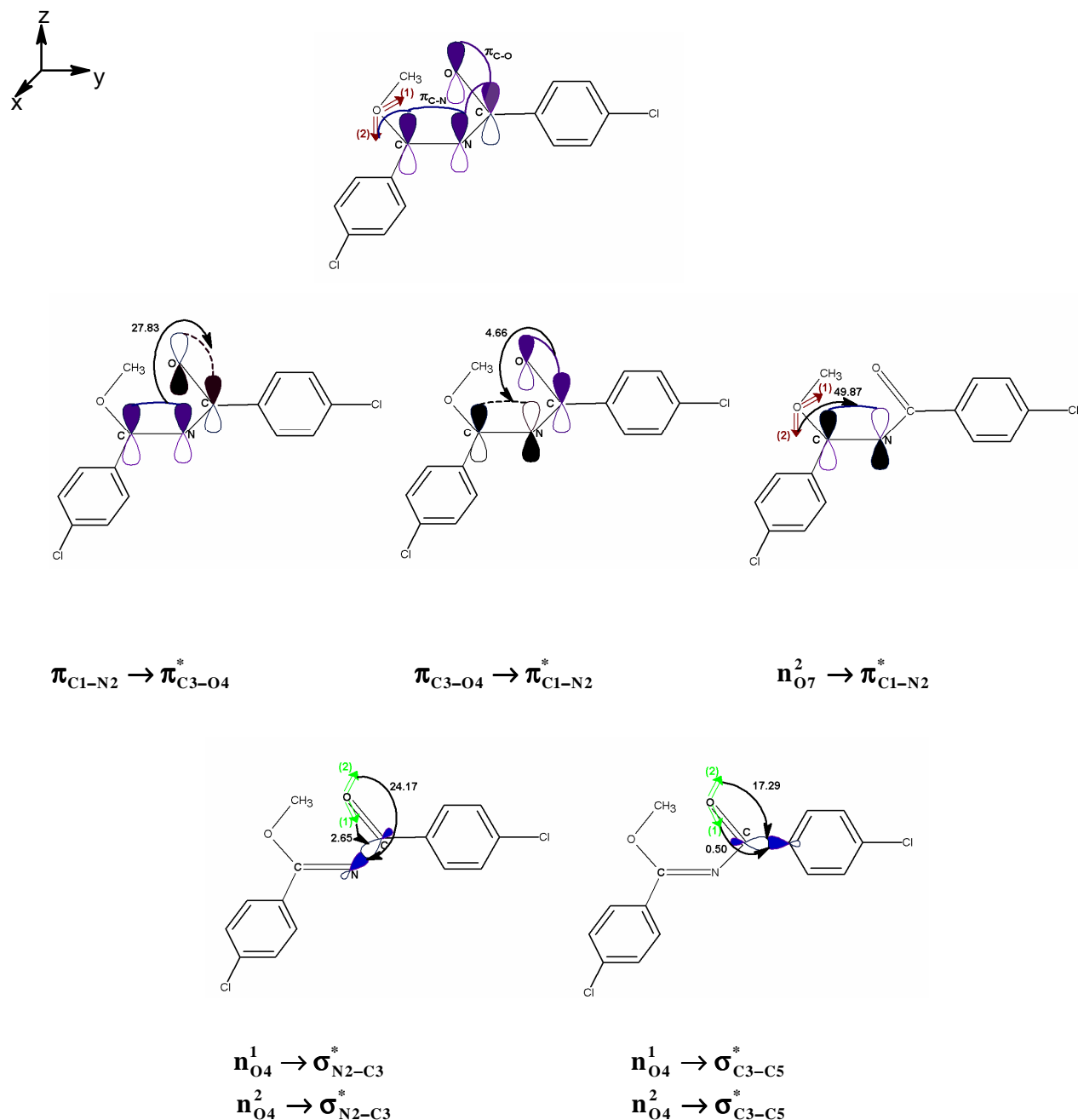


Figure 27: Résultats NBO au niveau B3LYP/3-21G* obtenus pour la configuration ZZ-CCIM (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

L'analyse NBO montre que la structure de Lewis de ce conformère est formée de deux liaisons π contenues dans un même plan.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5965h_{C_1}^\pi + 0.8026h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9996(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9988(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire des hybrides $h_{C_3}^{\pi}$ et $h_{O_4}^{\pi}$:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5842h_{C_3}^{\pi} + 0.8116h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9973(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9970(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.4607(2S) - 0.8851(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7826(2S) + 0.2436(2P_x) + 0.5713(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.0769(2S) - 0.9508(2P_x) + 0.3001(2P_y)$$

$$n_{O_{16}}^{(1)} = 0.6137(2S) - 0.7840(2P_x)$$

$$n_{O_{16}}^{(2)} = 0.1356(2S) - 0.9652(2P_z)$$

B3LYP/6-31G*

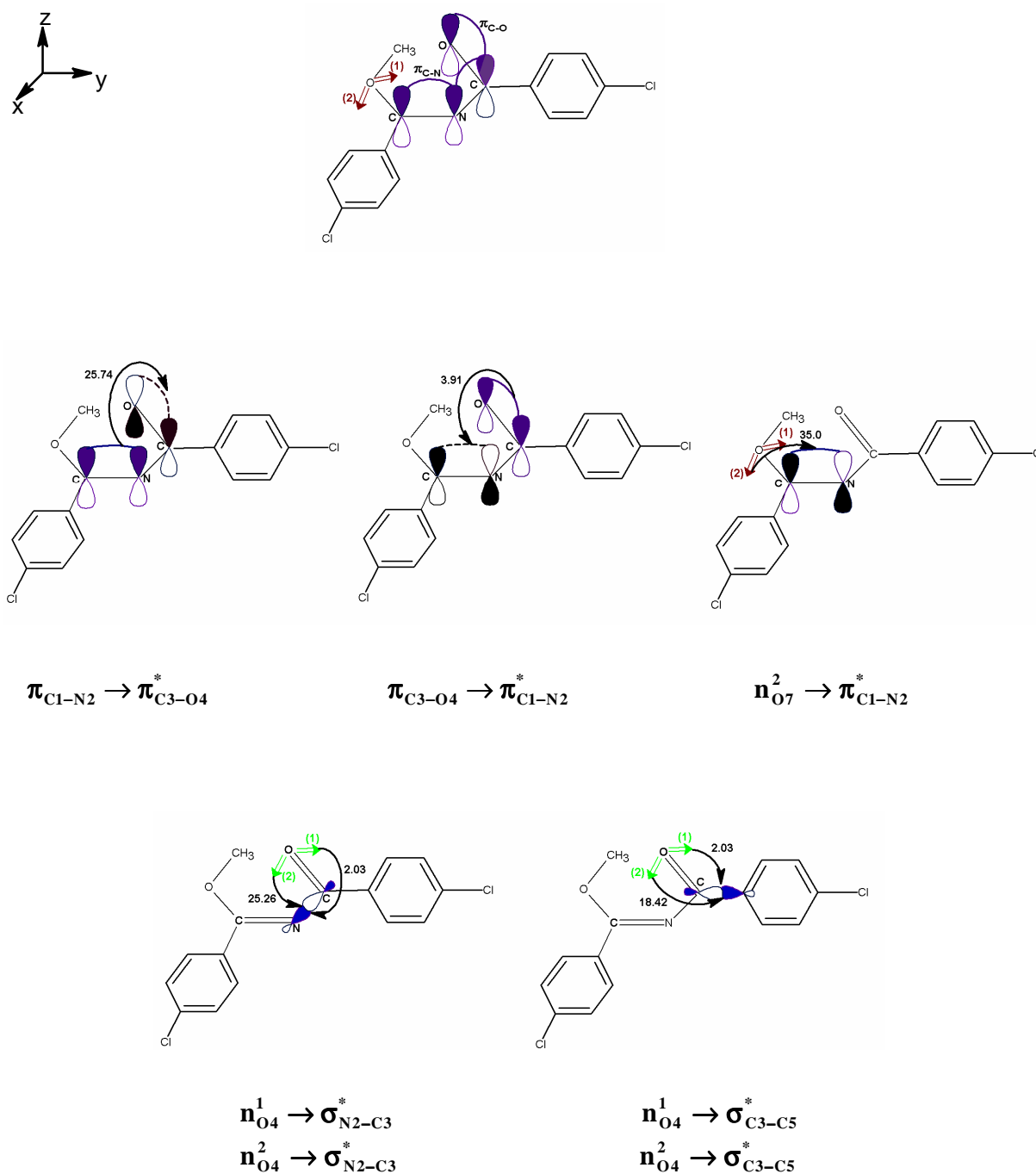


Figure 28: Résultats NBO au niveau **B3LYP/6-31G*** obtenus pour la configuration **ZZ-CCIM** (Les énergies de stabilisation en Kcal/mol).

Les résultats **B3LYP/6-31G***, sont comparables avec ceux obtenus au niveau **B3LYP/3-21G*** (pages 89,90).

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{liante} = 0.5851h_{C_1}^\pi + 0.8110h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9968(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9943(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^{\pi}$ sur l'atome d'oxygène:

$$\pi_{C_3-O_4}^{liante} = 0.5629h_{C_3}^{\pi} + 0.8265h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9906(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9911(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes:

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.4840(2S) - 0.8678(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(1)} = 0.7622(2S) + 0.6360(2P_y)$$

$$n_{O_4}^{(2)} = 0.9866(2P_x)$$

$$n_{O_{16}}^{(1)} = 0.5646(2S) - 0.7967(2P_x)$$

$$n_{O_{16}}^{(2)} = 0.2165(2S) + 0.3745(2P_x) - 0.8845(2P_z)$$

Le **tableau 10** rassemble les énergies de stabilisation E^2 (Kcal/mol) des différentes interactions intramoléculaires donneur-accepteur entre les **NBOs** i et j des configurations **EZ**, **EE**, **ZE** et **ZZ** du **CCIM**, au niveau **DFT/B3LYP**, en utilisant les bases **3-21G*** et **6-31G***.

Les résultats, de l'analyse **NBO**, montrent que dans tous les cas, le **CCIM** est gauche dans sa structure la plus stable (**EZ**), ce qui est en accord avec les résultats trouvés pour le **NMF**. En effet, une valeur de 18.37 (9.55) Kcal/mol de l'énergie de stabilisation par interaction entre l'orbitale π liante de la liaison **C₁-N₂** et l'orbitale π anti-liante de la liaison **C₃-O₄** est obtenue au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**. Cette énergie est plus forte dans les autres formes, elle est de l'ordre de 21.99 (22.23), 19.22 (20.76) et 27.83 (25.74) Kcal/mol, respectivement, dans les conformations **EE**, **ZE** et **ZZ** du **CCIM**.

Nous remarquons que la forme **EZ** du **CCIM** est stabilisée par interaction du doublet électronique de l'azote **N₂** avec l'orbital π anti-liante de la liaison **C₃-O₄** ($n_{N_2}^{\sigma} \rightarrow \pi_{C_3-O_4}^*$). L'énergie par interaction stabilisante intramoléculaire $E^{(2)}$ est de 11.06 (18.43) Kcal/mol, au niveau **B3LYP/3-21G*(6-31G*)**.

Tableau 10: Les énergies de stabilisation E^2 (Kcal/mol) par interactions entre les NBO_s i et j dans les conformations EZ, EE, ZE et ZZ du CCIM au niveau B3LYP en utilisant les bases 3-21G* et 6-31G*.

Interactions NBO(i) → NBO(j)	E^2 (i,j) (kcal/mol)							
	B3LYP/3-21G*				B3LYP/6-31G*			
	EZ	EE	ZE	ZZ	EZ	EE	ZE	ZZ
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$	≤0.50	0.55	≤0.50	≤0.50	≤0.50	0.96	0.93	≤0.50
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-C9}^*$	0.61	≤0.50	≤0.50	≤0.50	1.37	≤0.50	≤0.50	1.27
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$	18.37	21.99	19.22	27.83	9.55	22.23	20.76	25.74
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-C9}^*$	1.40	≤0.50	≤0.50	≤0.50	2.44	≤0.50	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{C1-O16} \rightarrow \sigma_{N2-C9}^*$	2.68	2.95	≤0.50	≤0.50	3.14	3.26	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{N2-C9} \rightarrow \sigma_{C1-O16}^*$	2.76	2.03	≤0.50	≤0.50	4.07	3.30	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{C3-O4} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	≤0.50	1.53	1.43	≤0.50	≤0.50	1.93	1.74	≤0.50
$\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$	4.23	6.91	7.58	4.66	2.61	5.90	6.29	3.91
$\sigma_{C3-C9} \rightarrow \sigma_{C1-O16}^*$	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{C3-C9} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	3.02	≤0.50	≤0.50	3.09	3.17	0.58	0.56	3.52
$\sigma_{C3-C9} \rightarrow \sigma_{N2-C9}^*$	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50
$\sigma_{O16-C17} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	0.88	0.81	≤0.50	≤0.50	≤0.50	≤0.50	0.85	≤0.50
$\sigma_{O16-C17} \rightarrow \sigma_{C1-C21}^*$	2.05	1.88	≤0.50	1.48	2.79	2.64	0.58	1.84
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C1-C21}^*$	13.10	16.77	7.52	5.52	14.57	17.22	3.45	3.24
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C1-O16}^*$	14.67	20.13	34.75	28.06	9.41	11.34	23.90	23.42
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$	10.24	7.86	8.36	13.20	5.99	4.96	4.78	11.41
$n_{N2}^* \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$	11.06	1.07	≤0.50	≤0.50	18.43	0.65	≤0.50	≤0.50
$n_{N2}^* \rightarrow \sigma_{C3-C9}^*$	1.90	9.84	9.86	3.41	≤0.50	10.78	10.54	1.89
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{N2-C9}^*$	1.56	0.65	≤0.50	2.65	1.74	1.35	1.23	2.03
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{C3-C9}^*$	0.75	0.88	1.06	≤0.50	2.27	1.70	1.71	2.03
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{N2-C9}^*$	25.98	26.60	27.06	24.17	25.04	24.29	24.52	25.26
$n_{O4}^* \rightarrow \sigma_{C3-C9}^*$	17.64	18.41	17.88	17.29	18.54	18.86	18.82	18.42
$n_{O16}^* \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	4.63	4.46	7.27	11.05	6.47	6.31	10.75	11.21
$n_{O16}^* \rightarrow \sigma_{C1-C21}^*$	1.17	1.02	1.63	2.24	0.74	0.69	5.91	1.53
$n_{O16}^* \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$	46.73	46.84	5.14	49.87	40.79	44.57	9.45	35.00

III- Conclusion :

L'analyse **NBO** montre que :

- La structure gauche du **NMF** n'est pas plane.
- La double liaison **C=N** dans le **NMF** n'est pas conjuguée avec la double liaison **C=O**.
- les deux formes **Trans-Cis** et **Trans-Trans** du **NHMF** et du **NMMF** sont planes.
- Le **CCIM** est gauche dans sa structure la plus stable (**EZ**), résultats comparables à ceux obtenus pour le système modèle, le **NMF**. Ces résultats conduisent à conclure que les imidates, contenant le chaînon **C=N-C=O**, ne présentent pas de liaisons délocalisées. Ecartant 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 et la réactivité des imidates N-acylés.

L'étude structurale du **NHMF** et du **NMMF** montre que la forme **Trans-Trans** est moins stable thermodynamiquement que la forme **Trans-Cis**.

-La double 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**).

Bibliographie

- [1] Dmitriy Yu. Afanas'yev, Alexander V. Prosyaniuk, *Theochem* 730, 45-49, **2005**.
- [2] P. M. Manoury, *J. Med. Chem.* 29, 19, **1986**.
- [3] R. A. Hardy Jr, J. S. Babber *U. S.* 95, 62258, **1981**.
- [4] V. K. Pandey. *Biol. Mem.* 8, 74, **1983**.
- [5] H.I. Wishe, G. Rollee-Getz, ed. *Goldsmith, Growth* 43 (4), 138, **1979**.
- Mothes W. *U. Exp, App. Acarol.* 8, 27, **1990**.
- Ruediger W. *Benz, J. Biosci,* 34c,1055, **1979**.
- [6] P. N. Preston, Ed. *Wiley New York*, 46, **1986**.
- [7] R. W. Ward, E. Carl, *J. Agric. Food Chem* 34, 1005, **1986**.
- [8] A. Harizi, T. Jouini, B. Hajjem, H. Zentour et B. Baccar, *J. Soc. Alger. Chim.* 10, 121, **2000**.
- [9] M. Brahimi, Y. Belmiloud and D. Khefache, *THEOCHEM* 759, 1-10, **2006**.
- [10] R. Allman, R. Kupfer, M. Nagel, E.U. Wurthwein, *Chem. Ber.* 117, 1597-1605, **1984**.
- [11] A. Widdig, E. Kuehle, F. Grewe. *German Patent.* 79, 115589, **1973**.
- [12] P. Bour, C. N Tam, J. Sopkova, F. R, Trouw, *J. Chem. Phys,* 108, 351, **1998**.
- [13] V. Renugo palakrishnan, G. Madrid, G. Cuevas, A. Thagler, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem.Sci),* 112, 35, **2000**.
- [14] Sanddorfy C. *The chemistry of the carbone-nitrogene double bond*, Ed by Saul Petai
Ch :1, P :2 *New York interscience publishers* **1970**.
- [15] *Hund Book of chemistry and physics.* David R. Lide (Edition **1992-1993**).
- [16] R. Larabi and M. Brahimi, *International Symposium of Theoretical Chemistry ISTC'08*,
30/05/08- 01/06/08, *Alger*, **2008**.
- [17] Y. Belmiloud, *Thèse de Magister, USTHB, Alger*, **2003**.
- [18] M. Traetteberg, *J. Mol. Struc.* 48, 395, **1978**.
- [19] P. Jacques, O. Chalvet, *J. Mol. Struct,* 68, 215, **1980**.
- [20] N.Trong Anh, *Orbitales Frontières, Inter Editions, Paris*, **1995**.

PARTIE B

Etude de la tautomérie du N-Hydroxy Méthylène Formamide

I- Introduction

Le concept moderne, de la liaison hydrogène, est basé sur le principe d'électronégativité des atomes. Elle s'établit entre un atome d'hydrogène relié par une liaison covalente à un atome électronégatif X (X-H) et le doublet d'un autre atome Y lui aussi électronégatif ; Y peut aussi représenté par un anion. X et Y sont des atomes appartenant à une même ou une molécule différente.

La liaison hydrogène est représentée par la notation : X-H----Y

Le transfert de proton à travers la liaison hydrogène est une des plus simples et fondamentales réactions en chimie et en biochimie [1-3]. Il intervient dans plusieurs réactions d'oxydoréduction [4]. Un transfert multiple 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 [5]. Ce type de réaction intervient dans les complexes d'eau qui sont liés par des liaisons hydrogènes et dans les enzymes [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 théorique [7].

Le phénomène de tautomérie apparaît dans les cas où un atome d'hydrogène peut se déplacer d'un atome à un autre dans une hétéro molécule.

Les équilibres tautomères jouent un rôle très important en biologie. Ils présentent un grand intérêt, pour la compréhension des phénomènes liés à l'interaction enzyme-substrat [8]. Depuis la découverte de la structure hélicoïdale de la molécule d'ADN, les équilibres tautomères continuent à 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 la molécule d'ADN. Löwdin [9] donna une impulsion nouvelle à l'étude de la tautomérie lorsqu'il émit l'hypothèse que les mutations spontanées, peuvent être le résultat d'un transfert de proton d'un site à l'autre sur la molécule d'ADN [9-12]. L'étude des

équilibres tautomères a également été déterminante dans l'interprétation des mécanismes réactionnels [13] en chimie organique. Ce qui caractérise généralement les équilibres tautomères, c'est leur grande sensibilité à un changement d'environnement (effets de solvant).

Différents auteurs ont récemment étudié l'équilibre tautomère dans le formamide (**figure 01**) 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, à savoir le **NHMF**.

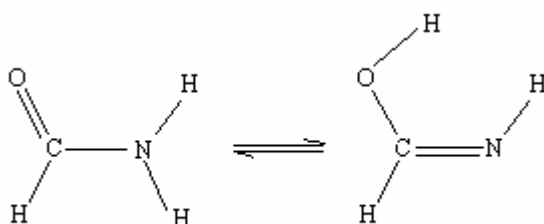


Figure 01: L'équilibre tautomère dans le Formamide.

Le **NHMF** est le plus petit imidate N-acylé qui se présente théoriquement sous 4 formes isomères **trans-trans**, **cis-cis**, **trans-cis** et **cis-trans** représentées sur la **figure 02**.

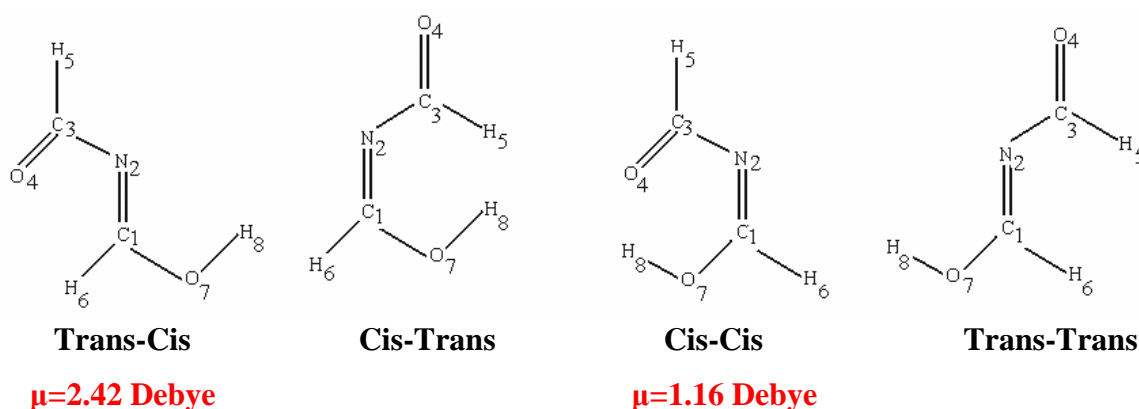


Figure 02 : Les différents isomères géométriques du **NHMF**.

L'étude théorique menée sur ce composé montre que la stabilité des structures varie comme suit: **Cis-Cis** > **Trans-Cis** > **Trans-Trans** > **Cis-Trans** [14].

Dans ce travail on s'intéressera à l'équilibre tautomère engendré par la structure trans-cis qui possède un moment dipolaire 2 fois plus grand que celui de la structure cis-cis la plus stable. Cette différence entre les moments dipolaires confère à la configuration trans-cis une plus grande stabilité en milieu polaire à cause des interactions dipole-dipole. En effet, l'hydrogène H_8 porté par O_7 peut se déplacer vers N_2 donnant lieu à une forme tautomère du **NHMF** qui est le **N-Formyl Formamide (NFF)** (**figure 03**).

Signalons par ailleurs que le **NFF** est utilisé dans la synthèse des polymères organiques [15].

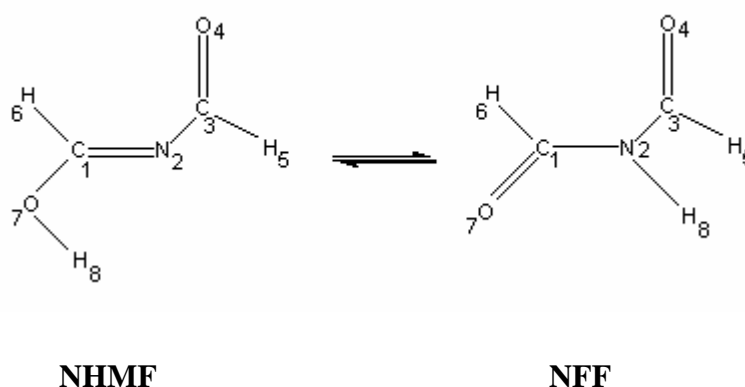


Figure 03 : L'équilibre tautomère du **NHMF** avec **NFF**.

Afin 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 tautomère: non assisté (phase gazeuse), assisté par une seule molécule H_2O , assisté par deux molécules H_2O (phase hydratée) et auto-assisté (dans le dimère du **NHMF**) [16]. Nous avons aussi examiné l'effet, du dopage du **NHMF** par un cation métallique (Na^+), sur la structure et l'énergétique du complexe formé. Nous avons également analysé au moyen de la théorie **NBO** les modifications induites par le dopage, sur la forme des orbitales moléculaires.

II- Résultats et discussions :

L'étude de ces équilibres tautomères et l'optimisation des structures géométriques des minima locaux et des états de transition ont été faites au niveau ab-initio, **HF**, **Post-HF** (théorie de perturbation du second ordre de Möller Plesset **MP2**) et au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT/B3LYP** en utilisant les bases **6-31G*** et **6-311G***.

II-1- L'équilibre tautomère en phase gazeuse

II-1-1-Géométrie et énergétique:

-Géométrie :

Sur les **figures 04-a** et **04-b** nous reportons les résultats structuraux obtenus aux différents niveaux théoriques.

D'après les études effectuées sur le mécanisme non assisté (**NHMF** → **TS** → **NFF**), l'état de transition apparaît comme un cycle coplanaire à quatre membres, nous remarquons que dans la forme **NHMF** l'angle dièdre $C_1N_2C_3O_4$ varie selon le niveau théorique utilisé, il vaut 0 (9.4) degrés au niveau **HF**, 28.2 (32.7) degrés au niveau **MP2** et 23.8 (27.9) degrés au niveau **B3LYP/6-31G*(6-311G*)**. Tous les niveaux théoriques montrent que les deux liaisons C=N et C=O ne sont pas conjuguées dans ce conformère. La forme **NFF** présente une structure plane à tous les niveaux théoriques. La liaison C=O a la même valeur dans le réactif, l'état de transition et enfin le produit. L'angle de liaison $N_2C_1O_7$ est compressé de 13.7 (13.3) degrés à l'état de transition au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)** pour le **NHMF**. La liaison C=N s'est allongée de 1.283(1.279) Å à 1.394(1.395) Å et la liaison C-N se rétrécit de 1.413(1.414) Å à 1.388(1.389) Å pour atteindre la forme **NFF** au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)**.

Nous remarquons, dans tous les cas, que la liaison C-O se rétrécit quand la liaison C=N s'allonge.

Les paramètres géométriques calculés par la méthode **DFT/B3LYP** sont en bon accord avec ceux obtenus au niveau **MP2**.

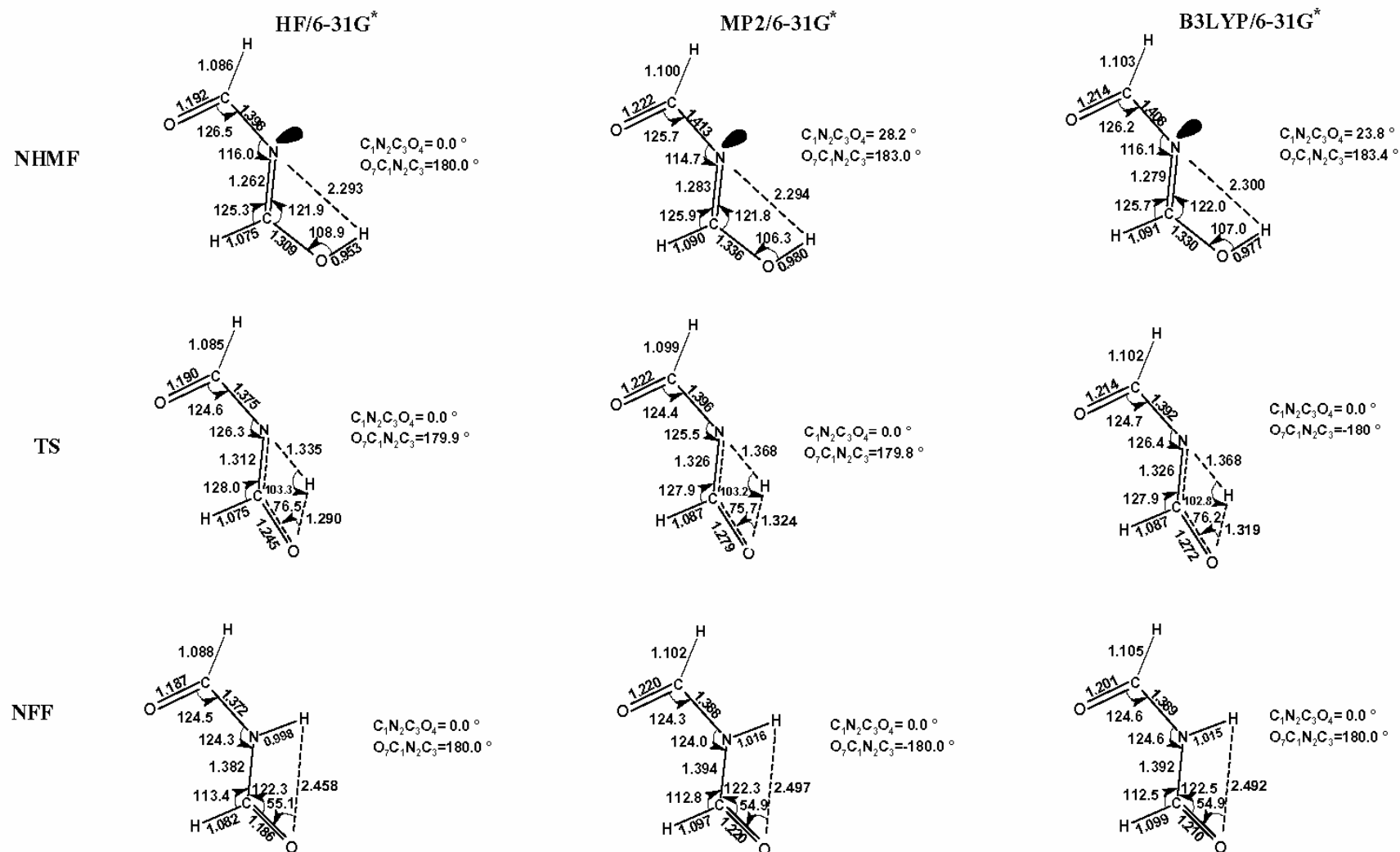


Figure 04-a: Les différentes structures en phase gazeuse au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-31G***.
Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

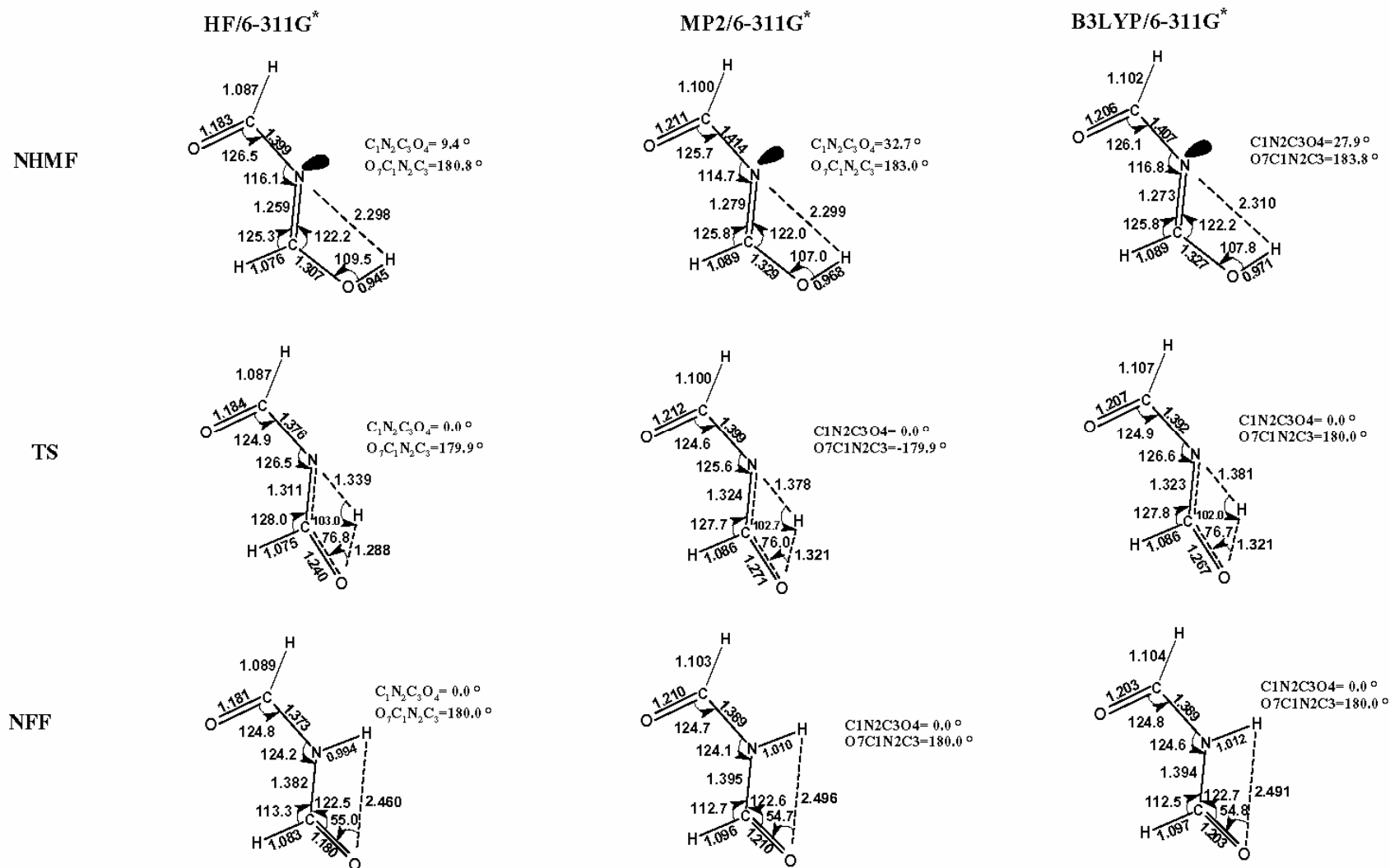


Figure 04-b: Les différentes structures en phase gazeuse au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-311G***.
 Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

- Energétique :

Les diagrammes énergétiques sont reportés sur les **figures 05-a** et **05-b**.

Il ressort de ceux-ci que l'énergie de la réaction **NHMF** → **NFF** est exothermique de 16.58 (17.42) Kcal/mol au niveau **HF/6-31G*(6-311G*)**, de 16.72 (17.61) Kcal/mol au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)** et de 16.24 (17.29) au niveau **B3LYP/6-31G*(6-311G*)**, ainsi la forme **NFF** est plus stable que la forme **NHMF**.

Le changement de structure passe par un état de transition qui se situe à une barrière d'énergie de 45.97 Kcal/mol au niveau **HF/6-31G***, 45.85 Kcal/mol au niveau **MP2/6-31G*** et de 31.20 Kcal/mol au niveau **B3LYP/6-31G***. L'extension de la base **6-31G*** à **6-311G*** entraîne une légère élévation de la barrière d'énergie, respectivement de 1.89, de 1.99 et de 1.48 Kcal/mol au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP**.

Cette haute barrière d'énergie, à l'état gazeux, laisse penser que les deux formes pourraient exister simultanément.

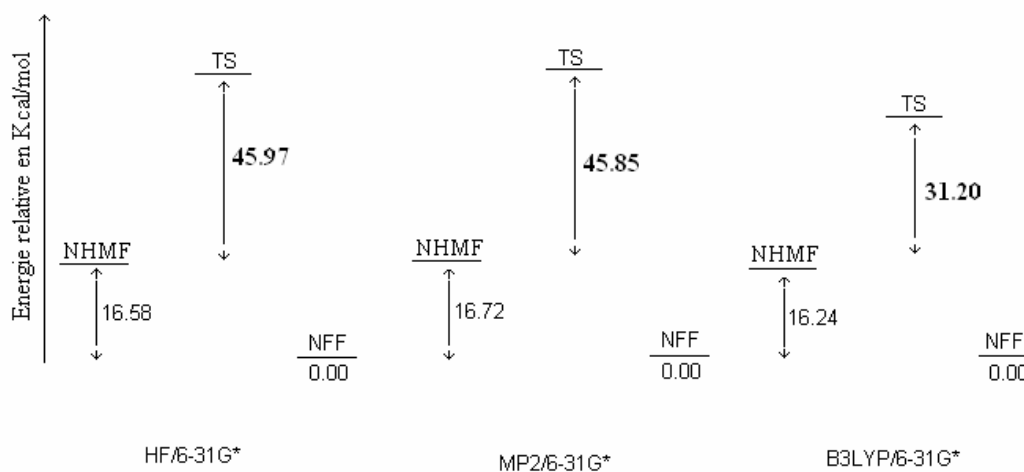


Figure 05-a: Diagramme énergétique de l'état isolé au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-31G***.

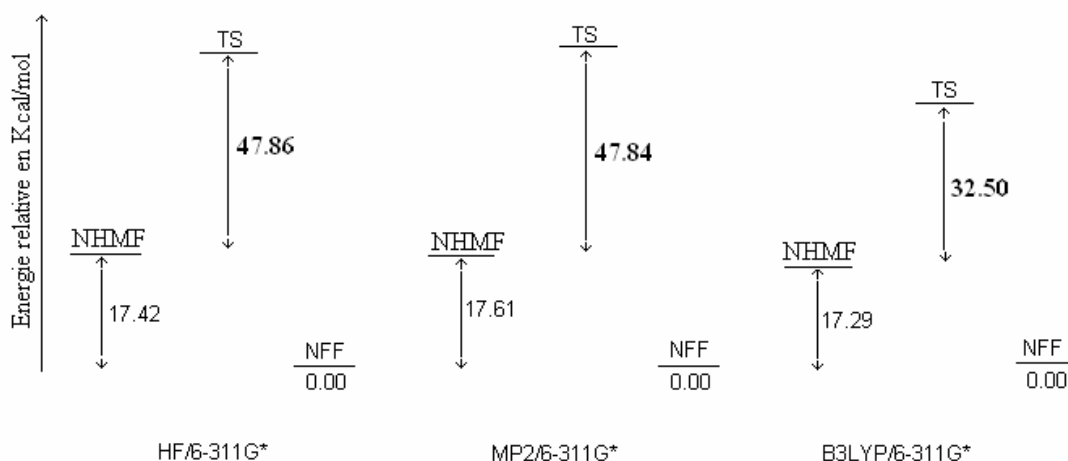


Figure 05-b: Diagramme énergétique de l'état isolé au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-311G***.

II-2- L'équilibre tautomère assisté par une molécule d'eau

II-2-1- Géométrie et énergétique:

- Géométrie :

Sur les **figures 06-a** et **06-b** on reporte les paramètres géométriques de l'équilibre tautomère assisté par une molécule d'eau du **NHMF**, au niveau **HF**, **MP2** et **DFT/B3LYP** avec les différentes bases **6-31G*** et **6-311G***.

Dans le cas de l'équilibre assisté par une molécule d'eau :

(NHMF (H₂O) → TS (H₂O) → NFF (H₂O)), la géométrie la plus stable du réactif **NHMF (H₂O)** est une structure cyclique à double liaison hydrogène. Ces deux liaisons hydrogène sont de 2.205 (2.253) Å et 1.833 (1.814) Å, respectivement, au niveau **HF/6-31G*(6-311G*)** et de 2.006 (2.066) Å et 1.721 (1.708) Å, respectivement, au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)**.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Ai-Ping-Fu et Coll dans l'étude du transfert de proton dans le formamide [17].

Le produit **NFF (H₂O)** est aussi un système à double liaisons hydrogène de longueur 2.014 (2.055) Å et 1.932 (1.908) Å, respectivement, au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)**. L'angle N₂C₁O₇ est compressé par seulement 1.3 (1.2) degrés au niveau **MP2/6-31G* (6-311G*)** en comparaison avec l'équilibre non assisté, où le même angle s'est va rétrécie de 13.7 (13.3) degrés.

Le passage de la forme **NHMF** isolée à la forme hydratée, conduit à une variation nette de l'angle dièdre $C_1N_2C_3O_4$. Au niveau **B3LYP**, sa valeur passe de 23.8 à 4.7 degrés avec la base **6-31G*** et de 27.9 à 11.3 degrés avec la base **6-311G***. Au niveau **MP2**, sa valeur passe de 28.2 à 12.6 degrés avec la base **6-31G*** et de 32.7 à 21.2 degrés avec la base **6-311G***. Au niveau **HF**, sa valeur passe de 0 à 2.8 degrés avec la base **6-31G*** et de 9.4 à 2.9 degrés avec la base **6-311G***. Ainsi l'introduction de la molécule d'eau a un effet sur la planéité du système, mais pas sur la délocalisation des électrons π . En fait, les liaisons C=N et C=O correspondent dans tous les cas à des liaisons localisées. Par contre dans la forme **NFF**, nous remarquons dans tous les cas que l'effet de solvant est pratiquement nul.

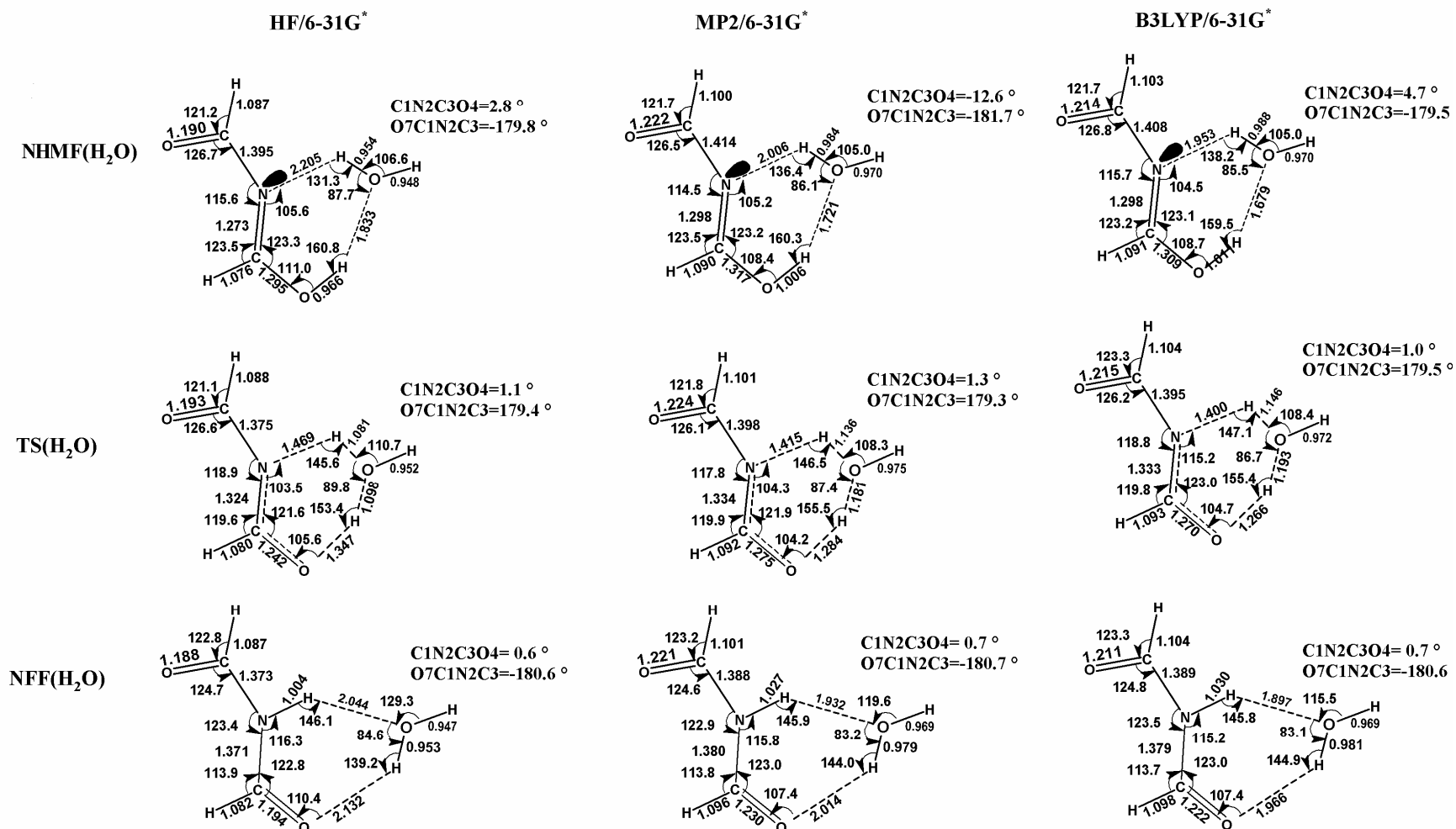


Figure 06-a: Les différentes structures en phase hydratées (assisté par une molécule d'eau) au niveau HF, MP2 et B3LYP avec la base 6-31G*. Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

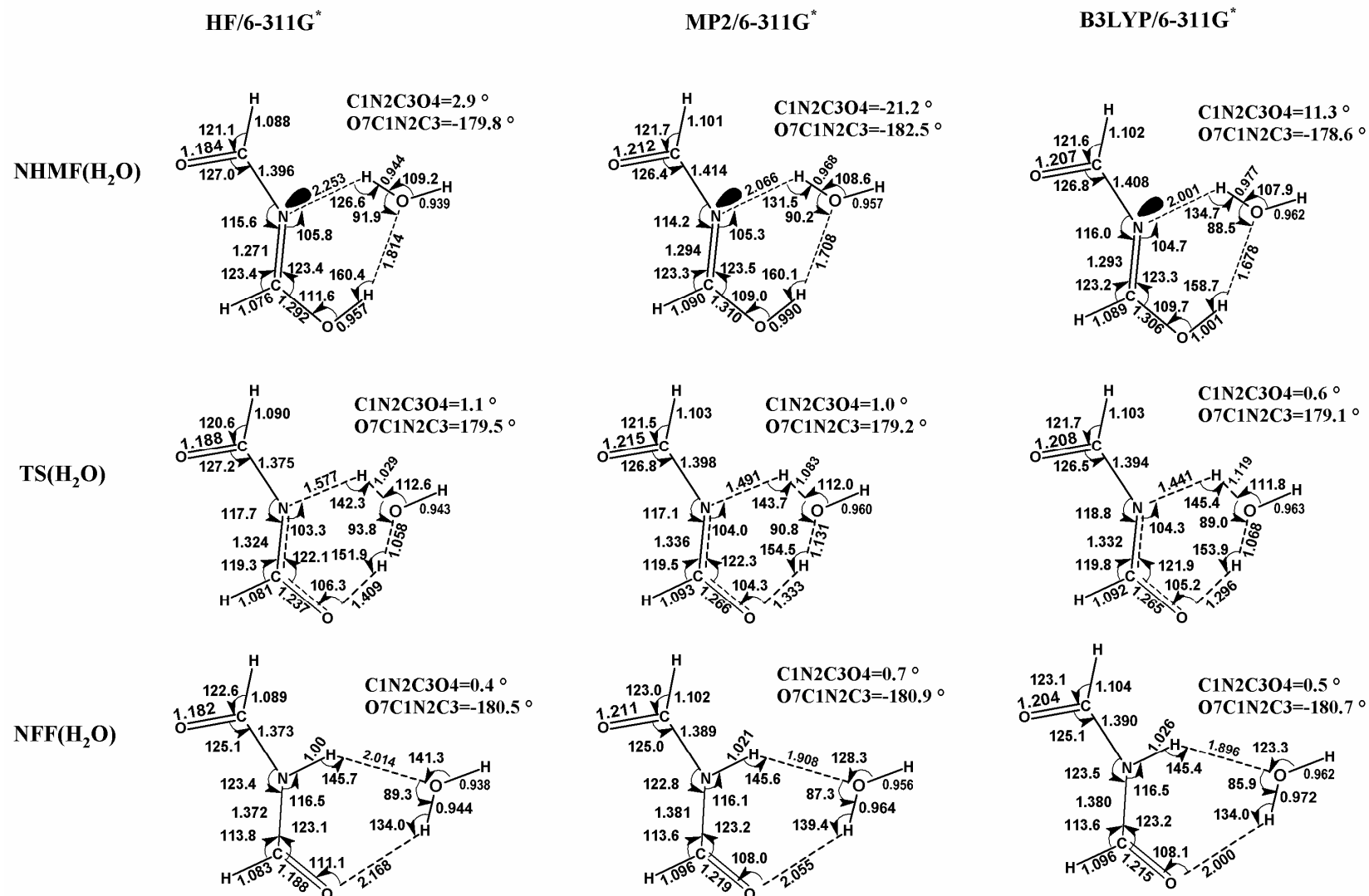


Figure 06-b: Les différentes structures en phase hydratées (assisté par une molécule d'eau) au niveau HF, MP2 et B3LYP avec la base 6-311G*. Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

- Energétique :

Les diagrammes énergétiques sont reportés sur les **Figures 07-a** et **07-b**.

L'examen de ces diagrammes, montre que la réaction **NHMF (H₂O) → NFF(H₂O)** est également exothermique, nous constatons que les deux formes **NHMF** et **NFF** hydratées sont légèrement stabilisées par rapport aux formes isolées. L'écart énergétique entre les deux réactions diminue de 1.32 (1.47) Kcal/mol respectivement au niveau **HF/6-31G*(6-311G*)**, de 1.12 (1.27) Kcal/mol respectivement au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)** et de 3.25 (3.23) Kcal/mol respectivement au niveau **B3LYP/6-31G* (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 23.13 (24.30) Kcal/mol respectivement au niveau **HF/6-31G*(6-311G*)**, de 22.37 (23.83) respectivement au niveau **MP2/6-31G*(6-311G*)** et il est de 8.80 (10.15) Kcal/mol respectivement au niveau **B3LYP/6-31G* (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.

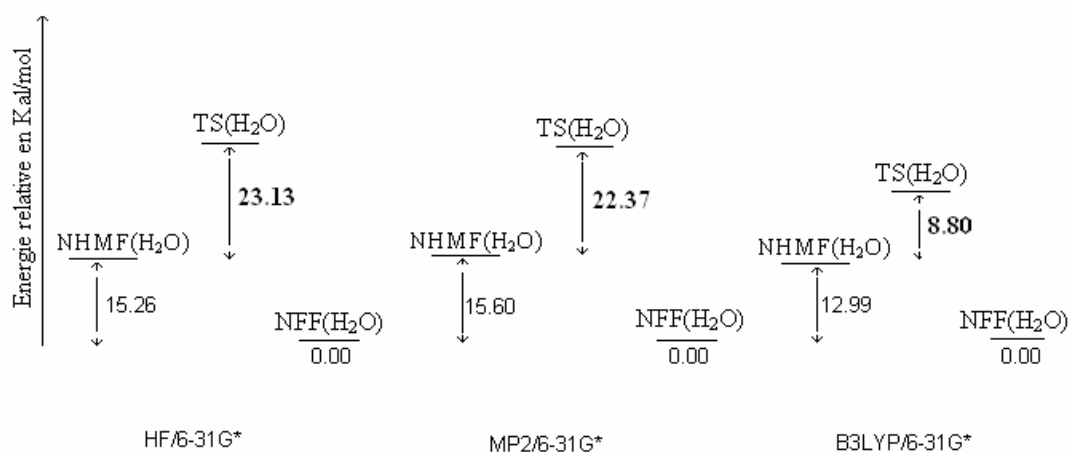


Figure 07-a: Diagramme énergétique de l'état hydraté (assisté par une molécule d'eau) au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-31G***.

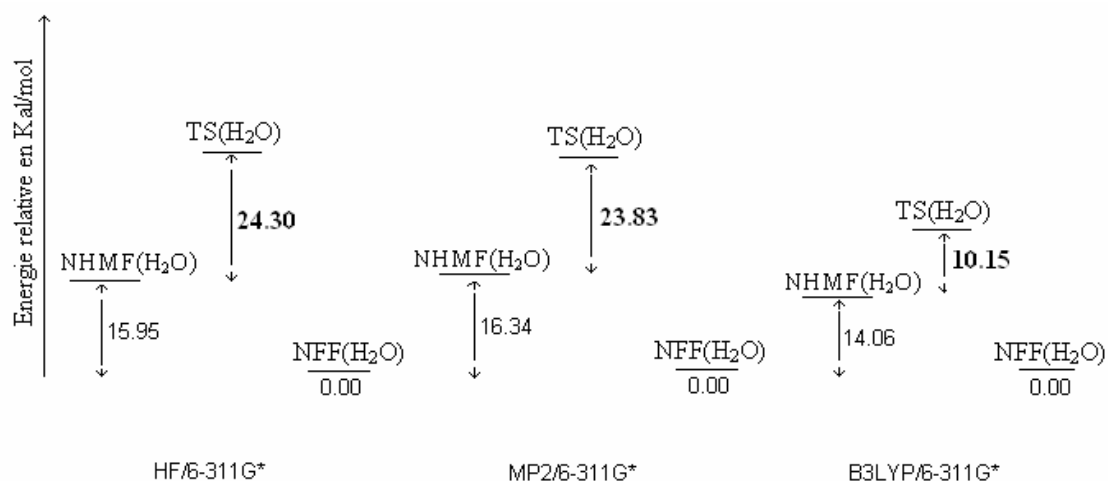


Figure 07-b: Diagramme énergétique de l'état hydraté (assisté par une molécule d'eau) au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-311G***.

II-3- L'équilibre tautomère assisté par deux molécules d'eau

II-3-1 Géométrie et énergétique:

- Géométrie

Sur les **figures 08-a** et **08-b** nous reportons les structures obtenues à tous les niveaux théoriques.

L'équilibre tautomère assisté deux molécules d'eau conduit aux mêmes résultats que précédemment (assisté par une seule molécule d'eau) à tous les niveaux théoriques. Les deux molécules H₂O facilitent le transfert de proton de l'oxygène **O₇** vers l'azote **N₂**. Nous remarquons, dans tous les cas, que le **NHMF (H₂O)₂** est un cycle coplanaire a huit membres due à la formation de trois liaisons hydrogènes de longueurs de 1.845 (1.851) Å, 1.579 (1.570) Å et 1.684 (1.677) Å, respectivement, au niveau **B3LYP/6-31G*(6-311G*)**. Nous remarquons aussi que la forme **TS (H₂O)₂** est quasi-linéaire, cela est dû aux valeurs des angles de valences NHO, OHO et OHO qui sont respectivement, de l'ordre de 171.2°, 165.7° et 176.8° au niveau **B3LYP/6-31G***. Par contre dans la structure **TS (H₂O)**, les angles NHO et OHO sont de l'ordre de 147.1° et 155.4° au niveau **B3LYP/6-31G*** et la structure **TS** possède un angle NHO qui est de l'ordre 102.8° au même niveau théorique.

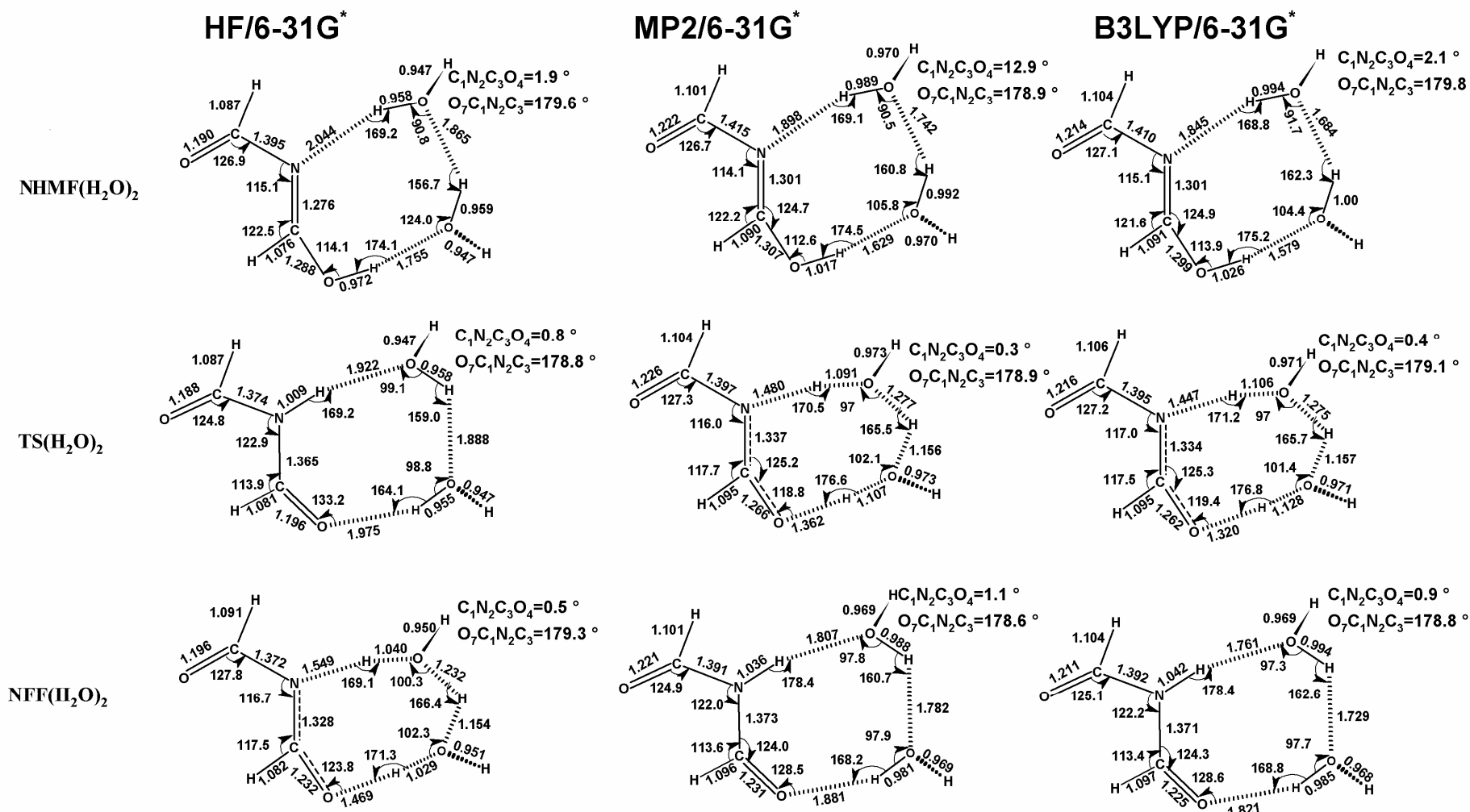


Figure 08-a: Les différentes structures en phase hydratées (assisté par deux molécules H₂O) au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-31G***. Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

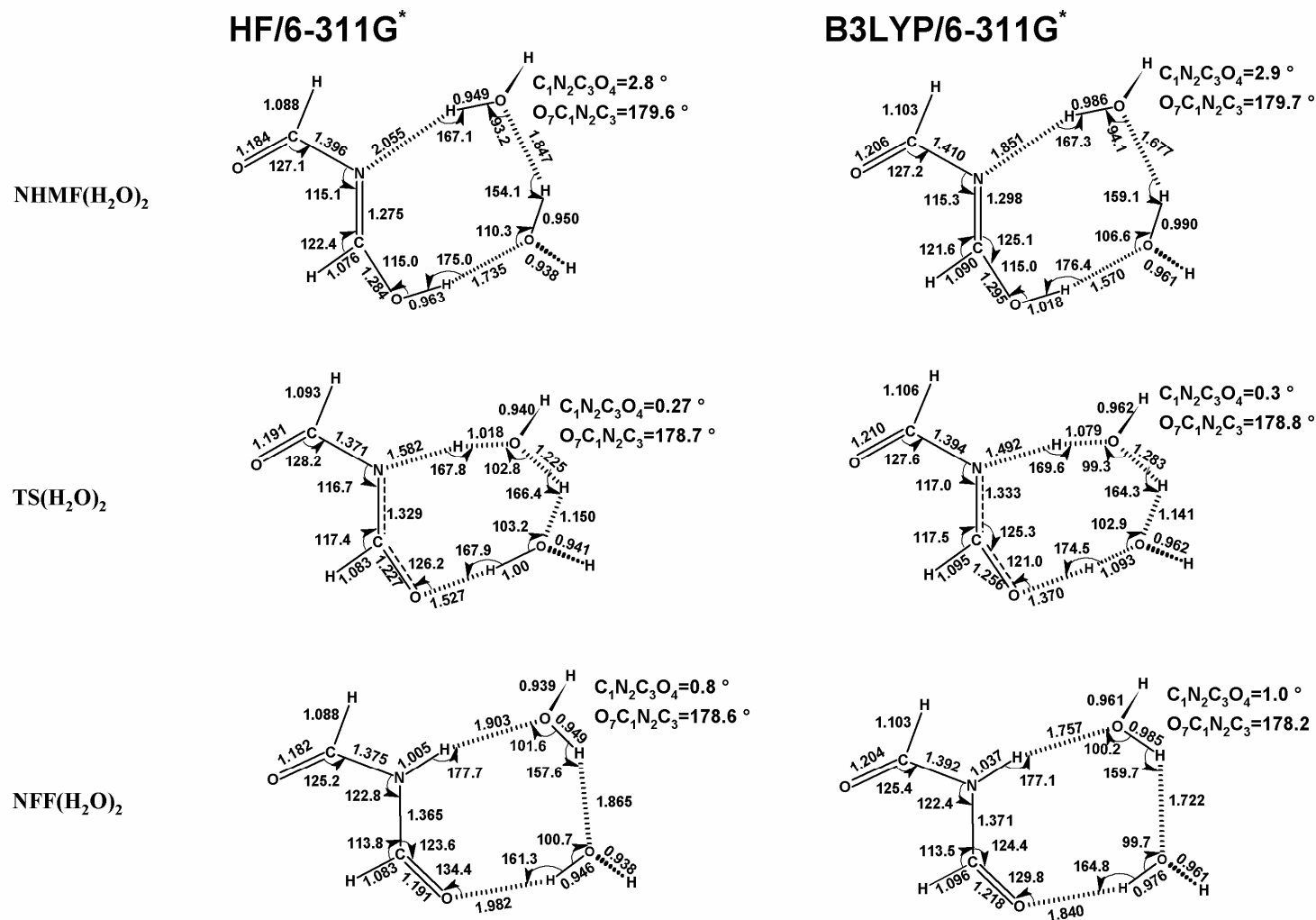


Figure 08-b: Les différentes structures en phase hydratées (assisté par deux molécules H₂O) au niveau **HF** et **B3LYP** avec la base **6-311G***. Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

- Energétique :

Les diagrammes énergétiques sont reportés sur les **figures 09-a** et **09-b**.

Les résultats, obtenus aux différents niveaux théoriques, montrent que la transformation $\text{NHMF}(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{NFF}(\text{H}_2\text{O})_2$ est exothermique de 16.04 (16.80) Kcal/mol au niveau **HF/6-31G*(6-311G*)**, de 12.88 (13.46) Kcal/mol au niveau **B3LYP/6-31G*(6-311G*)** et de 16.41 kcal/mol au niveau **MP2/6-31G***. Les barrières énergétiques sont du même ordre de grandeurs avec ceux obtenus dans le cas de transfert de proton assisté par une seule molécule H_2O . Elle sont de l'ordre de 23.27 (23.49) Kcal/mol au niveau **HF/6-31G*(6-311G*)** et de 22.53 Kcal/mol au niveau **MP2/6-31G***. L'utilisation de la méthode **DFT/B3LYP** conduit à une diminution de cette barrière énergétique à une valeur de 7.33 (7.88) kcal/mol avec la base **6-31G*(6-311G*)**.

Ce qui prouve le fait d'ajouter d'autres molécules d'eau n'aura pas d'effet sur les différentes valeurs énergétiques.

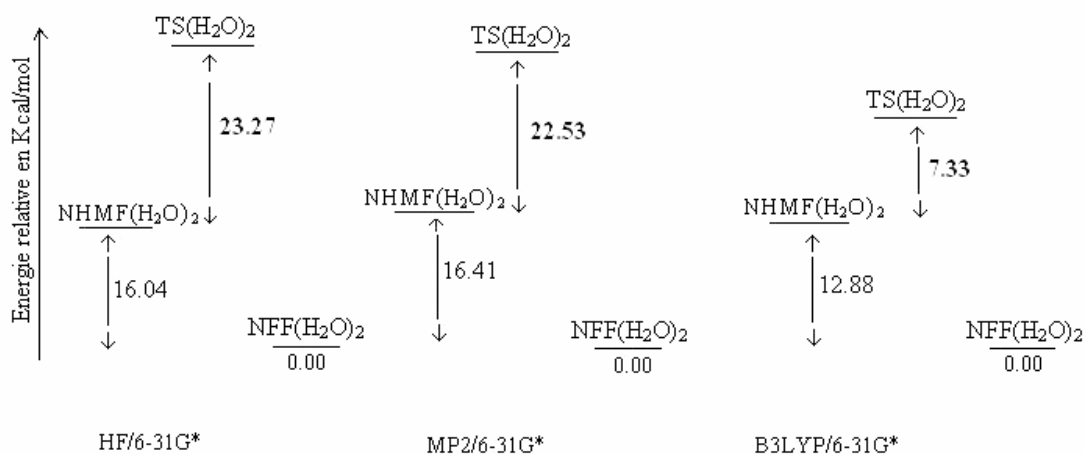


Figure 09-a: Diagramme énergétique de l'état hydraté (assisté par deux molécules H_2O) au niveau **HF**, **MP2** et **B3LYP** avec la base **6-31G***.

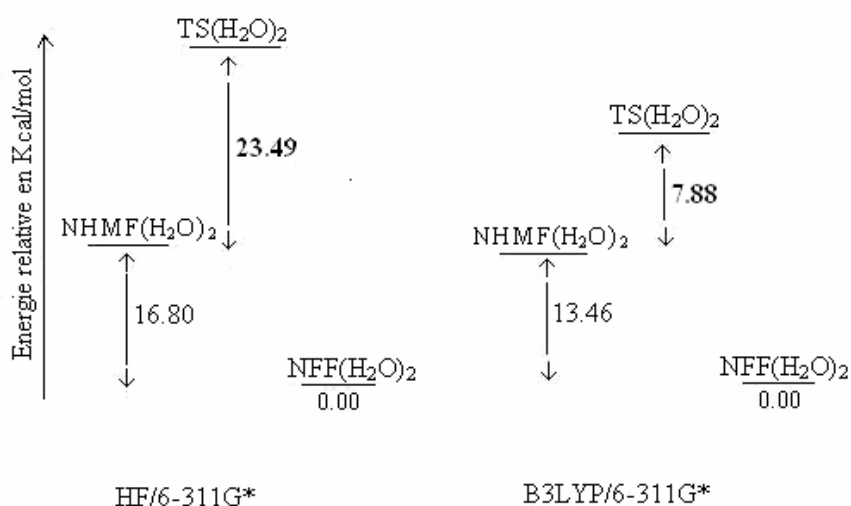


Figure 09-b: Diagramme énergétique de l'état hydraté (assisté par deux molécules H₂O) au niveau **HF** et **B3LYP** avec la base **6-311G***.

II-4- L'équilibre tautomère auto assisté

II-4-1 Géométrie et énergétique:

- Géométrie :

Dans l'équilibre tautomère auto assisté, les géométries optimisées, des minima locaux et des états de transitions au niveau **HF** et **DFT/B3LYP** avec la base **6-31G***, sont illustrés par la **figure 10**.

Nous remarquons que le **NHMF-dimère** est un cycle coplanaire à huit membres qui se forme avec deux liaisons hydrogènes équivalentes et de longueurs 1.851 et 1.590 Å, respectivement au niveau **HF** et **B3LYP/6-31G***. De même, le **NFF-dimère** est une structure cyclique qui contient deux liaisons hydrogènes équivalentes de longueurs 1.984 et 1.864 Å, respectivement au niveau **HF** et **B3LYP/6-31G***. Dans le **NHMF-dimère**, l'angle **NHO** est quasi-linéaire, il est de 179.5 et de 179.1 degrés, respectivement au niveau **HF** et **B3LYP/6-31G***, ce qui faciliterait le transfert de l'atome d'hydrogène de l'oxygène vers l'azote. Dans tous les cas, les deux formes, **NHMF-dimère** et **NFF-dimère**, présentent des structures planes.

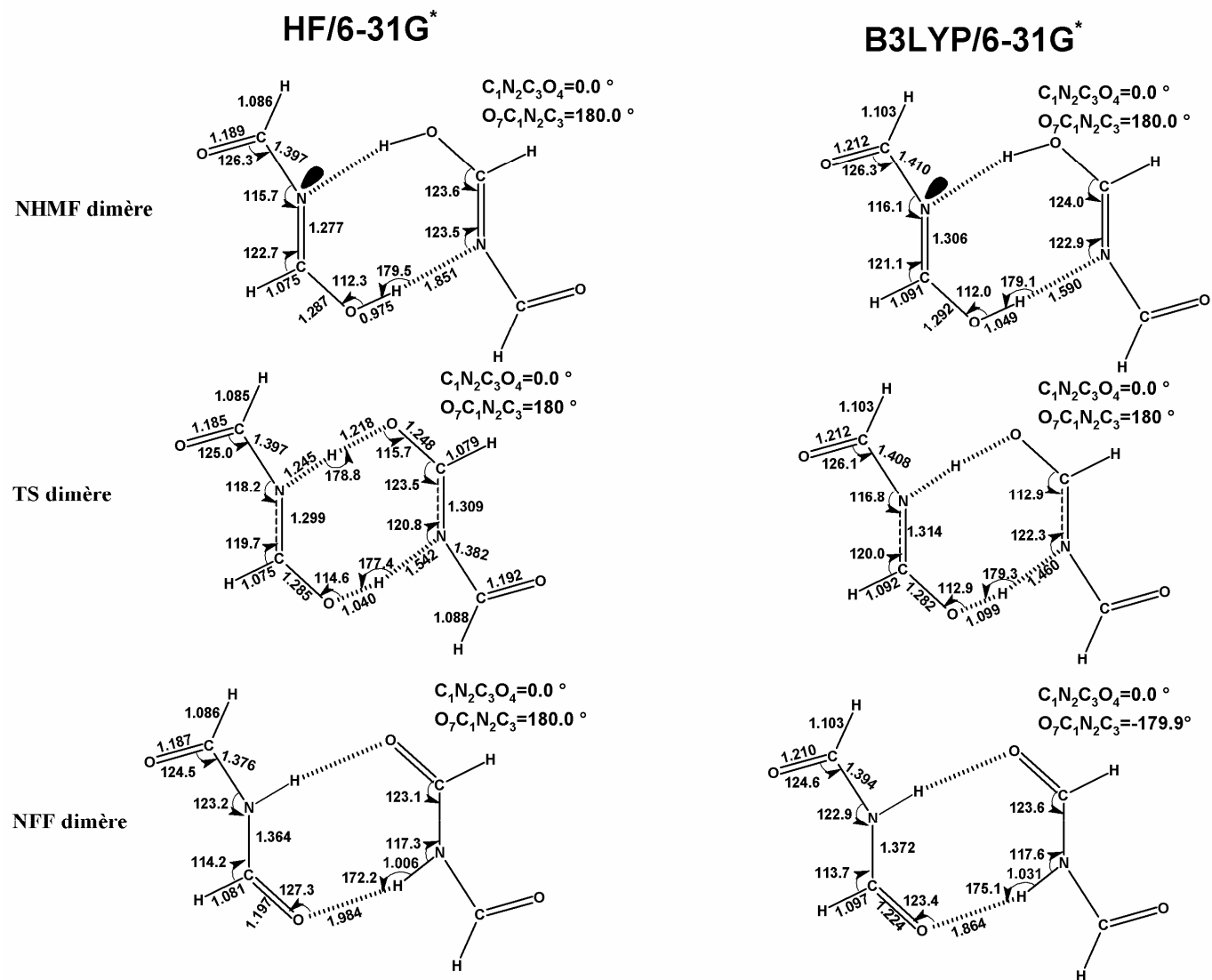


Figure 10: Les différentes structures auto assistées au niveau **HF** et **B3LYP** avec la base **6-31G***. Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

- Energétique :

Le diagramme énergétique est reporté sur la **figure 11**.

La transformation **NHMF-dimère** → **NFF-dimère** est exothermique de 30.78 Kcal/mol au niveau **HF/6-31G*** et de 25.55 Kcal/mol au niveau **B3LYP/6-31G***. Le changement de configuration passe par un état de transition qui se situe à une barrière d'énergie de l'ordre de 8.29 Kcal/mol au niveau **HF/6-31G*** et de 0.13 Kcal/mol au niveau **B3LYP/6-31G***.

Pour la tautomérisation du **NHMF-dimère**, la barrière d'énergie diminue également d'environ 90% en comparaison avec l'équilibre tautomère du **NHMF** à l'état isolé.

D'après cette étude, il ressort que l'équilibre tautomère s'établit de façon auto-assistée par le dimère du **NHMF** avec des barrières énergétiques assez faibles et des dispositions géométriques favorables aux transferts de proton.

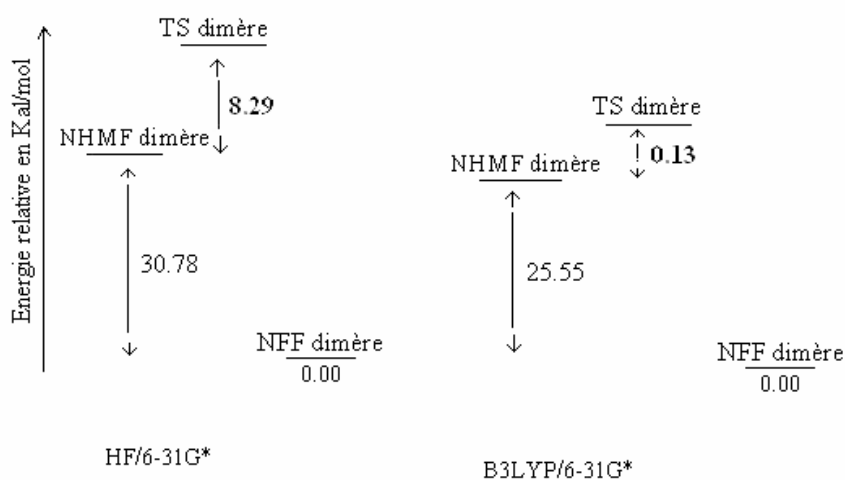


Figure 11: Le diagramme énergétique de l'équilibre tautomère auto assisté au niveau **HF** et **DFT/B3LYP** avec la base **6-31G***.

II-5- Dopage du NHMF par un cation métallique

II-5-1- Géométrie et énergétique :

Le rôle du cation métallique a notamment été étudié par les équipes de J. Bertran et G. Ohanessian [18-20] dans le cas de la glycine. Le cation Na^+ , cation dur, privilégie les interactions de nature électrostatique, principalement avec les groupements carbonyles polaires et riches en électrons, puis avec l'atome d'azote. Dans notre cas, l'étude théorique des différents conformères du NHMF, dopés par Na^+ , a été faite au niveau **HF** et **DFT/B3LYP** en utilisant la base **6-31G***. Cinq structures ont été identifiées. Elles sont représentées sur la **Figure 12**. L'interaction de la forme **Trans-Trans** du NHMF avec Na^+ conduit à deux structures nommées **(a)** et **(b)**. Dans ces deux formes, Na^+ est complexé à l'atome d'azote N_2 et l'oxygène O_4 de la fonction amide. La forme **(a)** présente une fonction oximine cis dont l'hydrogène est orienté pour interagir avec l'atome d'azote. Par contre l'interaction de la forme **Trans-Cis** du NHMF avec le sodium, donne trois complexes. Ils sont référencés par les lettres **(c)**, **(d)** et **(e)**. Dans la forme **(c)** le cation est complexé avec l'atome d'oxygène O_4 de la fonction amide. Dans **(d)**, Na^+ est coordonné à l'atome d'azote N_2 . Le conformère **(e)** présente quant à lui une coordination du sodium avec l'atome d'oxygène O_7 de la fonction imine.

Les calculs indiquent que le sodium a tendance à favoriser la structure **Trans-Trans**, par rapport à la structure **Trans-Cis** du NHMF.

Les énergies, de ces conformères à différents niveaux de calculs, sont données dans le **Tableau 01**. Les deux conformères de plus basse énergie sont **NHMF- Na^+ (a)** et **(b)**. Au niveau **HF/6-31G***, le conformère **(a)** est le plus stable de 0.7 Kcal/mol, tandis qu'en **B3LYP/6-31G***, c'est l'isomère **(b)** qui est le plus stable de 0.05 kcal/mol. Les conformères **(d)** et **(e)** ont des énergies plus élevées de l'ordre d'une vingtaine de kcal/mol.

Tableau 01 : Energies relatives en kcal/mol des complexes **NHMF-Na⁺** au niveau **HF/6-31G*** et **B3LYP/6-31G***.

Isomères	Energies relatives (Kcal/mol)	
	HF/6-31G*	B3LYP/6-31G*
NHMF-Na ⁺ (a)	0.0	0.0
NHMF-Na ⁺ (b)	0.7	-0.05
NHMF-Na ⁺ (c)	3.2	3.6
NHMF-Na ⁺ (d)	19.5	19.1
NHMF-Na ⁺ (e)	23.2	23.7

Dans le complexe **NHMF-Na⁺ (a)**, une rotation de zéro à 180.0° autour de la liaison **C₁-O₇** conduit à la forme **(b)**. Par contre, une rotation autour de la liaison **N₂-C₃** de 180.0° à 360°, conduit à la structure **(d)**.

Les transformations **NHMF-Na⁺ (a) → NHMF-Na⁺ (b)** et **NHMF-Na⁺ (a) → NHMF-Na⁺ (d)** sont endothermiques, de 0.7 et 19.5 kcal/mol, respectivement, au niveau **HF/6-31G***.

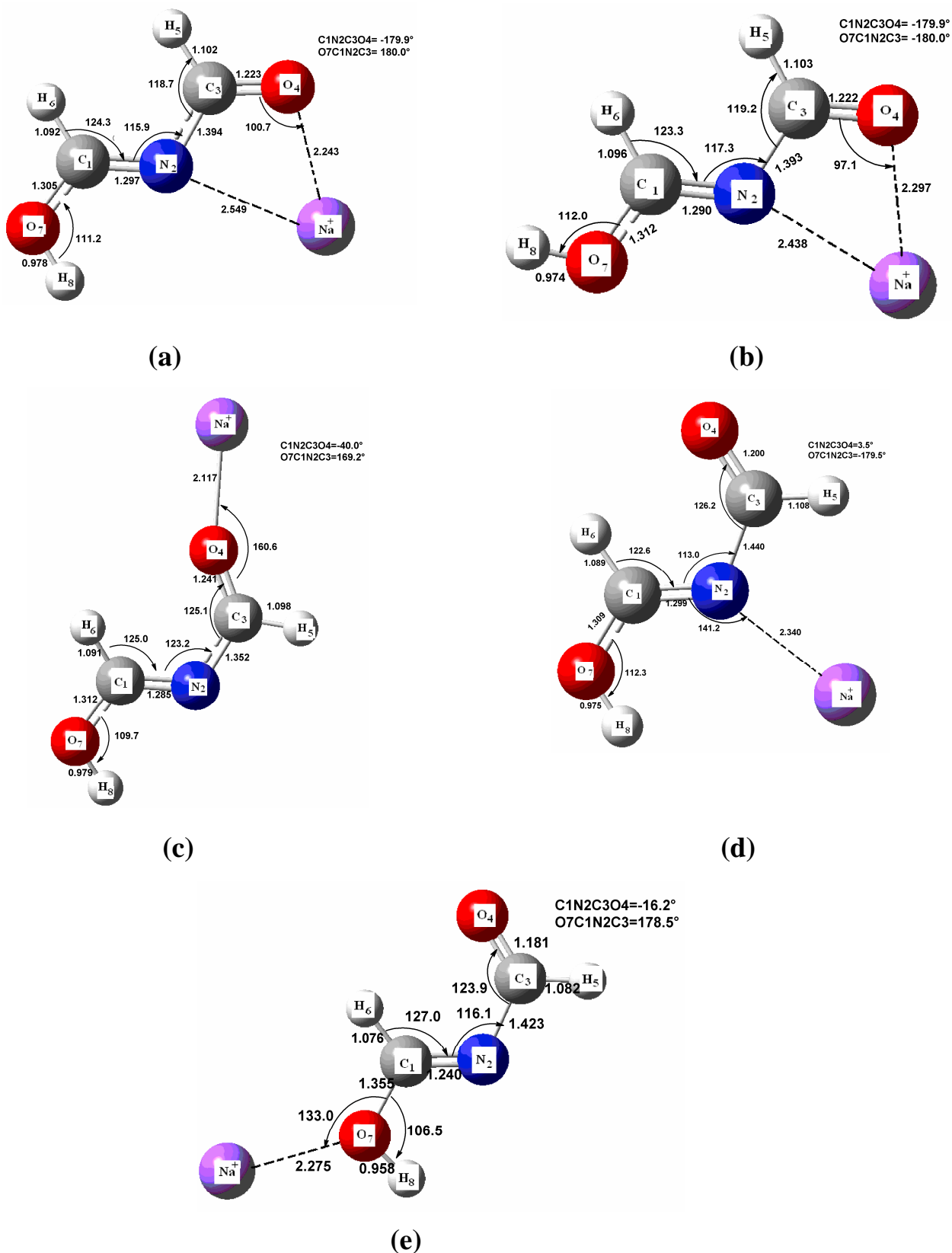


Figure 12: Structures optimisées, au niveau **B3LYP/6-31G***, des complexes **NHMF-Na⁺**.
Les distances sont en Å, les angles de valence et dièdre sont en degrés.

II-5-2- Analyse NBO des OM

Dans le but de comprendre le rôle de la délocalisation des électrons sur la stabilité des deux complexes **(a)** et **(b)**, nous avons effectué une analyse NBO [21], au moyen de la méthode **B3LYP/6-31G***, pour les cinq formes **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** et **(e)**.

Les énergies de délocalisation $E^{(2)}$, qui représentent les énergies de stabilisation associées à la délocalisation des électrons, sont données pour les cinq formes **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** et **(e)** dans le **Tableau 02**. Dans l'analyse NBO [21], l'énergie $E^{(2)}$ est l'énergie de stabilisation par interaction intramoléculaire entre une orbitale doublement occupée et une orbitale virtuelle. Comme la montre la **Figure 13** ci-dessous :

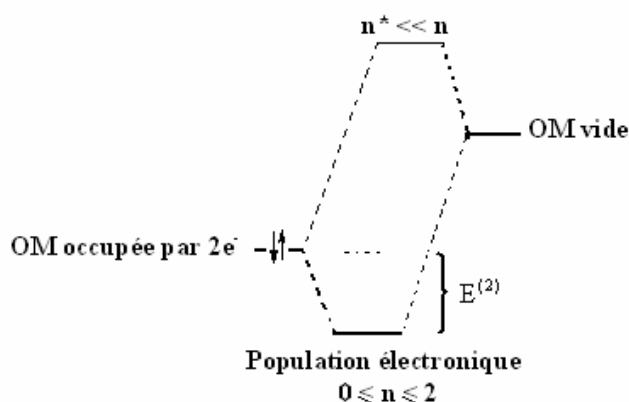


Figure 13: Représentation schématique de l'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ par effet donneur – accepteur intramoléculaire.

Si cette énergie est grande, il y a une grande interaction entre les **OM** donneurs et accepteurs [22].

Les résultats des énergies de stabilisation consignées dans le **Tableau 02**, indiquent que pour les cinq formes **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** et **(e)**, la plus grande interaction est celle où l'atome d'oxygène en position 7 du **NHMF** interagit par l'intermédiaire de son doublet électronique avec l'orbitale anti-liante $\pi_{C_1-N_2}^*$. Cette interaction est de l'ordre de 58.40, 54.53, 52.40, 58.08 et 28.52 kcal/mol dans les formes **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** et **(e)**, respectivement. Nous remarquons que cette interaction est plus forte pour la forme **(a)** et plus faible pour la forme **(e)** avec un écart de 29.88 kcal/mol.

Les deux formes **(a)** et **(b)** sont stabilisées par l'interaction entre l'orbital π liante de la liaison **C₁-N₂** et l'orbital π anti-liante de la liaison **C₃-O₄**. L'énergie de stabilisation de cette interaction est de l'ordre de 30.77 et 29.60 kcal/mol, respectivement.

Dans le cas des formes **(c)**, **(d)** et **(e)**, cette interaction est faible, elle est de l'ordre de 26.14, 23.05 et 14.34 kcal/mol, respectivement.

A l'inverse l'énergie de stabilisation de l'interaction $\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$ est plus faible dans les cinq formes du **NHMF-Na⁺**. Nous constatons que l'effet donneur de la liaison π_{C1-N2} est plus important que l'effet donneur de la liaison π_{C3-O4} .

D'après les résultats trouvés, nous remarquons aussi qu'il y a une hyperconjugaison entre le doublet électronique de l'azote n_{N2}^{σ} avec l'orbitale anti-liante σ_{C3-H5}^* .

L'énergie de cette hyperconjugaison est plus grande dans les formes **(a)** et **(b)**, elle est de l'ordre de 7.19 et 7.60 kcal/mol, respectivement. Par contre dans le cas des formes **(b)**, **(c)** et **(e)**, cette interaction est faible, elle présente un écart de 6.58, 6.60 et 7.0 kcal/mol, respectivement.

L'énergie d'interaction $\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$ ($\sigma_{C3-O4} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$) est plus grande dans les formes **(a)** et **(b)**, elle est de l'ordre de 1.90 (1.69) et 1.64 (1.69) kcal/mol, respectivement. Par contre l'énergie de stabilisation de l'interaction $\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$ ($\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$) est plus grande dans les conformations **(c)**, **(d)** et **(e)**, elle est de l'ordre de 1.31 (5.01), 1.05 (3.66) et 0.86 (3.50) kcal/mol, respectivement, cela est dû à l'anti-arrangement des orbitales correspondantes.

➤ le complexe NHMF-Na⁺ (12-a):

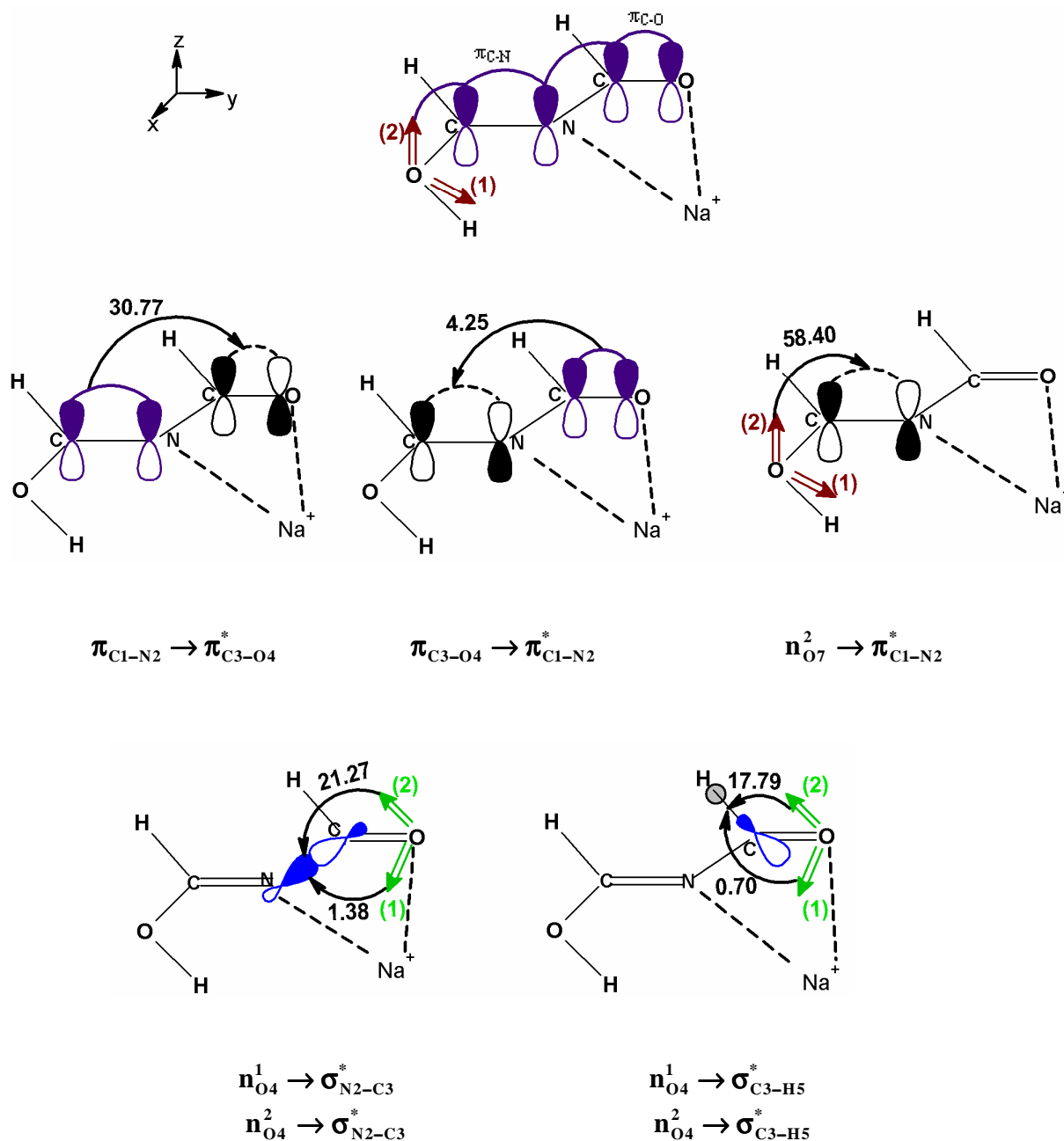


Figure 14: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* du complexe NHMF-Na⁺ (12-a). Les énergies de stabilisation sont en kcal/mol).

L'analyse NBO donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π contenues dans un même plan.

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome du carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5534h_{C_1}^\pi + 0.8329h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9986(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9989(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ sur l'atome du carbone et de l'hybride $h_{O_4}^{\pi}$ sur l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5520h_{C_3}^{\pi} + 0.8338h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9981(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9986(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des deux oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5585(2S) + 0.3225(2P_x) - 0.7626(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7670(2S) + 0.6401(2P_x)$$

$$n_{O_4}^2 = -0.9920(2P_y)$$

$$n_{O_7}^1 = 0.6505(2S) - 0.7522(2P_x)$$

$$n_{O_7}^2 = 0.9991(2P_z)$$

➤ le complexe NHMF-Na⁺ (12-b):

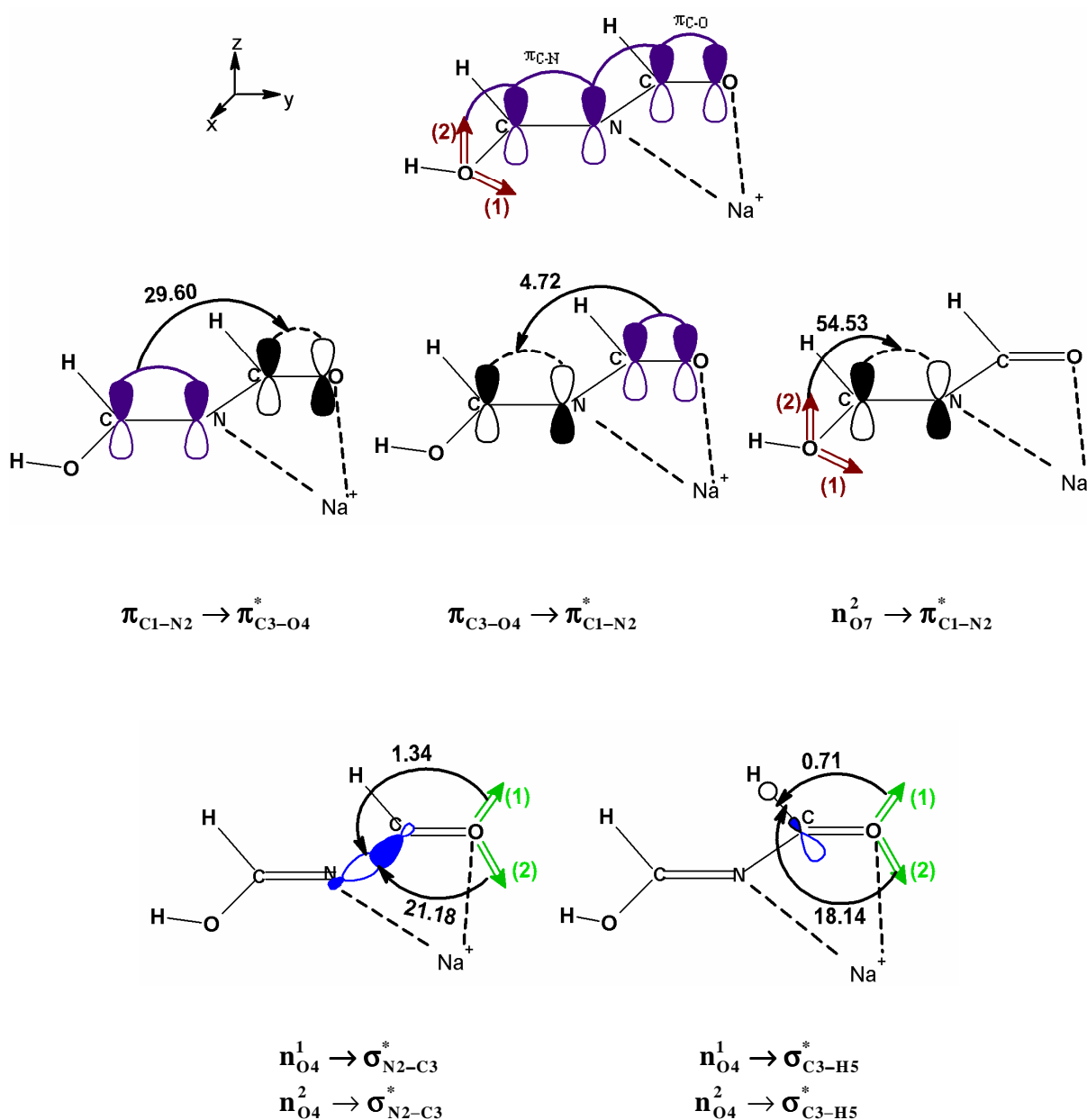


Figure 15: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* du complexe NHMF-Na⁺ (12-b). Les énergies de stabilisation sont en kcal/mol.

L'analyse NBO donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π coplanaires. La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5652h_{C_1}^\pi + 0.8250h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.9987(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.9989(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^{\pi}$ portée par l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5572h_{C_3}^{\pi} + 0.8304h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = 0.9981(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = 0.9985(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5541(2S) - 0.3282(2P_x) + 0.7634(2P_y)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7678(2S) - 0.6380(2P_x)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.9876(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'atome d'oxygène O_7 , le premier est hybridé SP^2 , il est donné par :

$$n_{O_7}^1 = 0.6521(2S) - 0.1332(2P_x) + 0.7456(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

$$n_{O_7}^2 = 0.9991(2P_z)$$

➤ le complexe NHMF-Na⁺ (12-c):

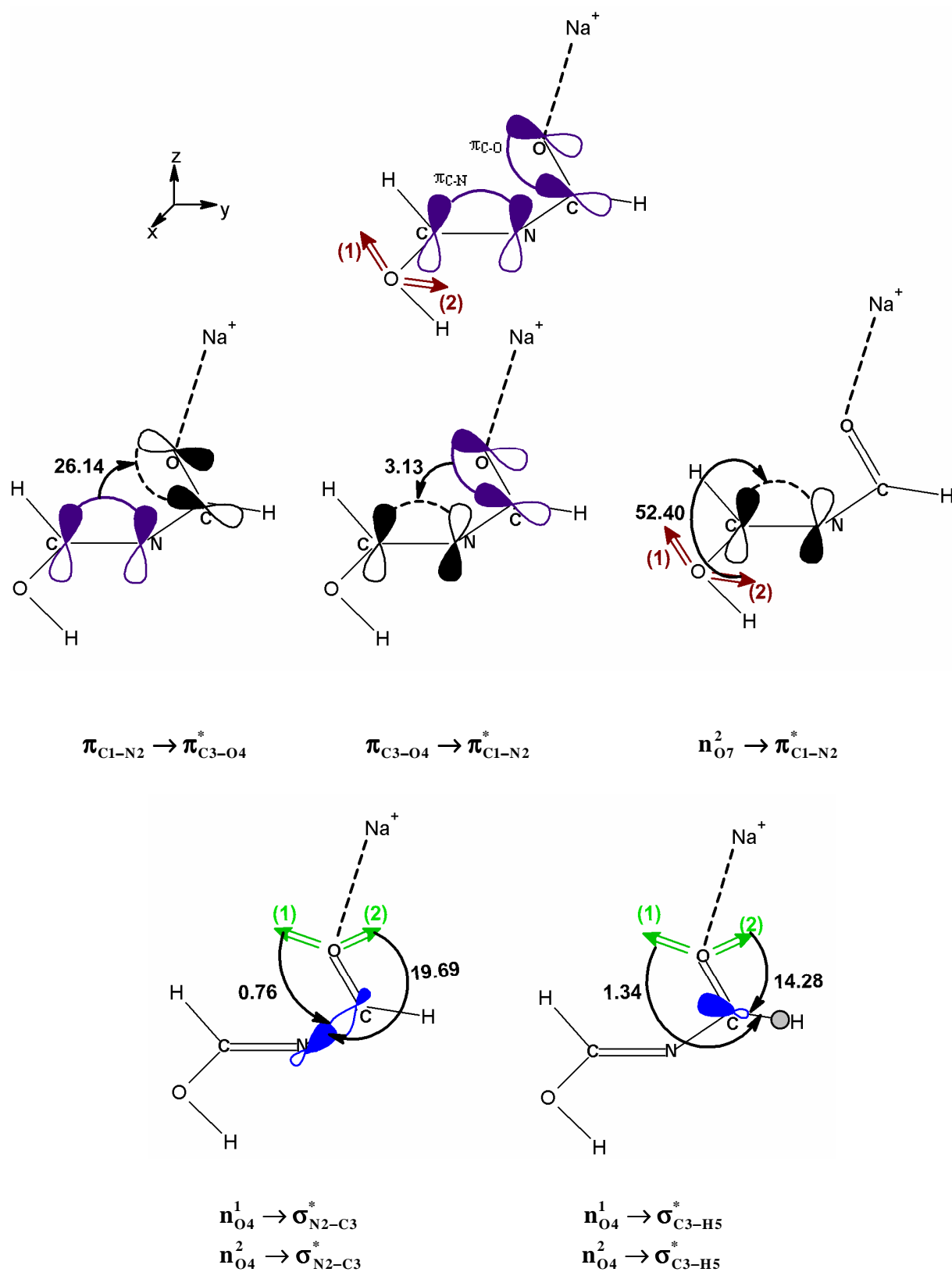


Figure 16: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* du complexe NHMF-Na⁺ (12-c). Les énergies de stabilisation sont en kcal/mol.

Chapitre II

L'analyse **NBO** donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π non coplanaires. La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote:

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5605h_{C_1}^\pi + 0.8281h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.0857(2S) + 0.3519(2P_x) + 0.6445(2P_y) + 0.6713(2P_z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.0867(2S) + 0.3682(2P_x) + 0.3952(2P_y) + 0.8360(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^\pi$ portée par l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5198h_{C_3}^\pi + 0.8543h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = -0.1786(2S) + 0.2918(2P_x) + 0.9344(2P_z)$$

$$h_{O_4}^\pi = -0.1956(2S) - 0.2793(2P_y) + 0.9351(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des deux oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires, respectives :

$$n_{N_2}^\sigma = 0.5242(2S) + 0.4287(2P_x) + 0.5394(2P_y) - 0.4981(2P_z)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7597(2S) - 0.4583(2P_x) - 0.4604(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.0373(2S) - 0.6712(2P_x) + 0.7219(2P_y)$$

$$n_{O_7}^1 = 0.6553(2S) + 0.4188(2P_x) - 0.5822(2P_y) + 0.2346(2P_z)$$

$$n_{O_7}^2 = 0.4228(2P_x) + 0.5831(2P_y) + 0.6924(2P_z)$$

➤ le complexe NHMF-Na⁺ (12-d):

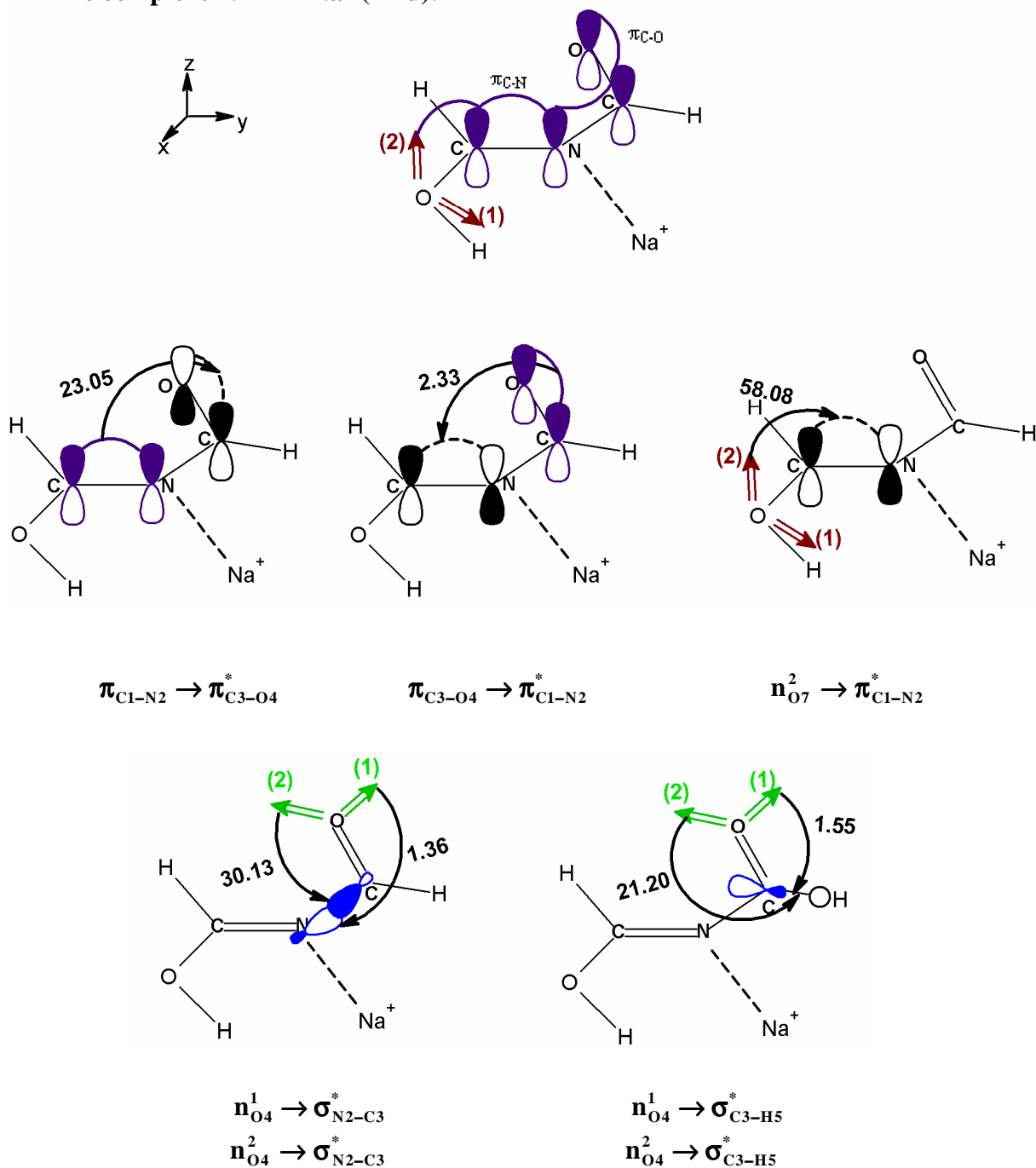


Figure 17: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* du complexe NHMF-Na⁺ (12-d). Les énergies de stabilisation sont en kcal/mol.

L'analyse NBO donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π contenues dans un même plan.

Chapitre II

La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ sur l'atome d'azote :

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.5376h_{C_1}^\pi + 0.8432h_{N_2}^\pi$$

avec :

$$h_{C_1}^\pi = 0.9985(2P_Z)$$

$$h_{N_2}^\pi = 0.9991(2P_Z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^\pi$ sur l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^\pi$ sur l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5874h_{C_3}^\pi + 0.8093h_{O_4}^\pi$$

avec :

$$h_{C_3}^\pi = 0.9975(2P_Z)$$

$$h_{O_4}^\pi = 0.9950(2P_Z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux de l'oxygène O_4 , sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^\sigma = 0.5686(2S) + 0.8211(2P_x)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7631(2S) - 0.6427(2P_x)$$

$$n_{O_4}^2 = -0.9930(2P_y)$$

Pour les doublets libres sur l'atome d'oxygène O_7 , le premier est hybridé SP^2 , il est donné par :

$$n_{O_7}^1 = 0.6518(2S) - 0.4122(2P_x) + 0.6356(2P_y)$$

Le second est porté par l'axe z. Il est donné par :

$$n_{O_7}^2 = 0.9989(2P_z)$$

➤ le complexe NHMF-Na⁺ (12-e):

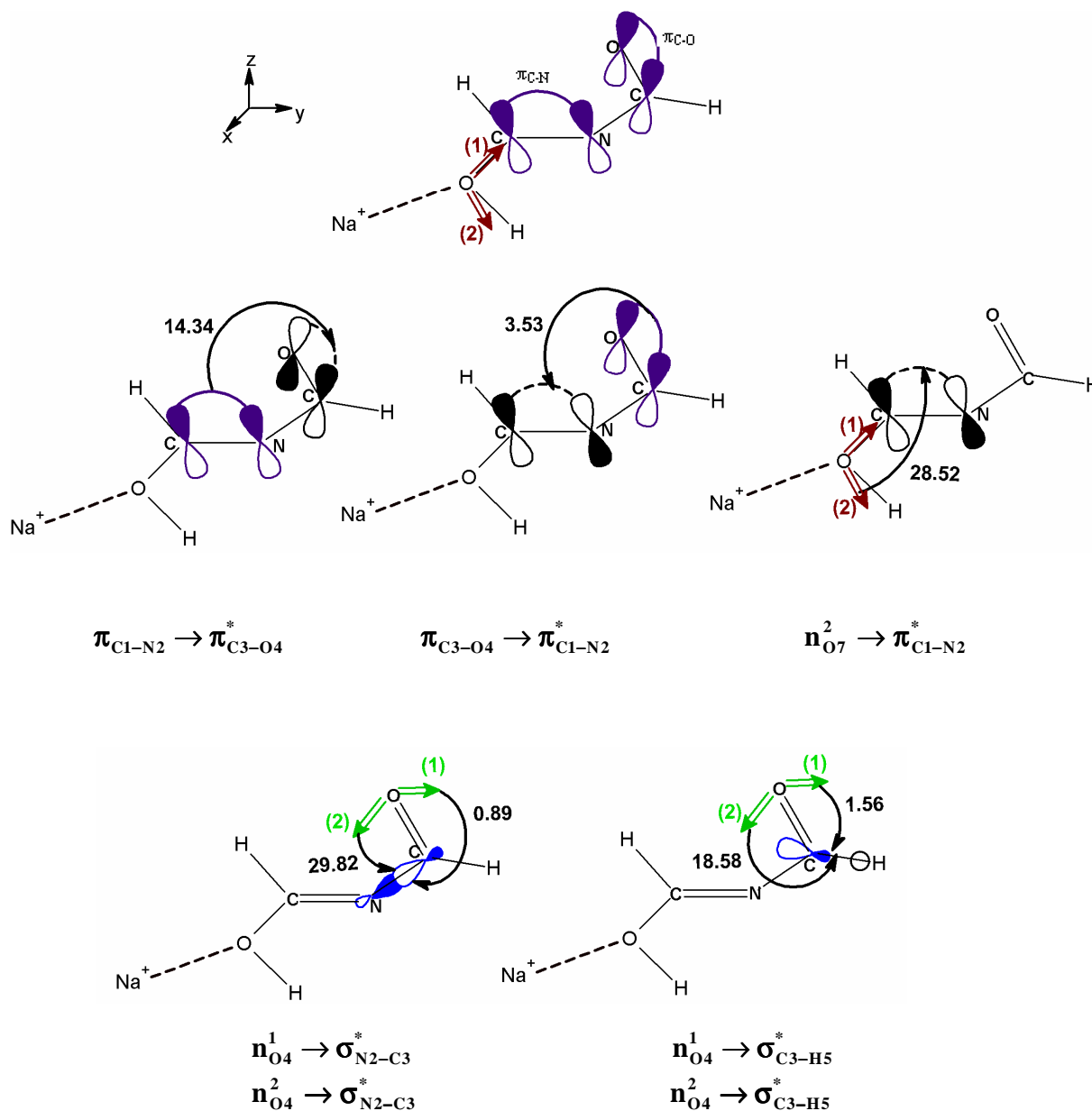


Figure 18: Résultats NBO au niveau B3LYP/6-31G* du complexe NHMF-Na⁺ (12-e). Les énergies de stabilisation sont en Kcal/mol.

L'analyse NBO donne une structure de Lewis formée de deux liaisons π non coplanaires. La première est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_1}^\pi$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{N_2}^\pi$ portée par l'atome d'azote :

$$\pi_{C_1-N_2}^{\text{liante}} = 0.6242h_{C_1}^\pi + 0.7813h_{N_2}^\pi$$

Chapitre II

avec :

$$h_{C_1}^{\pi} = 0.0836(2S) - 0.3843(2P_y) + 0.9163(2P_z)$$

$$h_{N_2}^{\pi} = 0.0865(2S) - 0.2372(2P_x) + 0.9619(2P_z)$$

La seconde est formée par la combinaison linéaire de l'hybride $h_{C_3}^{\pi}$ portée par l'atome de carbone et de l'hybride $h_{O_4}^{\pi}$ portée par l'atome d'oxygène :

$$\pi_{C_3-O_4}^{\text{liante}} = 0.5860h_{C_3}^{\pi} + 0.8103h_{O_4}^{\pi}$$

avec :

$$h_{C_3}^{\pi} = -0.1476(2S) - 0.2266(2P_x) + 0.9602(2P_z)$$

$$h_{O_4}^{\pi} = -0.1620(2S) - 0.1571(2P_x) + 0.8764(2P_z)$$

Les doublets libres, de l'azote et ceux des deux oxygènes, sont donnés par les combinaisons linéaires suivantes :

$$n_{N_2}^{\sigma} = 0.5635(2S) - 0.7865(2P_y) - 0.2469(2P_z)$$

$$n_{O_4}^1 = 0.7668(2S) + 0.6182(2P_y)$$

$$n_{O_4}^2 = 0.9618(2P_x)$$

$$n_{O_7}^1 = 0.6554(2S) - 0.6761(2P_x) + 0.3183(2P_y)$$

$$n_{O_7}^2 = 0.0103(2S) + 0.3351(2P_y) - 0.9416(2P_z)$$

Tableau 02: Les énergies de stabilisation E^2 (Kcal/mol) par interactions entre les NBOs i et j dans les complexes NHMF-Na⁺ au niveau B3LYP/6-31G*.

Interactions NBO(i) → NBO(j)	E^2 (i,j) (kcal/mol)				
	B3LYP/6-31G*				
	La forme (a)	La forme (b)	La forme (c)	La forme (d)	La forme (e)
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$	1.90	1.64	-	-	-
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	-	-	1.31	1.05	0.86
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow \sigma_{O7-H8}^*$	-	1.94	-	-	-
$\sigma_{C1-N2} \rightarrow n_{Na}^*$	0.08	0.10	-	-	0.08
$\pi_{C1-N2} \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$	30.77	29.60	26.14	23.05	14.34
$\sigma_{C1-H6} \rightarrow \sigma_{O7-H8}^*$	4.28	-	4.07	4.50	2.90
$\sigma_{C1-H6} \rightarrow n_{Na}^*$	0.13	0.19	-	0.19	-
$\sigma_{C1-O7} \rightarrow \sigma_{N2-C3}^*$	2.18	2.49	2.57	1.88	2.55
$\sigma_{N2-C3} \rightarrow \sigma_{C1-O7}^*$	5.40	4.77	3.93	6.82	7.48
$\sigma_{N2-C3} \rightarrow n_{Na}^*$	-	-	0.06	-	-
$\sigma_{C3-O4} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	1.69	1.69	-	-	-
$\sigma_{C3-O4} \rightarrow n_{Na}^*$	-	-	-	0.06	-
$\pi_{C3-O4} \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$	4.25	4.72	3.13	2.33	3.53
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	-	-	5.01	3.66	3.50
$\sigma_{C3-H5} \rightarrow n_{Na}^*$	0.70	0.73	-	-	-
$\sigma_{O7-H8} \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	1.12	5.07	1.20	1.00	1.00
$\sigma_{O7-H8} \rightarrow \sigma_{C1-H6}^*$	3.78	-	3.85	3.42	2.87
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-H6}^*$	9.38	9.63	11.38	8.29	13.05
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C1-O7}^*$	4.79	5.60	6.91	3.56	8.15
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-O4}^*$	3.71	4.09	11.72	7.56	6.89
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \pi_{C3-O4}^*$	-	-	4.88	-	1.54
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	7.19	7.60	1.02	1.00	0.60
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow \sigma_{O7-H8}^*$	0.60	-	0.71	0.50	1.21
$n_{N2}^{\sigma} \rightarrow n_{Na}^*$	2.71	2.83	-	5.59	-
$n_{O4}^1 \rightarrow \sigma_{N2-C3}^*$	1.38	1.34	0.76	1.36	0.89
$n_{O4}^1 \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	0.70	0.71	1.34	1.55	1.56
$n_{O4}^1 \rightarrow n_{Na}^*$	1.92	1.81	2.25	-	-
$n_{O4}^2 \rightarrow \sigma_{N2-C3}^*$	21.27	21.18	19.69	30.13	29.82
$n_{O4}^2 \rightarrow \sigma_{C3-H5}^*$	17.79	18.14	14.28	21.20	18.58
$n_{O4}^2 \rightarrow n_{Na}^*$	2.06	2.12	1.45	0.08	-
$n_{O7}^1 \rightarrow \sigma_{C1-N2}^*$	7.26	2.03	6.68	7.38	3.96
$n_{O7}^1 \rightarrow \sigma_{C1-H6}^*$	1.26	5.62	1.18	1.23	0.54
$n_{O7}^1 \rightarrow n_{Na}^*$	-	-	-	-	2.37
$n_{O7}^2 \rightarrow \pi_{C1-N2}^*$	58.40	54.53	52.40	58.08	28.52

III- Conclusion

L'introduction d'une ou plusieurs molécules 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, la plus stable que le **NHMF**.

En milieu aqueux toutes les méthodes, **HF**, **MP2** et **DFT/B3LYP**, tendent à diminuer les barrières d'énergie et les énergies de réaction de tautomérisation en comparaison à l'état gaz.

Les résultats **HF** et **MP2** favorisent l'existence des deux formes **NHMF** et **NFF** séparément à l'état gazeux et en milieu hydraté.

La **DFT** conduit à des barrières d'énergie plus basses en comparaison avec celles obtenues aux niveaux **HF** et **MP2**. Ainsi cette méthode prévoit l'existence simultanée des deux formes dans les deux milieux.

L'équilibre tautomère s'établit de façon auto-assistée par le dimère du **NHMF** avec des barrières énergétiques assez faibles.

Le dopage du **NHMF** par un cation métallique favorise la structure **Trans-Trans** par rapport à la **Tans-Cis**.

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]- M. Coll, J. Frau, B. Vilanova, A. Llinas, J. Donoso, *Int. J. Chem.* 2, 18, **1999**.
- F. Madeja, M. Havenith, *J. Chem. Phys.* 117, 7162, **2002**.
- S. Alavi, L.D. Thomson, *J. Chem. Phys.* 101, 2599, **2002**.
- R. L. Bell, T.N. Truong, *J. Chem. Phys.* 101, 10442, **1994**.
- [3]- S. A. Aziz and C. O. Knowles, *Nature* 242, 418, **1973**.
- R. W. Beeman and F. Matsumura, *Nature* 242, 274, **1973**.
- T. L. Johnson and C. O. Knowles, *Gen. Pharm* 14, 591, **1983**.
- [4]- 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*; Jhon Wiley and Sons: New York, : p 152, **1980**.
- Bender, M. L. *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins* ; John Wiley & Sons : New York, , Chapitres 2, 4, 5, **1971**.
- [5] Vincenzo Barone, Carlo Adamo 224, 432, **1994**.
- [6]- Yangsoo Kim, Sangbae Lim, Hyun-Jin Kim, and Yongho Kim, *J. Phys. Chem. A*, 103, 617-624, **1999**.
- [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.* 76, 886, **1982**.
- Bertie, J. E. Michaelian, K. H.; Eysel, H. H, *J. Chem. Phys.* 85, 4779, **1986**.
- Shida, N.; Barbara. P. F.; Almlöf, J. *J. Chem. Phys.* 94, 3633, **1991**.
- Kim, Y, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 1522, **1996**.
- [8]- D. E. Metzler, *adv. Enzymology*, 50, 1, **1979**.
- [9]- P. O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.*, 2, 213, **1965**.
- [10]- W. G. Coper, *Intl. J. Quantum Chem.*, 14, 71 **1978**.
- [11]- V. I. Danilov and G. F. Kventsel, « *Electronic representation in point Mutation Theory* », Naukova Dumka, Kiev, **1971**.
- [12]- R. Rein and M. Shibata, In « *Nucleic Acids: The Vectors of life* », B. Pullmann and J.Jortner Eds., P. 479, **1983**

- [13] A. R. Katrizky, *Chimia*, 24, 124, **1970**.
- [14] M. Brahimi, Y. Belmiloud and D. Khefache, *THEOCHEM* 759, 1-10, **2006**.
- [15] Colin G. Cameron Thèse de PHD, Canada **2000**.
- [16] R. Larabi, M. Brahimi, Y. Belmiloud, A. Kadari, International Symposium of Theoretical Chemistry ISTC'06, 12-15/06/06, Alger, **2006**.
- [17] Ai-Ping Fu, Hong-liang Li, Dong-mei Du, Zheng-yu Zhou, *Chemical Physics Letters* 382, 332-337, **2003**.
- [18] Hoyau, S.; Pelicier, J. P.; Rogalewicz, F.; Hoppiliard, Y.; Ohanessian, G., Complexation of glycine by atomic metal cations in the gas phase, *Eur. J. Mass Spectrom* 7, (4-5), 303-311, **2001**.
- [19] Hoyau, S.; Ohanessian, G., Interaction of alkali metal cations (Li^+ - Cs^+) with glycine in the gas phase: A theoretical study, *Chem-Eur. J.* 4, (8), 1561-1569, **1998**.
- [20] Pulkkinen, S.; Noguera, M.; Rodriguez-Santiago, L.; Sodupe, M.; Bertran, J., Gas phase intramolecular proton transfer in cationized glycine and chlorine substituted derivatives (M-gly , $\text{M} = \text{Na}^+$, Mg^{2+} , Cu^+ , Ni^+ and Cu^{2+}); Existence of zwitterionic structures? *Chem-Eur. J.* 6, (23), 4393-4399, **2000**.
- [21] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88, 899, **1988**.
- [22] B. Machura, M. Jaworska, P. Lodowski., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 766, 1-8, **2006**.

*Conclusion générale
et Perspectives*

Conclusion générale et Perspectives

Ce travail constitue une application, des méthodes de la chimie quantique, à l'étude des imidates N-acylé, ayant le chaînon $C=N-C=O$.

A l'issue de cette étude, nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Le **NMF** qui constitue le chaînon principal des imidates N-acylés est gauche dans sa conformation la plus stable avec les deux liaisons $C=N$ et $C=O$ qui ne sont pas dans le même plan. La substitution de l'hydrogène porté par le carbone imidique par les groupements $-OH$ et $-OCH_3$, rétablit la planéité du système mais pas la conjugaisons, du fait que la distance N_2-C_3 correspond dans tous les cas à des longueurs de liaison Nsp^3-Csp^3 . Ainsi nous concluons que la liaison $C=N$ ne joue pas le même rôle de transmetteur d'électron π que la double liaison $C=C$ dans le nitrosoéthylène ($CH_2=CH-N=O$). Nous avons pu également constater que dans les conformations planes les moins stable du **NMF**, le système π ne présente pas de nette délocalisation. L'analyse NBO effectuée 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'importance réactivité des imidates N-acylés vis-à-vis des agents nucléophiles, au fait qu'elles soient conjuguées.

Concernant l'étude de l'équilibre tautomère du **NHMF** et le dopage de ce dernier par un cation métallique, les résultats ont montré que :

L'introduction d'une ou plusieurs molécules 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 $C=O$.

A tous les niveaux théoriques, La forme **NFF** est stable que le **NHMF**.

En milieu aqueux toutes les méthodes, **HF**, **MP2** et **DFT/B3LYP**, conduisent à une diminution des barrières d'énergie et des énergies de réaction de tautomérisation par rapport à l'état gazeux. Les résultats **HF** et **MP2** favorisent l'existence des deux formes **NHMF** et **NFF** séparément à l'état gazeux et en milieu hydraté.

La **DFT** conduit à des barrières d'énergie plus basses en comparaison avec celles obtenues aux niveaux **HF** et **MP2**. Ainsi cette méthode prévoit l'existence simultanée des deux formes dans les deux milieux.

Conclusion générale et Perspectives

Nous constatons que l'équilibre tautomère s'établit de façon auto-assistée dans le dimère du **NHMF** avec des barrières énergétiques assez faibles et des dispositions géométriques favorables aux transferts de proton.

Le dopage du NHMF par (Na⁺) favorise la structure **Trans-Trans**, par rapport à la structure **Tans-Cis** du **NHMF**.

A ce stade, quelques perspectives sont envisagées, d'une part, il serait intéressant d'étudier l'équilibre tautomère du NHMF-dimère assisté par deux molécules d'eau et d'autre part l'étude de cet équilibre en présence d'un cation métallique tel que le Na⁺, et voir l'effet de sodium sur la planéité du système.