

50376
1996
410

THÈSE

N° d'ordre 1932

Présentée par

Yasser KARZAZI

Pour obtenir le titre de



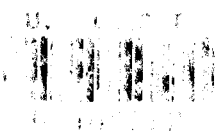
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE I

Spécialité: Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivités

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET
CHAMP DE FORCES MOLÉCULAIRE DES
CYCLOIMMONIUM YLURES

Soutenue le 19 décembre 1996 devant la commission d'examen

Président	Mr P. LEGRAND	Professeur, Directeur de l'EUDIL
Rapporteurs	Mr R. EFREMOV	Professeur (Académie des sciences Russe)
	Mr G. SURPATEANU	Professeur à l'Université du Littoral
Examineurs	Mr G. VERGOTEN	Professeur à l'Université de Lille 1
	Mr P. LAGANT	Chargé de recherche au CNRS, Lille



Ce travail a été réalisé sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Gérard VERGOTEN, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, et directeur du Centre de Recherche et d'Études en Simulations et Modélisation Moléculaire (CRESIMM).

À LA MÉMOIRE DE MON GRAND PÈRE

À MES PARENTS

À MON FRÈRE ET MES SOEURS

À MON GRAND PÈRE ET MES GRANDS MÈRES

À MES ONCLES ET TANTES

À TOUTE MA FAMILLE

À TOUS MES ENSEIGNANTS

Aux familles: AZZAOUI, ATMANE, DEVAUX, BOUKILI et SERFI

À MON PAYS LE MAROC

À MON PAYS D'ACCUEIL LA FRANCE

J'aimerais remercier Monsieur le professeur P. LEGRAND, Directeur de l'Ecole Universitaire D'Ingénieurs de Lille (EUDIL) qui me fait un grand honneur de bien vouloir présider ce jury de thèse. Permettez moi de vous assurer de mes sentiments très respectueux.

Je suis également reconnaissant à Monsieur R. EFREMOV, Professeur à l'Académie des Sciences Russe, Moscou, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de le juger.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur G. SURPATEANU, Professeur à l'Université du Littoral, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

J'ai une pensée très chaleureuse et respectueuse pour Monsieur G. VERGOTEN, Professeur à l'Université de Lille 1, qui m'a initié et fait partager les joies de la chimie quantique et de la modélisation moléculaire. Que cet ouvrage soit le témoignage de ma plus profonde gratitude. Je vous remercie de m'avoir intégré dans votre laboratoire et de m'avoir suivi très attentivement dans mon travail.

Monsieur P. LAGANT, Chargé de recherche au CNRS, Lille, vous me faites l'honneur d'avoir accepté de juger cette thèse. Je vous en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier également:

Monsieur le Professeur F. TOBIASON, Université Lutheran, États Unis, pour sa disponibilité et pour les riches discussions que nous avons eu ensembles.

Monsieur le docteur B. SOMBRET, du LASIR, pour son aimable collaboration lors de la réalisation des spectres Raman.

Monsieur le docteur A. ELASS, laboratoire de chimie organique et environnement, de m'avoir aidé et supporté tout au long de cette thèse.

Messieurs O. KARZAZI et Y. AZZAOUÏ ainsi que mademoiselle S. AZZAOUÏ et madame F. KARZAZI de m'avoir soutenu et supporté matériellement et moralement tout au long de cette thèse.

Mesdemoiselles V. DURIER, F. BAILLY, B. HERNANDEZ et V. LEDAUPHIN, et Messieurs H. GALLOUJ, M. CHHIBA, A. RANDRIA, P. BOYER, M.TAZI, J. MAHIEU pour leurs encouragements et pour l'ambiance qu'ils donnent au laboratoire.

Je voudrais enfin associer à ces remerciements: F. DEVAUX, N. ESSAÏDI, M. ABDELLAOUI, M. MEZROUI, M. HEYOUNI, H. M. AMEZIANE, A. KOUIDRI, O. NASRI, E. TAÏBI, M. DAOUDI, A. HAMDI, A. AMRANI, H. KERKOUR et M. SALHI et tous les amis qui m'ont supporté tout au long de cette thèse.

Publications

1. A quantum mechanical force field for the amidocyano-pyridinium methylide. Force field transferability to the cycloimmonium ylides.

Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, sous presse dans *Journal of Theoretical Chemistry Structure and Interactions*.

2. A comparative X-ray diffraction study and *ab initio* MO calculation on the amidocyano-pyridinium methylide.

Y. Karzazi, G. Surpateanu, C. N. Lungu, G. Vergoten, acceptée dans *Journal of Molecular Structure*.

3. Structure of dicyano-pyridinium methylide and amidocyano-pyridinium methylide using *ab initio* and semi-empirical methods.

Y. Karzazi, G. Surpateanu, G. Vergoten, sous presse dans *Journal of Molecular Structure*.

4. *Ab initio* study on the reactivity of cycloimmonium ylides.

Y. Karzazi, G. Surpateanu, G. Vergoten, Soumis à *Journal of Molecular Structure*.

5. A comparative X-ray diffraction study and AM1 calculation on the 1-carbethoxymethyl-4-triazolium-4'-nitrobenzoyl-2",3",4"trinitrophenyl methylide.

Y. Karzazi, G. Surpateanu, G. Vergoten, soumis à *Journal of Molecular Structure*.

6. A density functional theory derived force field for the dicyano-pyridinium methylide.

Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, soumis à *Journal of Molecular Structure*.

Communications par affiches

1. Étude comparative par diffraction des rayons X et par calculs *ab initio* et semi-empiriques sur l'amidocyano-pyridinium méthylure.

Y. Karzazi, G. Surpateanu, G. Vergoten., Congrès des journées francophones du 15 au 17 Juillet 1996 à Lille.

2. Structure de l'amidocyano-pyridinium méthylure par diffraction des rayons X et par calcul *ab initio*.

Y. Karzazi, G. Surpateanu, G. Vergoten., Congrès de la société de chimie française, le 19 Septembre 1996 à Lille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	p 1
Chapitre 1: Présentation des ylures et des cycloimmonium ylures	
I. INTRODUCTION	p 4
II. PRÉSENTATION DES YLURES	p 5
II. 1. Historique sur la synthèse des ylures d'azote	p 5
II. 2. Généralités	p 6
II. 3. Nomenclature et classification des ylures	p 8
II. 4. Stabilité des ylures	p 9
II. 5. Les cycloimmonium ylures	p 11
II. 6. Stabilité des pyridinium ylures	p 12
III. RÉACTIVITÉ DES CYCLOIMMONIUM YLURES	p 14
III. 1. Cycloimmonium ylures comme dipôle -1, 3	p 16
III. 2. Réactions 3+2 dipolaires	p 17
III. 3. Réactions 5+2 dipolaires	p 18

III. 4. Réactions 2+2 dipolaires	p 19
III. 5. Réactions 3+3 dipolaires	p 20
IV. APPLICATION DES CYCLOIMMONIUM YLURES	p 21
IV. 1. Synthèse de nouveaux azahétérocycles	p 21
IV. 2. Indicateurs acido-basiques	p 22
IV. 3. Caractère semi-conducteur	p 23
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p 25

Chapitre 2: Méthodes théoriques de modélisation moléculaire

I. INTRODUCTION	p 28
II. MÉTHODES THÉORIQUES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE	p 29
II. 1. MÉTHODE <i>AB INITIO</i>	p 29
II. 1. 1. Théorie de la fonctionnelle de densité	p 29
II. 1. 2. Méthode de calcul	p 35
II. 1. 3. Application des méthodes <i>ab initio</i> aux cycloimmonium ylures	p 36
II. 2. MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES	p 38
II. 2. 1. CNDO: "Complete Neglect of Differential Overlap"	p 39
II. 2. 2. INDO: "Intermediate Neglect of Differential Overlap"	p 43
II. 2. 3. MINDO/3: "Modified Intermediate Neglect of Differential	

Overlap 3"	p 45
II. 2. 4. MNDO: "Modified Neglect of Diatomic Overlap"	p 46
II. 2. 5. AM1: Austin Model 1	p 48
II. 2. 6. PM3: Parametric Method 3	p 49
II. 2. 7. Avantages et inconvénients des méthodes NDDO	p 49
II. 2. 8. Conclusion	p 51
II. 2. 9. Application des méthodes semi-empiriques aux cycloimmonium ylures	p 52
III. MÉTHODES EMPIRIQUES	p 53
III. 1. Introduction	p 53
III. 2. Fonction énergie potentielle empirique	p 54
III. 2. 1. Interactions liantes	p 56
III. 2. 1. a. Liaison covalente	p 56
III. 2. 1. b. Angle de valence	p 56
III. 2. 1. c. Torsion ou angle dièdre	p 57
III. 2. 1. d. Angle impropre	p 58
III. 2. 2. Interactions non liées	p 58
III. 2. 2. a. Van der Waals	p 58
III. 2. 2. b. Terme électrostatique	p 59
III. 2. 2. c. Liaison hydrogène	p 60

III. 2. 3. Interactions mixtes	p 61
III. 3. Application de la mécanique moléculaire aux cycloimmonium ylures	p 61
III. 4. Conclusion	p 62
IV. ALGORITHMES DE MINIMISATION DE L'ÉNERGIE	p 63
IV. 1. Méthodes dites de dérivées premières	p 63
IV. 2. Méthodes dites de dérivées secondes	p 64
VI. PROGRAMME REDONG	p 65
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p 68

Chapitre 3: STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES CYCLOIMMONIUM YLURES

I. INTRODUCTION	p 76
II. CYCLOIMMONIUM YLURES PLANS	p 80
II. 1. Résultats et discussion	p 83
II. 2. Conclusion	p 96
III. CYCLOIMMONIUM YLURES DI-SUBSTITUÉS NON PLANS	p 98
III. 1. Résultats et discussion	p 98
III. 1. 1. Étude structurale du 2-méthylamine dinitro-pyridinium méthylure	p 99

III. 1. 2. Étude structurale du dinitro-pyridinium méthylure	p 103
III. 1. 3. Étude structurale du ditrifluoroacétyl pyridinium méthylure	p 107
III. 1. 4. Propriétés électroniques des cycloimmonium ylures non plans	p 112
III. 2. CONCLUSION	p 120
IV. CYCLOIMMONIUM YLURES MONOSUBSTITUÉS	p 121
IV. 1. Étude structurale du pyridinium phénacylure	p 122
IV. 2. Étude structurale du pyridinium carbométhoxy méthylure	p 124
III. 3. Étude structurale du para nitro pyridinium phénacylure	p 127
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p 137

Chapitre 4: CHAMP DE FORCES MOLÉCULAIRE DES CYCLOIMMONIUM YLURES

PREMIÈRE PARTIE

I. INTRODUCTION	p 142
II. MÉTHODOLOGIE DE LA PARAMÉTRISATION DU CHAMP DE FORCES	p 144
II. 1. Champ de forces harmonique de mécanique moléculaire	p 145
II. 2. Modélisation moléculaire	p 146

II. 3. Analyses Conformationnelles	p 147
III. RÉSULTATS ET DISCUSSION	p 148
IV. CONCLUSION	p 161

DEUXIÈME PARTIE

I. INTRODUCTION	p 162
II. CHAMP DE FORCES DE VALENCE GÉNÉRALISÉ DU DICYANO-PYRIDINIUM MÉTHYLURE	p 163
II. 1. Méthodes et calculs	p 163
II. 2. Attributions des Vibrations	p 168
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	p 181
CONCLUSION GÉNÉRALE	p 182
RÉSUMÉ DE LA THÈSE (EN ANGLAIS)	p 185

Liste des abréviations

ABNR: Adapted Basis set Newton Raphson.

AM1: Austin Model 1.

BFGS: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (Procédure de minimisation).

CLOA: Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

CG: Conjugate Gradient.

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap.

CNDO/2: Complete Neglect of Differential Overlap 2.

DFT: Density Functional Theory. Théorie de la Fonctionnelle de Densité.

DMAD: Acétylène dicarboxylate de méthyle.

DN: Base Double Numérique.

DNP: Base Double Numérique combinée à des fonctions de Polarisation.

DZ: Base Double zéta.

EHT: Extended Hückel theory. Théorie de Hückel étendue.

ESCA: Electron Scattering Analysis.

HF: Hartree Fock.

HOMO: High Occupied Molecular Orbital.

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap.

IR: Infra Rouge.

LUMO: Least Unoccupied Molecular Orbital.

MINDO/3: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap 3.

MM: Mécanique Moléculaire.

MNDO: Modified Neglect of Diatomic Overlap.

NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap.

NR: Newton Raphson.

OA: Orbitale Atomique.

OM: Orbitale Moléculaire.

OMP: Orbitales Moléculaires π .

PM3: Parametric Method 3.

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire.

RMS: Déviation quadratique moyenne. Root Mean Square.

SCF: Self Consistent Field. Champ autocohérent.

SD: Steepest Descent.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les ylures sont des molécules mésoioniques dans lesquelles un carbanion est lié à un hétéroatome chargé positivement. Parmi les différentes classes des N-ylures (cas où l'hétéroatome est un atome d'azote) les cycloimmonium ylures, grâce à la présence du carbanion, sont des produits fortement nucléophiles. Ainsi, ces composés sont des intermédiaires très importants dans la synthèse des structures azahétérocycliques et des polymères yluriques à propriétés spécifiques. Ils ont été caractérisés comme étant des réactifs analytiques et comme étant des pesticides et des semi-conducteurs organiques.

La structure des cycloimmonium ylures leur confère une grande stabilité moléculaire. En effet, d'une part, l'atome d'azote est impliqué dans un cycle hétéroaromatique permettant la délocalisation de la charge positive. D'autre part, la charge négative du carbanion est délocalisée sur les substituants, en général fortement électroattracteurs, portés par l'atome de carbone ylurique.

Les objectifs que nous nous sommes fixés lors de cette thèse sont les suivants:

- * Éclaircir quelques propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures plans et non plans.

- * Établir un champ de force empirique transférable pour la classe des cycloimmonium ylures plans et non plans.

- * Établir un champ de force *ab initio* échelonné pour la classe des cycloimmonium ylures.

Cette thèse est constituée de quatre chapitres, dans le premier nous présentons les cycloimmonium ylures, leur structure, leur stabilité ainsi que leurs applications.

Les principes de base des méthodes de calculs théoriques: Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), méthodes semi-empiriques: CNDO, INDO, MNDO, MINDO/3, AM1 et PM3 ainsi que le programme REDONG sont exposés dans le deuxième chapitre.

Parmi les différentes classes des N-ylures, les cycloimmonium ylures ont été l'objet de nombreuses études systématiques en raison de leur grand degré de stabilité. Selon ces études, il a été statué que la stabilité des cycloimmonium ylures est principalement due aux trois facteurs suivants :

(i) Les deux délocalisations de la charge positive au niveau du cycle aromatique et de la charge négative sur le carbanion. Ce facteur est déterminant pour l'existence des cycloimmonium ylures comme entité chimique stable.

(ii) La force d'attraction coulombienne entre l'atome d'azote du cycle aromatique chargé positivement et le carbanion chargé négativement.

(iii) L'interaction de résonance entre l'hétérocycle et le carbanion.

Durant les années 70 et 80, la connaissance exacte de la structure spatiale du dicyano-pyridinium méthylure a permis de réaliser des calculs semi-empiriques, pour les cycloimmonium ylures mono-substitués et di-substitués, en utilisant la procédure CNDO. Le calcul des charges atomiques totales des atomes de carbone aromatiques en position α par rapport à l'atome d'azote ylurique avait donné des valeurs positives ou négatives non significatives. Ainsi, il a été conclu, pour les cycloimmonium ylures mono-substitués ou di-substitués, que l'interaction de résonance n'est pas un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures. En outre, il a été supposé que la force d'attraction coulombienne n'a probablement une grande influence que dans le cas des cycloammonium ylures, où la charge positive de l'atome d'azote ylurique est beaucoup plus importante.

Dans le troisième chapitre, nous développons une étude théorique en utilisant les données de la diffraction des rayons X, les calculs *ab initio* et semi-empiriques pour élucider quelques propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures plans et non plans. Il est très intéressant de remarquer que le deuxième et le troisième facteur précédemment décrits n'ont jamais été vérifiés jusqu'à présent. Contrairement à ce qui a été statué auparavant, nous nous proposons dans le troisième chapitre, par le biais du calcul *ab initio* (DFT), de démontrer l'existence de la force d'attraction coulombienne et de

l'interaction de résonance comme étant des facteurs importants dans la stabilité des cycloimmonium ylures.

Dans le quatrième chapitre, les constantes de forces dérivées à partir du calcul *ab initio* de l'amidocyano-pyridinium méthylure ont été utilisées dans le but d'établir un champ de forces empirique pour les cycloimmonium ylures. Pour ce faire, nous proposons de nouveaux centres types pour l'atome de carbone ylurique et pour l'atome d'azote ylurique. Une paramétrisation générale harmonique pour les cycloimmonium ylures consistante avec les modèles de mécanique moléculaire sera proposée dans ce chapitre. Ce travail souligne l'importance du champ de forces *ab initio* et sa capacité de prédire les structures des cycloimmonium ylures. Cette étude comprend aussi une analyse conformationnelle. A notre connaissance, aucune tentative n'a été faite pour calculer un champ de forces *ab initio* pour l'amidocyano-pyridinium méthylure. Il s'agit ici de la première détermination de sa structure par diffraction des rayons X, ainsi que d'une paramétrisation générale harmonique pour les cycloimmonium ylures cohérente avec les modèles de mécanique moléculaire. Ainsi, nous proposons une procédure originale tenant en compte l'exécution de notre champ de forces *ab initio* déterminé pour l'amidocyano-pyridinium méthylure dans une fonction d'énergie potentielle harmonique (TRIPOS). Nous vérifierons notre approche pour le cation pyridinium et pour les deux cycloimmonium ylures plans déjà résolus par la diffraction des rayons X.

L'un des effets les plus restrictifs à l'élaboration d'un bon champ de forces transférable est souvent occasionné par une utilisation irrationnelle des constantes de forces non diagonales. Ceci est particulièrement vrai pour des systèmes ayant des électrons Π délocalisés comme les cycloimmonium ylures. Dans ce travail, un champ de forces *ab initio* a été dérivé, pour le dicyano-pyridinium méthylure, à partir de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Un échelonnement des constantes de forces exprimées en coordonnées internes, en utilisant les attributions des bandes de vibration, permet de prédire les fréquences de vibrations expérimentales et la distribution de l'énergie potentielle du dicyano-pyridinium méthylure avec une bonne précision.

CHAPITRE 1

PRÉSENTATION DES YLURES ET DES CYCLOIMMONIUM YLURES

I. INTRODUCTION

Le développement spectaculaire de la chimie organique durant les dernières décennies a mené au renforcement de ses bases théoriques et, au même moment, à la création de nouveaux axes de recherches, importants à plusieurs points de vues. Les ylures composés organiques ayant une structure de carbonates internes avec des charges adjacentes en sont un récent exemple. Les résultats d'investigation des dernières décennies ont aidé à définir un nouveau sujet de la chimie organique, ayant ses propres problèmes reliés à la structure et à la réactivité des composés yluriques. Comme dans tout nouveau champ de recherche, le but a été de créer en chimie des ylures, avant tout, une méthodologie pour rassembler et expliquer les faits enregistrés. Cependant, beaucoup de problèmes de recherche restent encore au niveau théorique. En fait, le développement préférentiel de la chimie des ylures dans quelque direction que ce soit est dicté par certaines applications pratiques de ces composés. Cette relation entre la théorie et la pratique est la meilleure garantie pour des progrès techniques. L. D. Boltzman à la fin du dernier siècle a souligné l'interdépendance entre la théorie et la pratique en disant: " rien n'est plus pratique qu'une bonne théorie". Les investigations théoriques concernant les aspects variés de la réactivité des composés yluriques essayent de découvrir de nouvelles propriétés chimiques et physiques de ces structures dipolaires. Pour cela on ne doit pas oublier que toute nouvelle propriété de la matière, découverte à un certain moment, doit probablement trouver une utilisation pratique dans le futur. L'histoire des sciences regorge de tels exemples.

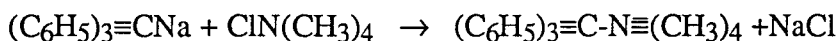
Les cycloimmonium ylures sont des intermédiaires très importants dans la synthèse des structures azahétérocycliques (I. Zugravescu *et al*, 1976) et des polymères yluriques à propriétés spécifiques (G. Surpateanu *et al*, 1996). Ils ont été caractérisés comme étant des réactifs analytiques (G. Surpateanu, N. Rucinshi, 1974), des semi-conducteurs organiques (G. Surpateanu *et al*, (1974) 71) et des pesticides (W. Sliwa, G. Matusiak, 1985).

II. PRÉSENTATION DES YLURES

II. 1. Historique sur la synthèse des ylures d'azote

Durant les deux premières décennies de ce siècle, plusieurs chimistes ont essayé de synthétiser des composés organiques avec des atomes d'azote pentavalents. Ceci étant dû à l'absence, à ce moment, de théories concernant les contributions des orbitales atomiques à la formation de liaisons covalentes. Ces théories limitent à quatre le nombre de telles liaisons pour les éléments de la deuxième période du tableau périodique.

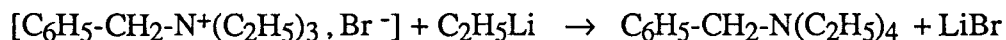
D'un point de vue historique, Schlenk et Holtz (W. Schlenk et J. Holtz, 1916) (W. Schlenk et J. Holtz, 1917) ont été les premiers à essayer de préparer des composés organiques à atome d'azote pentavalent.



(1)

(les notations présentées ici sont celles utilisées par Schlenk et Holtz)

Dans le même but, Hager et Marvel (F. D. Hager and C. S. Marvel, 1926) en réalisant la réaction suivante:

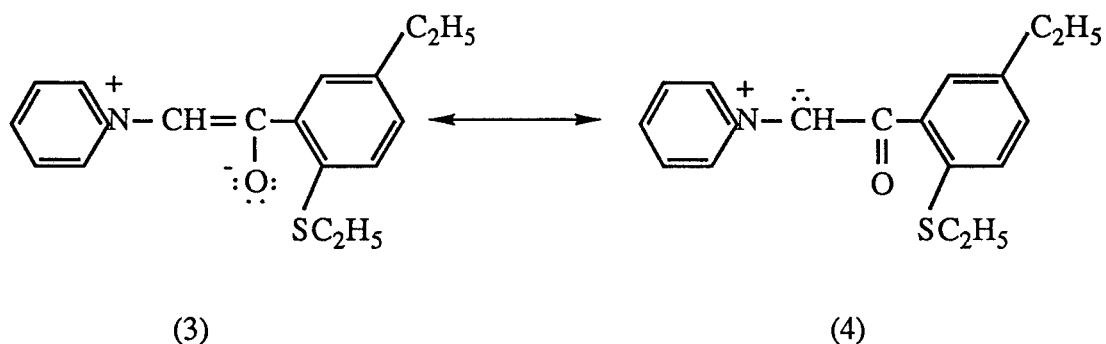


(2)

n'ont pas pu isoler le produit (2) ayant cinq groupes liés à l'atome d'azote. Ainsi ils ont conclu que le produit isolé par Schlenk et Holtz n'était pas un produit à azote pentavalent

(1), mais le sel suivant: $(C_6H_5)_3C^-N^+(CH_3)_4$. L'existence d'un tel sel est due à la stabilité relative du carbanion triphényle méthyle et à sa faible basicité ne lui permettant pas de pouvoir arracher un proton aux groupes alkyles liés à l'atome d'azote.

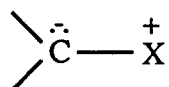
Le premier N-ylure a été préparé en 1933 par Krollpfeiffer et Müller (F. Krollpfeiffer, 1933) (F. Krollpfeiffer, 1935) en traitant une solution aqueuse de N-(2-éthyl-mercapto-5-éthyl-phénacyl)-pyridinium bromide (3) avec de l'hydroxyde de sodium. Un produit cristallin orange avait été isolé, son analyse quantitative donna la formule moléculaire $C_{16}H_{17}NOS$.



La forme énone-betaine (3), appelée "anhydrobase", se présente sous forme de pyridinium-méthylure à carbanion mono-substitué (4) et peut être ainsi incluse dans la classe des ylures.

II. 2. Généralités

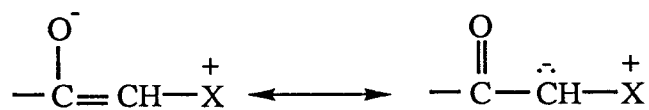
Les ylures sont considérés comme étant des molécules zwitterioniques (ou mésoioniques) dans leur état fondamental. Ils se comportent comme molécules dipolaires, dans lesquelles un carbanion est lié à un hétéroatome chargé positivement, ils sont représentés par la formule générale:



avec X = P, As, Sb, S, N.

Selon cette définition, une structure ylurique est caractérisée par deux atomes adjacents chargés, les atomes de carbone ayant une orbitale (occupée par une paire d'électrons) non impliquée dans la liaison covalente.

Les substances organiques admettant les structures de résonances de type (5) comme les énolates internes suivants:



(5)

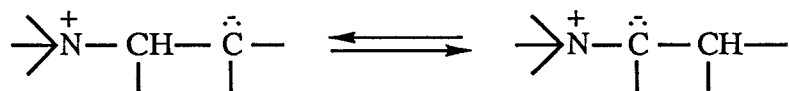
(6)

Énolate interne

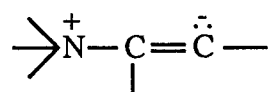
Ylure (Carbeniate interne)

sont aussi incluses dans la classe des ylures.

Un élargissement du terme ylure a été proposé par I. Zugravescu (I. Zugravescu, 1976) incluant les carbanions internes capables de se convertir en des dipôles à charges adjacentes par un transfert de proton:



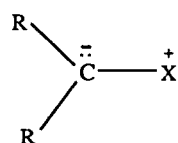
De même, les systèmes vinyliques à carbanion en position β sont considérés comme étant des ylures:



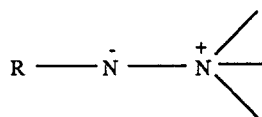
II. 3. Nomenclature et classification des ylures

Le terme ylure "ylid en anglais" a été introduit en 1944 par G. Wittig et correspond à la terminaison du dérivé azoté: triéthylammonium méthylure. Le terme "yl" à la terminaison du nom de radicaux organiques (méthyle, phényle) suggère une valence libre tandis que le terme *ure* "id en anglais" est associé au caractère anionique (acétylure, phénacylure). Cependant l'écriture "ide" est fréquemment utilisée dans la littérature de la langue anglaise.

Les ylures peuvent être classés comme carbanion ylure (7) et comme amidines (8), R étant le groupement électroattracteur.

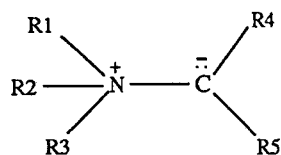


(7)

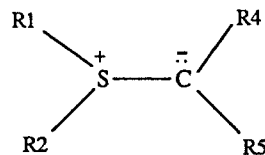


(8)

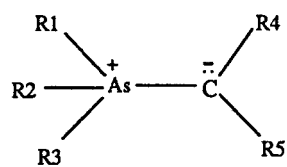
Les ylures de type (7) peuvent à leur tour être classés selon l'hétéroatome (A. W. Johnson, 1966) en N-ylure (9) (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1976), sulfurylures (10), arsenic ylures (11) et phosphore ylures (12).



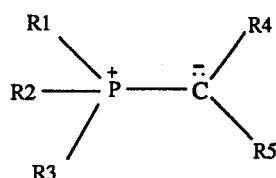
(9)



(10)

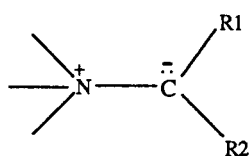


(11)

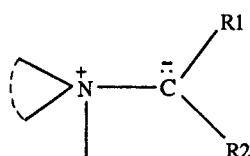


(12)

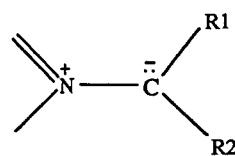
Les ylures de type (9) peuvent être subdivisés en ammonium (13), cycloammonium (14), immonium (15), cycloimmonium (16), nitrile (17), et diazonium (18) ylures selon la nature de l'atome d'azote (I. Zugravescu and M. Petrovanu, 1974).



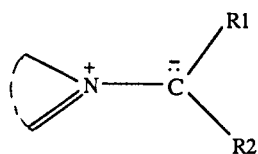
(13)



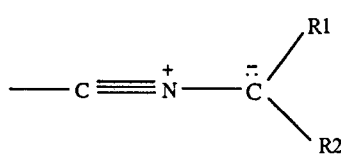
(14)



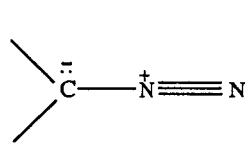
(15)



(16)



(17)



(18)

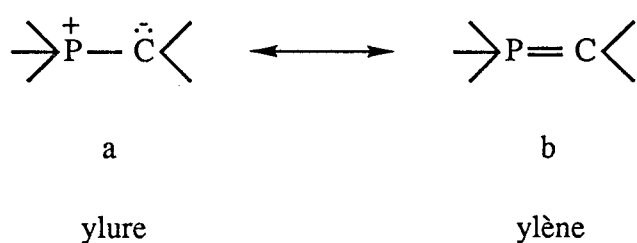
La nomenclature des N-ylures est obtenue à partir du nom de la partie cationique, comme dans le cas des sels, suivi par le nom du groupe anionique auquel le terme ylure est ajouté. Les deux parties du nom sont séparées par un trait d'union.

II. 4. Stabilité des ylures

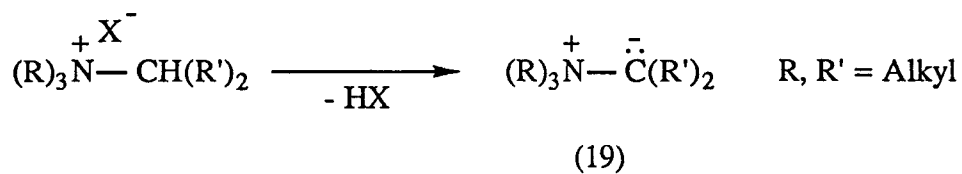
L'isolation des ylures comme composés unitaires, à propriétés physiques et chimiques caractéristiques, dépend de leur stabilité moléculaire. La nature de l'hétéroatome

et des groupes liés au cation et au carbanion est un facteur essentiel dans la détermination de la stabilité de ces structures dipolaires.

Une étude expérimentale comparative sur la stabilité des ylures comme fonction du type de l'hétéroatome a été conduite par (W. E. Doering, K. L. Levy, 1955). Cette étude a permis de conclure que les ylures les plus stables sont ceux de phosphore et de soufre. Ces éléments, à l'encontre de l'azote, ont des électrons de valence placés sur les orbitales 3p. Comme la différence d'énergie entre les orbitales 3p et 3d n'est pas restreinte à l'expansion des orbitales de valence, les orbitales 3d peuvent aussi participer à la liaison de covalence (exemple: PCl_5). Ainsi pour les ylures de phosphore, les deux structures mésomères suivantes peuvent être envisagées:



Étant donné l'aptitude de l'hétéroatome à étendre ses électrons de valence en utilisant les orbitales 3d, Wittig (G. Wittig, 1956) introduisait le terme "ylène" pour les structures de type (b). La participation des orbitales 3d détermine une stabilisation par résonance des ylures de phosphore et de sulfures (D. P. Craig, 1954) (A. W. Johnson, 1958) (A. W. Johnson, Chem. and Ind., 1959) (A. W. Johnson, J. Org. Chem., 1959) (A. W. Johnson, 1960). De ce point de vue les ylures à carbone-azote sont moins stables. Le degré maximum de valence est de quatre, une stabilisation par résonance à la manière de l'ylène du phosphore (b) est donc impossible. L'énergie d'interaction coulombienne n'est pas très grande comme en témoigne la vitesse de la réaction d'élimination de l'acide halogéné (10^5 fois plus lente pour les sels d'ammonium que pour les sels de sulfonium) et n'est pas en mesure de stabiliser l'ylure résultant (19), où R' ne possède pas un grand caractère électronégatif:

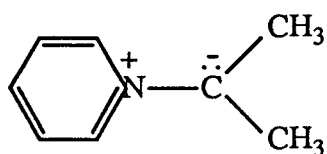


En négligeant le terme d'interaction coulombienne, comme étant un facteur mineur peu influant sur la stabilité des N-ylures, il ne reste que deux facteurs importants, à savoir: la structure du groupe onium et celle du carbanion. Plus la capacité des groupes liés à l'atome d'azote ylurique et du carbone ylurique d'accepter les deux charges est grande, plus la stabilité de l'ylure est grande (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1976).

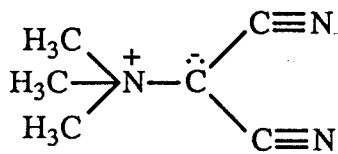
II. 5. Les cycloimmonium ylures

Une augmentation de la stabilité moléculaire est observée pour les cycloimmonium ylures (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1976). En effet, l'atome d'azote est impliqué dans un cycle hétéroaromatique permettant la délocalisation de la charge positive et donc plusieurs structures mésomères deviennent possibles. Cependant, cette raison n'est pas suffisante à elle seule, la charge négative doit être à son tour aussi délocalisée (c'est le cas où les substituants portés par l'atome de carbone ylurique sont fortement électroattracteurs).

La délocalisation de la charge négative est plus importante dans la détermination de la stabilité des N-ylures, comparée à celle de la charge positive. En effet, le pyridinium-diméthyle méthylure (20) est instable et ne peut être isolé, tandis que le triméthylammonium-dicyanométhylure (21) est un produit stable à température ambiante, en présence d'eau et d'oxygène, et a un point d'ébullition de 154°C (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1976).



(20)

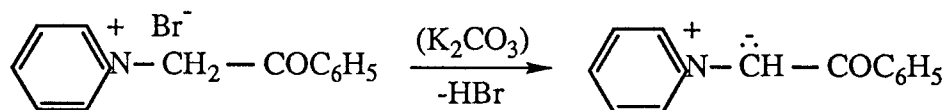


(21)

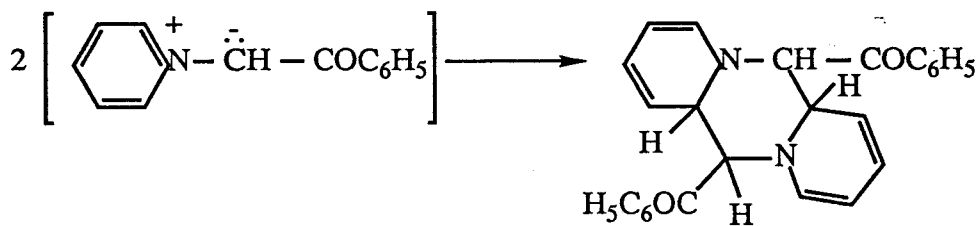
Les N-ylures sont des produits organiques très réactifs. Grâce à la présence du carbanion, ces ylures sont des produits fortement nucléophiles, donnant lieu dans la majorité des réactions où ils sont impliqués à de nouvelles liaisons C-C très importantes pour la synthèse organique. La nature dipolaire des N-ylures est plus évidente dans les réactions de cycloadditions avec des dienophiles. Dans ce cas, de nouvelles structures hétérocycliques, difficiles à préparer en utilisant d'autre méthodes de synthèse, sont obtenues (W. Johnson, 1966) (I. Zugravescu, 1976) (G. Surpateanu, 1984).

II. 6. Stabilité des pyridinium ylures:

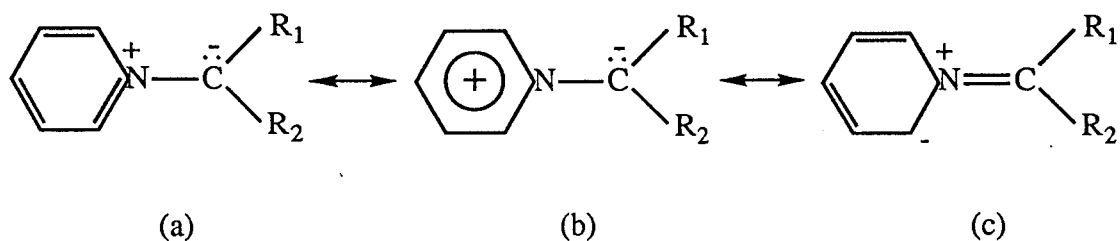
Le premier pyridinium ylure a été synthétisé en 1935 par Kröhnke (F. Kröhnke, 1935) en traitant le bromure du N-phénacyl-pyridinium avec du carbonate de potassium:



Cependant ce produit n'est pas assez stable; il se dimérise par cycloaddition 3+3.

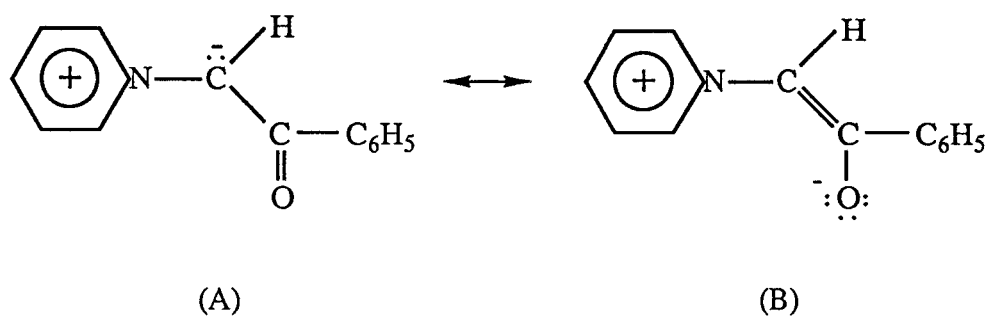


Les pyridinium ylures (donc les cycloimmonium ylures) sont plus stables que les ammonium ylures; ceci est dû à la participation du carbanion dans la résonance du cycle hétérocyclique.



La stabilisation par résonance des pyridinium ylures augmente si on place des groupes électroattracteurs en position α et γ du cycle pyridinium (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1976). Si les groupes R_1 et R_2 n'ont pas un effet direct sur la délocalisation de la charge négative du carbanion, les structures de résonance (a), (b) et (c) pourraient suggérer que l'hybridation de l'atome de carbone ylurique soit intermédiaire entre les hybridations trigonale et tétragonale. En ne tenant compte que de l'interaction électrostatique entre le carbanion et le groupe onium (structure de résonance (b)), la paire d'électrons de l'atome de carbone hybridé sp^3 occupe un des sommets du tétraèdre. L'atome d'azote hétérocyclique est hybridé sp^2 et est impliqué dans une orbitale moléculaire de type π . Cependant, la structure (c) résulte d'une hybridation sp^2 de l'atome de carbone ylurique due à l'interaction de l'orbitale bi-électronique p avec les électrons π du cycle pyridinium. En général, la configuration trigonale du carbone ylurique contribue énormément à la stabilité moléculaire des ylures (D. J. Cram, 1965) (E. Bunce, 1975).

L'hybridation sp^2 de l'atome de carbone ylurique devient plus marquée dans le cas où les substituants R_1 et R_2 sont d'autant plus électro-négatifs. En effet une structure enolate interne (A) dans le cas du pyridinium-benzoylméthylure (pyridinium-phénacylure) est possible. La stabilité relative de cet ylure est due spécialement à la délocalisation de la charge négative au niveau du carbanion (B) (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1976).

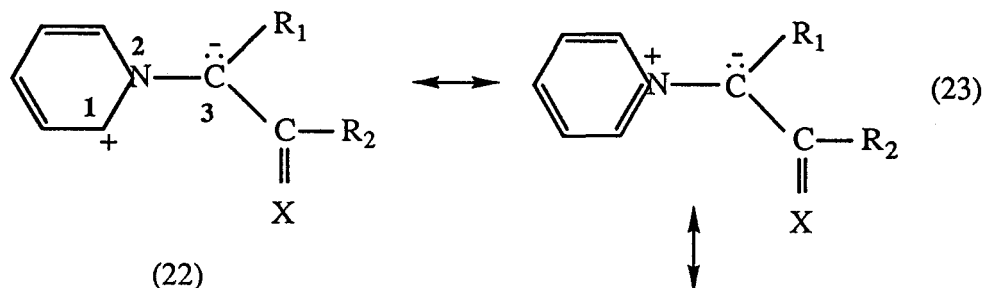


La stabilité thermique des pyridinium ylures (considérée comme étant un critère de la stabilité moléculaire) n'a pas été étudiée dans des conditions expérimentales adéquates. Chauffés au delà de leur point de fusion, ces produits se décomposent de la même manière que les isoquinolinium ylures. Aucun produit de décomposition n'a été détecté quand une solution de benzène ou de nitrométhane de pyridinium-phénacylure a été portée à la température de reflux.

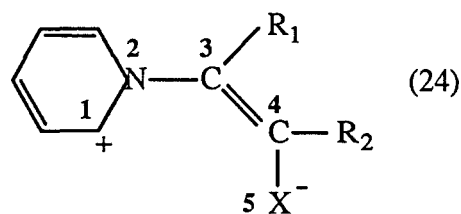
III. RÉACTIVITÉ DES CYCLOIMMONIUM YLURES

Les cycloimmonium ylures peuvent participer par leurs structures de résonance de dipôle-1, 3 et 1, 5 à des réactions de cycloaddition 3+2, respectivement 5+2 avec différents dipolarophiles possédant des doubles ou triples liaisons activées. Ces réactions de cycloadditions font partie de la catégorie de réactions d'échanges.

La réactivité chimique dans le cas des cycloimmonium ylures di-substitués peut être expliquée par la structure dipolaire -1, 3 généralement attribuée à ces molécules (J. P. Catteau *et al*, 1976). Les réactions de cycloadditions 3+2 (formation de pyrrolidines) ou 3+3 (formation d'ylures dimères) peuvent être expliquées en supposant que les ylures di-substitués réagissent sous forme de structure de résonance (22).



Type de dipôle -1, 3



Type de dipôle -1, 5

Les résultats spectroscopiques (IR et ESCA) montrent clairement que la charge de l'atome de carbone ylurique est fortement délocalisée sur les hétéroatomes des substituants électroattracteurs de l'atome de carbone ylurique. Ainsi, le poids de la structure de résonance (23) est important. Les cycloimmonium ylures di-substitués participent à des réactions de cycloadditions 5+2 ou 2+2 au niveau de la double liaison exocyclique (24). Dans ce qui suit nous allons tenter de rationaliser les propriétés chimiques des cycloimmonium ylures comme suit:

- (i) Réactions de cycloaddition mettant en jeu la structure de résonance (22): cycloadditions 3+2; cycloadditions 3+3.
- (ii) Réactions mettant en jeu la structure de résonance (24): cycloadditions 5+2; cycloadditions 2+2 et les réactions d'échange.

III. 1. Cycloimmonium ylures comme dipôle -1, 3

Dans la littérature il y a de nombreux exemples de cycloadditions où les ylures réagissent comme dipôle -1, 3 (G. Surpateanu *et al*, 1977, 1984) (A. W. Johnson, 1966) (I. Zugravescu *et al*, 1976) (M. Petrovanu *et al*, 1984) (J. P. Catteau *et al*, 1976) (A. Padwa, 1984). Dans le cas des cycloimmonium ylures mono-substitués où il n'y a pas une large délocalisation de la charge négative du carbanion, on peut considérer les structures de résonance suivantes:

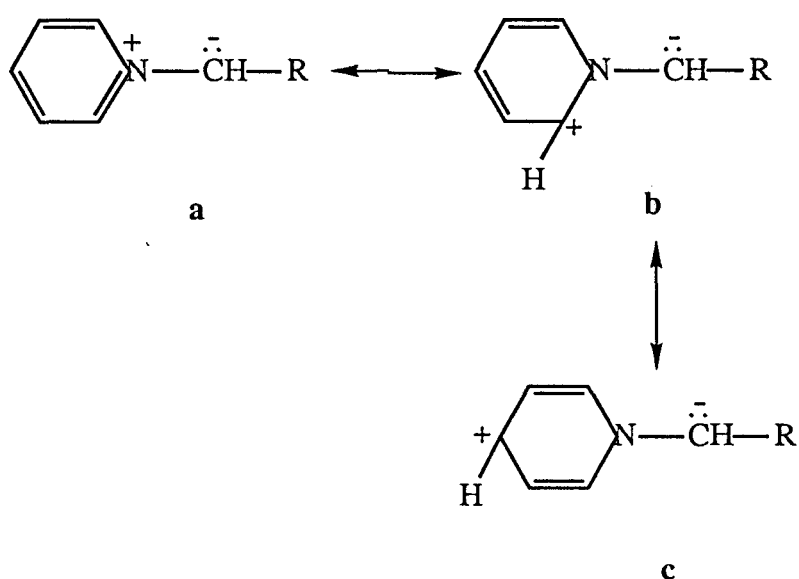


Schéma 1: Structures de résonance des cycloimmonium ylures mono-substitués

Les cycloimmonium ylures réagissent sous forme de leurs structures de résonance b (schéma 1) comme dipôle-1,3 dans les réactions de cycloadditions 3+2.

Parmi plusieurs structures de résonance des cycloimmonium ylures di-substitués, les principales structures (26) et (27) expliquent le comportement de ces systèmes comme dipôle-1, 3 et dipôle-1, 5, respectivement et aussi comme agents nucléophiles.

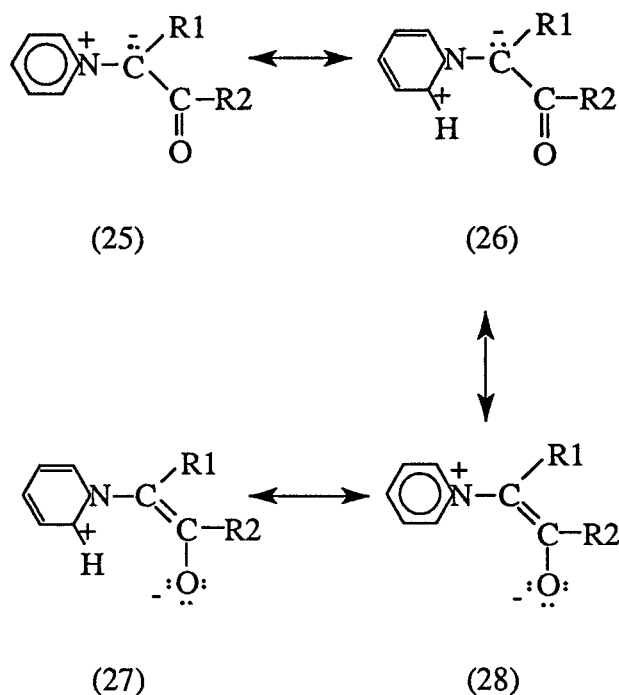


Schéma 2: Structures de résonance des cycloimmonium ylures di-substitués

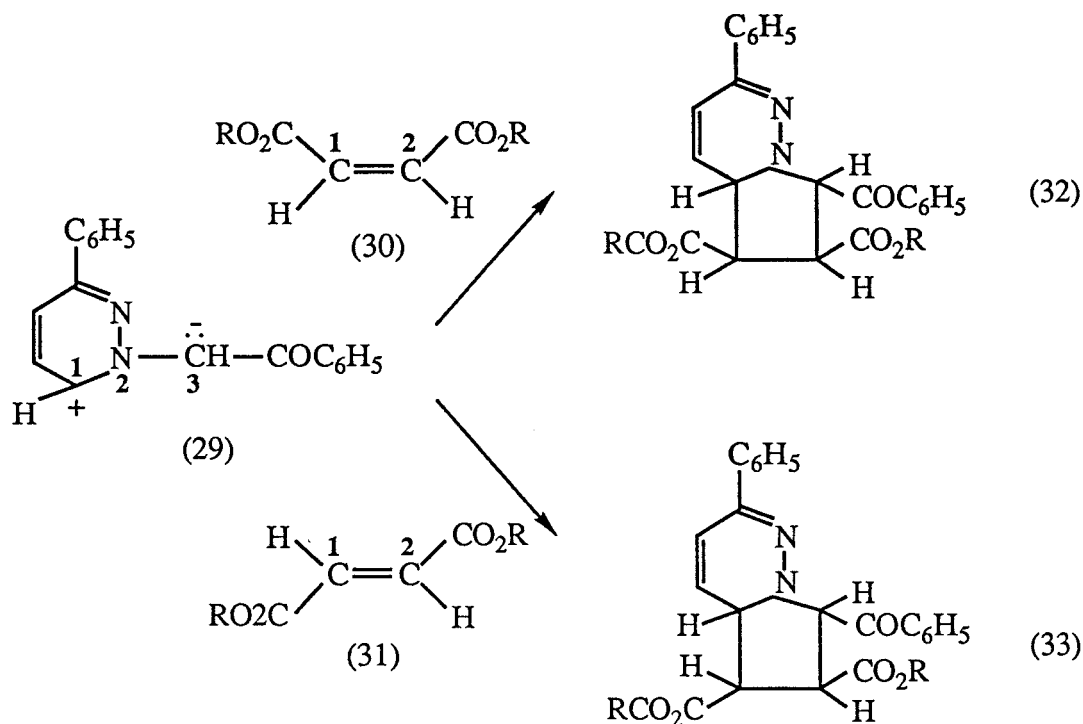
III. 2. Réactions 3+2 dipolaires

Les cycloimmonium ylures peuvent participer par leurs structures de résonance de dipôle-1,3 et 1,5 à des réactions de cycloadditions 3+2 respectivement 5+2 avec différents dipolarophiles possédant des doubles ou triples liaisons activées. Il existe beaucoup de réactions de cycloadditions dipolaires 3+2 correspondants aux structures de résonance de type (26) (Schéma 2), où les cycloimmonium ylures agissent comme dipôle-1, 3 (M. Petrovanu *et al*, 1971, 1976, 1978).

Les réactions des dipôles-1,3 avec les oléfines se font selon un mécanisme concerté (H. Christl *et al*, 1973). La majorité des dipôles-1,3 réagissent d'une manière cis-stéréospécifique avec les dipolarophiles isomères cis-trans.

M. Petrovanu et ses collaborateurs (M. Petrovanu *et al*, 1978) ont mis, pour la première fois, en évidence le caractère cis stéréospécifique ((32) et (33)) de l'addition des

cycloimmonium ylures sur les oléfines activées ((30) et (31)). Le dipôle-1,3 étant le 3-phényl-pyridazinium-phénacylure (29). Ce produit instable est obtenu par déhydrobromuration du bromure de N-phénacyl-3-phényl-pyridazinium.



R= CH₃, C₆H₅.

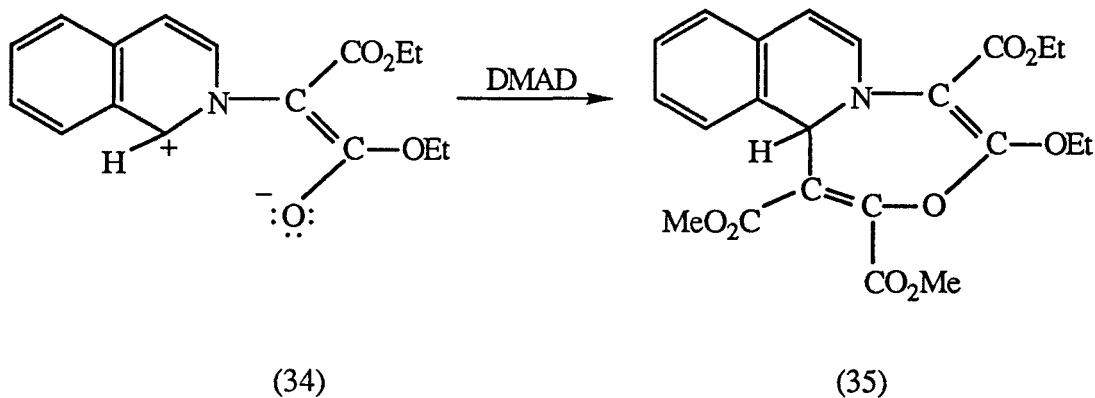
Schéma 3: Type de réaction de cycloaddition 3+2 dipolaire.

Par ailleurs, les réactions de cycloadditions dipolaires 5+2 où les cycloimmonium ylures agissent comme dipôle-1, 5 sont rarement rencontrées (I. Zugravescu *et al*, 1970).

III. 3. Réactions 5+2 dipolaires

La distribution de charges des substituants très électro-attracteurs dans les cycloimmonium ylures di-substitués est telle qu'ils peuvent être considérés comme dipôle-1,5. Ainsi, dans les réactions d'isoquinolinium dicarbéthoxycarbonyle (34) (I. Zugravescu *et al*, 1970) et de phtalazinium dicarbéthoxyméthylure (M. Petrovanu *et al* 1970) avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (DMAD), dans une solution chloroformique, les

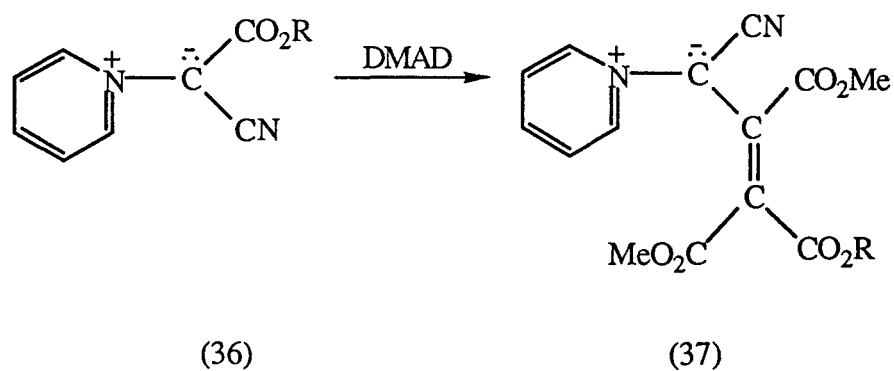
oxazepines de type (35) ont été obtenus. Rappelons que le DMAD est un alcyne symétrique particulièrement actif faisant partie des philodiènes acétyléniques les plus utilisés dans les réactions 5+2 dipolaires.



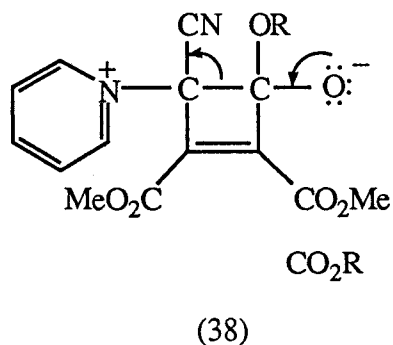
Les structures de ces composés ont été établies par RMN et par IR. A notre connaissance, il n'existe dans la littérature que très peu d'exemples de cycloadditions, où les ylures réagissent sous forme de dipôle -1, 5.

III. 4. Réactions 2+2 dipolaires

Les carbométhoxy-pyridinium ylures (36) réagissent dans l'acétonitrile avec le DMAD pour donner l'ylure (37) (R = Me ou Et).

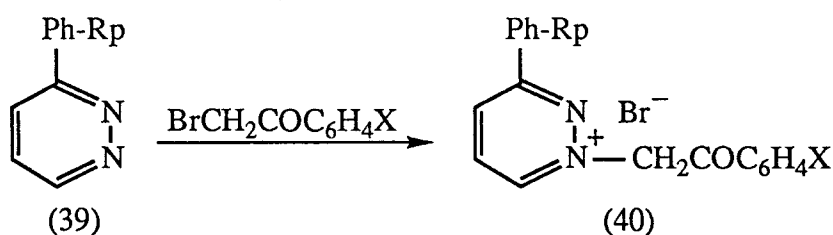


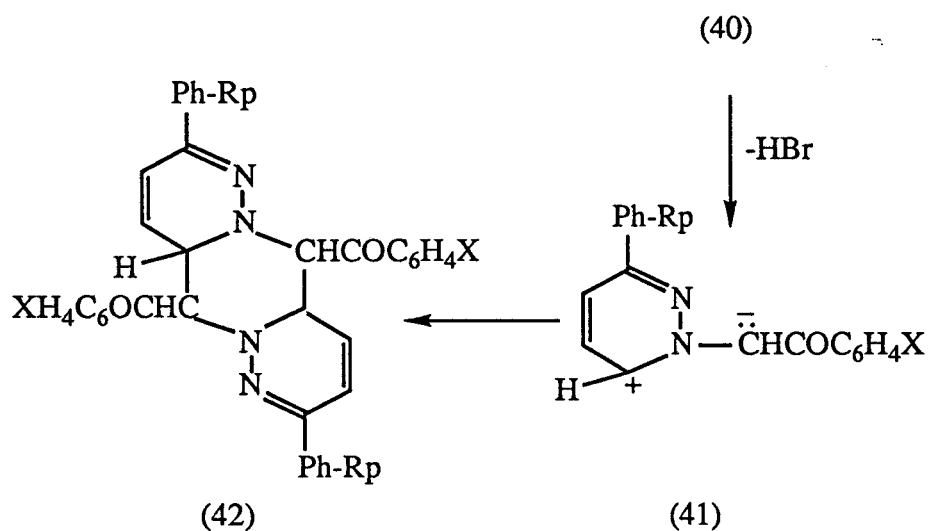
Durant cette réaction l'élimination d'un substituant porté par le carbanion n'est pas observée. Le mécanisme proposé par (I. Zugravescu, M. Petrovanu, 1974) a été confirmé par des études ESCA. Il implique l'intermédiaire cyclobuténique non isolable (38):



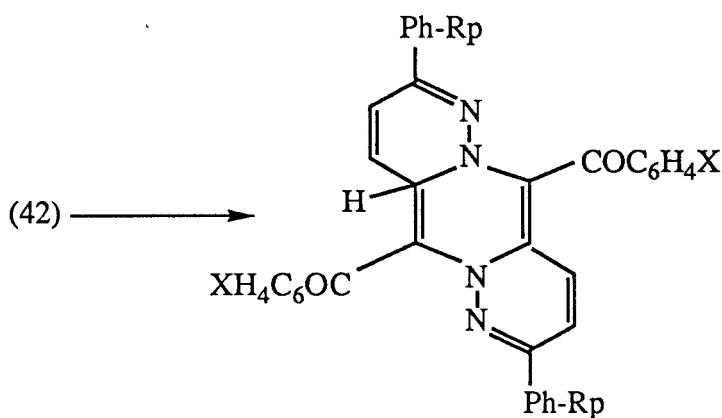
III. 5. Réactions 3+3 dipolaires

Généralement, les cycloimmonium ylures obtenus à partir des sels de cycloimmonium subissent des réactions d'inactivation. Ces processus sont pour la plupart visibles car les ylures initialement colorés en jaune ou orange se décolorent assez rapidement. Parmi les réactions possibles d'inactivation des ylures, la cycloaddition 3+3 dipolaire entre deux molécules d'ylures est la plus connue. Après leur synthèse à partir des sels correspondants les ylures de type (40) initialement colorés commencent à se décolorer en subissant un processus de dimérisation (E. Stefanescu, I. Druta, M. Petrovanu, 1973):





En général, les dimères subissent des réactions de déhydrogénation successives conduisant aux structures les plus stabilisées par conjugaison.



IV. APPLICATIONS DES CYCLOIMMONIUM YLURES

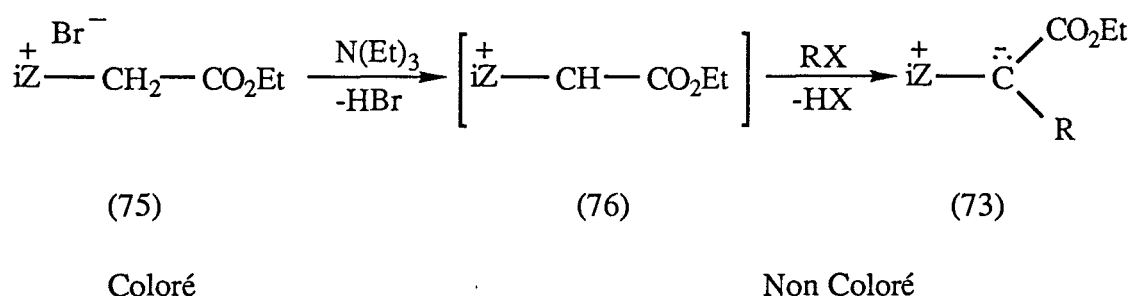
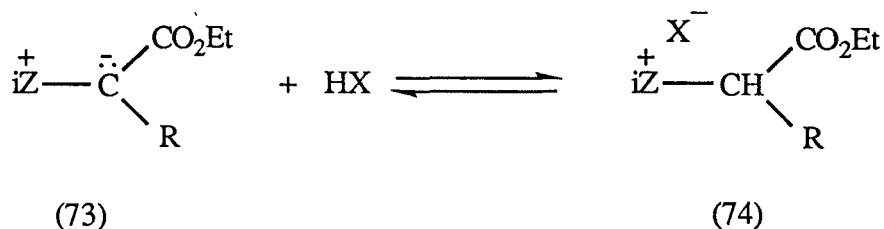
IV. 1. Synthèse de nouveaux azahétérocycles

Les études des structures des cycloimmonium ylures ont constitué un pôle d'intérêt dans les activités de recherches en chimie car ce sont des intermédiaires très importants dans la synthèse de nouvelles classes de composés azahétérocycliques (W. Johnson, 1966) (I. Zugravescu, 1976) et de polymères yluriques à propriétés spécifiques (G. Surpateanu,

1996). Les pyridinium N-méthylures di-substitués ont été utilisés dans une grande variété de réactions de cycloaddition avec différents dipolarophiles (I. Zugravescu, 1976) et (W. Sliwa, 1980).

IV. 2. Indicateurs acido-basiques

Les cycloimmonium ylures ont été caractérisés comme étant des réactifs analytiques: indicateurs acido-basiques (G. Surpateanu, E. Rucinshi, 1974). En effet, en tenant compte de la réaction réversible ci-dessous, les isoquinolinium ylures (68) sont des indicateurs colorés acido-basiques très sensibles:



Les isoquinolinium méthylures di-substitués sont des composés stables. Ils absorbent dans le visible avec de hauts coefficients d'extinction. Leur solution suit la loi de Beer-Lambert. En tenant compte de ces propriétés, et du fait que des séries d'isoquinolinium di-substitués (73) peuvent être synthétisées à partir d'isoquinolinium carbéthoxy méthylure (76) par réaction avec les chlorures d'acides, anhydrides et isocyanates, G. Surpateanu et ces collaborateurs (G. Surpateanu, N. Foca, 1973, 1974) ont

proposé une méthode spectrophotométrique quantitative pour la détermination de ces composés:

Le Tableau suivant regroupe les caractéristiques des indicateurs colorés pour les ylures de type (73):

R	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (mole ⁻¹ cm ⁻¹)	pK _a	domaine du pH	Changement de couleur
H	552	37.818	6.47	-	-
-CONHPh	467	36.856	4.58	4.8-5.2	Incolore-orange
-CO ₂ Et	452	37.350	4.00	4.3-5.0	Incolore-jaune
-CSNHPH	493	19.400	3.82	4.2-4.9	Incolore-rose
-CN	436	16.800	3.74	1.3-1.4	Incolore-jaune

Notons que, λ_{\max} est la longueur d'onde à laquelle l'isoquinolinium (73) absorbe dans le visible. ϵ_{\max} est le coefficient d'extinction correspondant.

IV. 3. Caractère semi-conducteur

Il est bien connu que la conductivité des semi-conducteurs organiques est décrite par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(\epsilon_T/kT)}$$

où σ est la conductivité électrique correspondant à la température absolue T à laquelle la mesure a été effectuée, σ_0 est la conductivité électrique pour $T \rightarrow \infty$, k est la constante de Boltzman, ϵ_T est l'énergie d'activation thermique (Y. Okamoto, 1964). La dépendance de la conductivité électrique en fonction de la température pour une série de composés yluriques prouve le caractère semi-conducteur de ces composés (G. Surpateanu, V. Stefan, 1970, 1974).

Les valeurs de l'énergie d'activation thermique pour une série d'isoquinolinium ylures sont données dans le tableau ci-dessous:

Ylures	ϵ_T (eV)
Isoquinolinium-benzoyle-carbethoxyméthylure	0.90
Isoquinolinium-acétyle-carbethoxyméthylure	1.57
Isoquinolinium-cyano-carbethoxyméthylure	1.37
Isoquinolinium-N-phényle thioamido-carbethoxyméthylure	1.10

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- E. Buncl, Carbanions: Mechanistics and Isotopic Aspects, Reaction mechanisms in organic chemistry, a series of monographs edited by C. Eaborn and N. B. Chapman, Monograph 9, Elseiver, (1975).
- J. P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, N. Lethan, G. Surpateanu, Tetrahedron. 34 (1976) 461.
- H. Christl, R. Huisgen, Chem. Ber. 106 (1973) 3345.
- P. Craig, A. Maccoll and L. E. Sutton, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 332.
- D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York, (1965).
- W. E. Doering, K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 521.
- W. E. Doering, K. L. Levy, K. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 509.
- F. D. Hager, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 48 (1926) 2689.
- A. W. Johnson, Chem. and Ind. (London), (1958) 1440.
- A. W. Johnson, Chem. and Ind. (London), (1959) 52.
- A. W. Johnson, J. Org. Chem., 24 (1959) 252.
- A. W. Johnson, J. Org. Chem., 25 (1960) 183.
- A. W. Johnson. Ylide chemistry. Academic press, New York, (1966).
- F. Kröhnke, Ber. Deut. Chem. Ges., 68 (1935) 1177.

- F. Krollpfeiffer, A. Müller, Ber. Deut. Chem. Ges., 66 (1933) 739.
- F. Krollpfeiffer, A. Müller, Ber. Deut. Chem. Ges., 68 (1935) 1169.
- A. Padwa, 1, 3-Dipolar cycloaddition chemistry, Wiley-Interscience, (1984) 653.
- M. Petrovanu, I. Druta, M. V. Tri, Rev. Roum. Chim., 23 (5) (1978) 781.
- M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Zugravescu, An. St. Univ. Iasi, 16 (1970) 65.
- M. Petrovanu, E. Stefanescu, I. Durta, Rev. Roum. Chim. 16 (1971) 1107.
- M. Petrovanu, G. Surpateanu, I. Zugravescu, Mem. Acad. Roum. 2 (1984).
- M. Petrovanu, M. V. Tri, V Barboiu, Rev. Roum. Chim. 21 (1976) 719.
- W. Schlenk, J. Holtz, Ber. Deut. Chem. Ges., 49 (1916) 603.
- W. Schlenk, J. Holtz, Ber. Deut. Chem. Ges., 50 (1917) 247.
- W. Sliwa, Heterocycles, 14 (1980) 1793.
- W. Sliwa, G. Matusiak, Heterocycles, 23 (6) (1985) 1513.
- E. Stefanescu, I. Druta, M. Petrovanu, An. St. Univ. Iasi., 19 (1973) 275.
- G. Surpateanu, J. P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, Tetrahedron Report 23 (1977) 1, Tetrahedron 22 (1977) 2647.
- G. Surpateanu, N. Foca, I. Zugravescu., An. St. Univ. Iasi. 19 (1973) 39.
- G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, Heterocycles. 22 (1984) 2079.
- G. Surpateanu, E. Rucinshi, Chemia Analityczna., 19 (1974) 493.
- G. Surpateanu, I. Zugravescu, E. Rucinshi, Phys. Stat. Sol. (a), 3 (1970) k 147.
- G. Wittig, Angew. Chem., 68 (1956) 505.

I. Zugravescu, M. Petrovanu, N-Ylide Chemistry, Mc Graw-Hill International book Co., (1976).

I. Zugravescu, M. Petrovanu, Chimia N-ilideor. Editura Academici, Bucuresti (1974).

I. Zugravescu, E. Rucinshi, G. Surpateanu, An. St. Univ. Iasi. 14 (1970) 41.

I. Zugravescu, E. Rucinshi, G. Surpateanu, Tetrahedron Letters, 12 (1970) 941.

CHAPITRE 2

MÉTHODES THÉORIQUES DE MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

I. INTRODUCTION

La modélisation moléculaire fait appel à deux méthodes complémentaires de représentation de l'énergie, de la structure et des propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires. Ces deux méthodes sont la mécanique quantique (A. Szabo, N. S. Ostlund 1986) et la mécanique moléculaire (N. L. Allinger, U. Burkert 1987). Elles sont basées sur des modèles de chimie quantique ou de mécanique classique de la structure moléculaire. Les modèles de chimie quantique sont divisés en deux catégories: *ab initio* et semi-empirique. En *ab initio* toutes les intégrales, variationnelles ou de perturbations, sont rigoureusement calculées. Parmi les niveaux de calcul *ab initio* fréquemment utilisés on cite: Hartree-Fock, Interaction de configuration, théorie de perturbation, ... etc. En *ab initio* le choix d'un jeu de base large incluant des corrélations peut avoir une précision comparable à celle de l'expérience (C. E. Dykstra *et al* 1990, D. B. Boyd 1990). En effet les calculs *ab initio* de haut niveau produisent une précision comparable à celle de l'expérience pour les chaleurs de formation et sont au moins aussi précis que l'expérience pour les géométries moléculaires. Ils sont aussi efficaces pour permettre le calcul des états de transition et des états excités. Le principal inconvénient du calcul *ab initio* est le coût en terme de ressources des calculateurs. Pour cette raison les méthodes semi-empiriques restent un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité des observables obtenues. Par ailleurs les méthodes empiriques dont la mécanique moléculaire (MM), basées sur des concepts classiques, sont extrêmement rapides et capables d'opérer sur de grands systèmes comme les polymères et les polypeptides avec une grande facilité. Certaines méthodes de MM sont aussi précises que la meilleure méthode *ab initio*, particulièrement pour les hydrocarbures. De nombreuses méthodes de MM ont été paramétrées pour l'état fondamental du système, et seulement pour des situations de liaisons fréquemment retrouvées dans l'architecture moléculaire. Par leurs nature, elles sont incapables d'anticiper des situations de liaisons non usuelles et donc de représenter les géométries

impliquées dans la création et la destruction de la plupart des liaisons, la chimie des états électroniques excités des molécules.

II. MÉTHODES DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

II. 1. MÉTHODE *AB INITIO*

II. 1. 1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

Cette théorie a vu le jour avec Hohenberg et Kohn en 1964 (P. Hohenberg, W. Kohn, 1964), généralisée plus tard par Levy en 1979 (M. Levy , 1979). Ce dernier a statué que les propriétés de tous les états fondamentaux sont fonction de la densité de charges ρ . Dans ce cas l'énergie totale s'écrit:

$$E_t[\rho]=T[\rho]+U[\rho]+E_{xc}[\rho] \quad \text{relation 1}$$

Où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un système de n particules de densité ρ et qui n'interagissent pas entre elles, $U[\rho]$ est l'énergie électrostatique classique due aux interactions coulombiennes, et $E_{xc}[\rho]$ inclut toutes les sortes de contributions à l'énergie totale, en particulier les énergies d'échange et de corrélation. La relation 1 montre la dépendance explicite de toutes ces quantités de la densité de charge ρ (dans les relations qui suivent cette dépendance n'est pas toujours indiquée).

Comme dans d'autres méthodes d'orbitales moléculaires (C. C. J. Roothan 1951, J. C. Slater 1972, M. J. S. Dewar 1983), la fonction d'onde est considérée comme étant un produit antisymétrique (déterminant de Slater) de fonctions à une particule, ce sont, les orbitales moléculaires (OM).

$$\psi = A(n) |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)| \quad \text{relation 2}$$

Les orbitales moléculaires doivent être aussi orthonormales:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad \text{relation 3}$$

Dans ce cas, la densité de charge est donnée par la sommation sur toutes les OM ϕ_i :

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad \text{relation 4}$$

Si on utilise les mêmes ϕ_i pour les électrons de spin α et pour les électrons de spin β le calcul est dit à "*spin-restricted*". En prenant des ϕ_i différentes pour les électrons à spin α et β le calcul est dit à "*spin-unrestricted*" ou "*spin-polarized*". Dans ce dernier cas, il est possible de former deux densités de charges: une pour les OM alpha et l'autre pour les OM bêta, dont la somme donne la densité de charge et dont la différence donne la densité de spin (la quantité en excès de spin alpha sur celle de spin bêta). Ce développement est le même que celui rencontré dans les calculs "*restricted*" et "*unrestricted*" Hartree-Fock (J. A. Pople et R. K. Nesbet 1954).

A partir des fonctions d'onde de la relation 1 et de la densité de charges dans la relation 4, les termes énergétiques deviennent (en unité atomique):

$$T = \left\langle \sum_i^n \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad \text{relation 5}$$

$$U = \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{-Z}{R_{\alpha}-\mathbf{r}} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_1-r_2} \right| \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\alpha)} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha}-R_{\beta}|} \quad \text{relation 6}$$

Z_{α} étant la charge des noyaux α appartenant aux N atomes du système.

L'expression de U en tenant compte de la relation 4 devient:

$$U = \sum_{\alpha}^N \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \left| \frac{-Z_{\alpha}}{R_{\alpha}-\mathbf{r}_1} \right| \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|r_1-r_2|} \right| \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\alpha)} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha}-R_{\beta}|} \quad \text{relation 7}$$

On peut aussi écrire U sous la forme:

$$U = \langle -\rho(\mathbf{r}_1) V_N \rangle + \frac{1}{2} \langle \rho(\mathbf{r}_1) V_e(\mathbf{r}_1) \rangle + V_{NN} \quad \text{relation 8}$$

Le terme ρV_N représente l'attraction électron-noyau. Le terme $\rho V_e/2$ représente la répulsion électron-électron. Le terme V_{NN} représente la répulsion noyau-noyau.

Le dernier terme de la relation 1, l'énergie échange-corrélation, requiert quelques approximations; la densité locale en est une bonne et simple approximation. Elle suppose que la densité de charge varie doucement sur une échelle atomique, c.à.d chaque région d'une molécule est considérée comme un gaz d'électrons uniforme, (L. Hedin et B. I. Lundqvist 1971, D. M. Ceperley et B. J. Alder 1980, S. Lundqvist et N. March 1983). Des représentations analytiques ont été mises au point par plusieurs chercheurs (L. Hedin et B. I. Lundqvist 1971, D. M. Ceperley et B. J. Alder 1980, U. von Barth et L. Hedin 1972, S. J. Vosko *et al* 1980).

$$\epsilon_{xc}[\rho] \equiv \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{relation 9}$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électrons uniforme et ρ est le nombre de particules. Le programme DMol (User guide, 1994) utilise la relation de von Barth et Hedin (U. von Barth et L. Hedin 1972). Par comparaison, dans Hartree-Fock-Slater (L. Hedin et B. I. Lundqvist 1971) ou méthode X_α , $\epsilon_x[\rho] = k\rho^{1/3}$ (k est un paramètre ajustable), cette approximation inclue l'effet d'échange mais non pas celui de corrélation.

Nous pouvons écrire maintenant l'énergie totale sous la forme suivante:

$$E_t[\rho] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \left[\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}_1)] + \frac{V_e(\mathbf{r}_1)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN}$$

relation 10

Pour déterminer l'énergie actuelle, les variations dans E_t doivent être optimisées par rapport à la variation de ρ , cette énergie doit obéir aux contraintes d'orthonormalité dans la relation 2 (W. Kohn et L. J. Sham 1965):

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \phi_i / \phi_j \rangle = 0 \quad \text{relation 11}$$

Où les ϵ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange.

Ce processus aboutit à l'ensemble des relations couplées suivantes:

$$\left\{ \frac{-\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right\} \phi_i = \epsilon \phi_i \quad \text{relation 12}$$

Le terme μ_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, qui résulte de la différentielle de ϵ_{xc} :

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \epsilon_{xc}) \quad \text{relation 13}$$

L'utilisation des valeurs propres de la relation 12 permet d'écrire l'énergie sous une forme plus proche de celle de Kohn et Sham (W. Kohn et L. J. Sham 1965):

$$E_t = \sum_i \epsilon_i + \left\langle \rho(r_1) \left[\epsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - \frac{V_e(r_1)}{2} \right] \right\rangle + V_{NN} \quad \text{relation 14}$$

Dans la pratique, on exprime les OM en terme d'OA (Orbitales Atomiques):

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad \text{relation 15}$$

Les orbitales atomiques χ_{μ} sont les fonctions atomiques de base, les $C_{i\mu}$ sont les coefficients des OM ou aussi appelés les coefficients des CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques). Différents choix sont possibles pour les jeux de bases: Gaussian (J. Andzlem *et al.* 1989), Slater (L. Versluis et T. Ziegler 1988). La partie angulaire de chaque fonction χ_{μ} est l'harmonique sphérique appropriée $Y_{lm}(\theta, \phi)$. La partie radiale $F(r)$ est obtenue par résolution numérique des équations atomiques de la DFT. De bons résultats sont obtenus en utilisant un ensemble de 300 points radiaux à partir du noyau à une distance de 10 Bohrs ($\cong 5.3 \text{ \AA}$). Les fonctions radiales sont considérées comme étant un jeu de coefficients cubiques "*spline*" pour chacune des 300 sections, ainsi $F(r)$ devient implicitement une fonction analytique. Cette considération est importante dans la mesure

où elle permet de générer analytiquement les gradients d'énergie. Le terme $-\nabla^2/2$ requis pour l'évaluation de l'énergie cinétique est lui aussi considéré comme "spline" coefficients.

L'utilisation exacte des orbitales atomiques sphériques dans la DFT présente plusieurs avantages. D'une part la molécule peut être dissociée exactement en ses constituants atomiques. D'autre part, étant donné la qualité de ces orbitales, les effets de superposition des jeux de bases (B. Delley 1990) sont minimisés. Ainsi, une excellente description même des liaisons les plus faibles est alors possible. Une grande liberté variationnelle est obtenue en utilisant un jeu de bases plus large. La génération d'un second jeu de fonctions peut se faire par exemple en doublant la taille du jeu de bases initial; on parle de jeu de base double-numérique (DN). Cette notation est analogue à celle de Gaussian double-zeta (DZ), mais le N est utilisé ici pour montrer la nature numérique de ces orbitales. Des fonctions de bases additionnelles, incluant la polarisation sont obtenues par plusieurs procédures:

1. calculs de DFT sur l'atome ionisé.
2. calculs de DFT sur l'état excité de l'atome.
3. les orbitales hydrogèniques.

Les qualités des jeux de bases ont été analysées en détail par Delley (B. Delley 1990).

Contrairement aux OM, les OA ne sont pas orthonormales. Ce qui conduit à la reformulation de l'équation de la DFT dans la relation 12 sous la nouvelle forme suivante:

$$HC = \epsilon SC \quad \text{relation 16}$$

Où:

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| \frac{-\nabla^2}{2} - V_N + V_e + \mu_{xc}\rho_{r_1} \right| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad \text{relation 17}$$

Et:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(r_1) / \chi_{\nu}(r_1) \rangle \quad \text{relation 18}$$

Comme H dépend de C, la relation 16 doit être résolue par une technique itérative. Ceci peut être fait par la procédure suivante:

1. Choix d'un ensemble initial de coefficients $C_{i\mu}$.
2. Construction d'un ensemble initial d'OM ϕ_i .
3. Construire ρ via la relation 4.
4. Utiliser ρ pour construire V_e et μ_{xc} .
5. Construire $H_{\mu\nu}$.
6. Résoudre la relation 16 pour un nouvel ensemble de $C_{i\mu}$.
7. Construire de nouveaux ϕ_i et ρ .
8. Si $\rho_{\text{nouveau}} = \rho_{\text{ancien}}$, évaluer E_t via la relation 14 puis stop.
9. Si $\rho_{\text{nouveau}} \neq \rho_{\text{ancien}}$, retourner à l'étape 4.

Pour une molécule organique, une dizaine d'itérations sont requises pour obtenir une convergence à $|\rho_{\text{nouveau}} - \rho_{\text{ancien}}| < 10^{-5}$.

II. 1. 2. Méthode de calcul

Les calculs *ab initio* ont été menés sur la station de travail Silicon Graphics 4D/340VGX en utilisant le programme DMol (User Guide 1994). Ce dernier est un programme *ab initio* permettant des calculs théoriques de chimie quantique sur une large variété de composés dont les clusters de métaux, les organométalliques et les composés

organiques. DMol calcule les solutions, variationnelles du champ autocohérent, des équations de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), exprimées en une base numérique d'orbitales atomiques. Afin d'obtenir une bonne qualité d'observables nous avons opté pour la base la plus large disponible dans le programme DMOL. Ainsi, la base atomique choisie pour nos calculs *ab initio* a été la base DNP. Elle utilise des fonctions de bases double-numériques avec des fonctions de polarisation. Le moment angulaire utilisé dans ces fonctions est égal à celui de la plus haute orbitale occupée de l'atome libre plus un. Par exemple la fonction de polarisation pour H est 2p et pour C c'est 3d. Cette base est comparable en qualité à Gaussian 6-31G** (DMol, user guide, 1994). Les solutions de ces équations donnent les fonctions d'ondes moléculaires et les densités électroniques qui peuvent être utilisées pour évaluer les énergies et les propriétés électroniques et magnétiques des systèmes étudiés. L'évaluation des gradients d'énergie constitue une bonne méthode pour la détermination de la géométrie d'équilibre du système. Ces résultats permettront de prévoir des méthodes, aussi bien pour explorer théoriquement les propriétés de certains systèmes inconnus que pour expliquer à l'échelle microscopique les propriétés connues de systèmes existants. Une fois que les géométries, isomères ou états électroniques sont obtenus, ces derniers peuvent être utilisés pour prédire des propriétés telles que: énergie relative et stabilité, chaleur de réaction, configuration électronique de l'état fondamental, spectre d'absorption, moment électrique, réactivité relative des sites de liaison d'une molécule, .. etc.

II. 1. 3. Application des méthodes *ab initio* aux cycloimmonium ylures

De nombreuses études *ab initio* ont été menées sur des ylures simples avec des géométries connues ou partiellement optimisées pour calculer une large variété de propriétés (D. B. Boyd, R. Hoffmann, 1971), (I. Absar, J. R. v. Wazer, 1972), (K. Tatsumi *et al*, 1976), (F. Bernardi *et al*, 1977), (V. Kral *et al*, 1980), (R. Hoffmann, E. L. Belfoure,

1982). Plus récemment, des aspects variés de la chimie des ylures ont été étudiés en utilisant une optimisation complète de géométrie et des hauts niveaux de théorie (F. Volatron, O. J. Eisenstein, 1984), (B. F. Yates *et al*, 1987). Parmi les différentes classes d'ylures, les P-ylures ont fait l'objet de nombreuses études *ab initio*, sans doute grâce à leur grand degré de stabilité chimique comparé aux autres classes d'ylures. L'utilisation du jeu de base HF/6-31G* lors de l'optimisation des structures moléculaires des phosphonium ylures a permis de reproduire les résultats expérimentaux avec une bonne précision (S. M. Bachrach, 1992). Cette dernière étude a porté sur l'étude de deux classes des Phosphonium ylures:

(i) les ylures stabilisés à carbanion ylurique plan.

(ii) les ylures non-stabilisés à carbanion ylurique non-plan.

Les résultats de cette étude ont montré que la distribution électronique dans les Phosphonium ylures est mieux décrite par la structure de résonance ylurique que par la forme ylène. L'utilisation d'un jeu de base plus large avec corrélation des électrons dans l'optimisation des structures n'a conduit qu'à un petit changement au niveau de la géométrie.

Cependant, à notre connaissance, pour les cycloimmonium ylures aucune étude *ab initio* n'a été développée jusqu'à présent. Seul un calcul SCF sur la molécule du dicynopyridinium méthylure deutérée existe dans la littérature (L. Devos, 1982). Nous développerons dans le chapitre 3 une étude *ab initio* sur les cycloimmonium ylures mono-substitués et di-substitués (plan et non-plan). Le but de cette étude sera d'élucider des propriétés électroniques et structurales de cette classe de N-ylures. Les études publiées jusqu' alors ont toujours utilisé des méthodes de type semi-empirique.

II. 2. MÉTHODES SEMI-EMPIRIQUES

Nous allons passer en revue dans ce paragraphe les différentes méthodes semi-empiriques utilisées dans ce travail, en l'occurrence leur paramétrisation, leurs limites et leurs adaptabilités quant à la nature des calculs et des systèmes moléculaires étudiés. Ces méthodes sont dites théoriques parce qu'elles reposent sur la théorie des orbitales moléculaires (J. A. Pople, D. L. Beveridge 1970). Les méthodes semi-empiriques de chimie quantique se situent entre la technique *ab initio* et la MM. Comme les méthodes de mécanique moléculaire, elles utilisent les paramètres déterminés expérimentalement pour gagner en précision et en temps de calcul. Actuellement les meilleures d'entre elles, au niveau de la théorie de Hartre-Fock, sont limitées en exécution par la multiplication et la diagonalisation des matrices. Ces deux dernières opérations requièrent un temps de calcul proportionnel à N^3 , où N est la taille du jeu de base. Avec un jeu de base de valence minimale, ceci correspond approximativement à quatre fois le nombre d'atomes. En MM le temps de calcul croît comme le carré du nombre d'atomes. Par contre en *ab initio* le temps de calcul croît en N^4 (N est à peu près égale à dix fois le nombre d'atomes dans le cas d'une base double-zeta). Ainsi dans la pratique, en utilisant les technologies actuelles, les méthodes de MM peuvent être appliquées à des milliers d'atomes, les méthodes semi-empiriques à des centaines, et l'*ab initio* à seulement quelques dizaines d'atomes (D. B. Boyd 1990, E. R. Davidson 1990).

Avant 1965, seules les méthodes qualitatives d'orbitales moléculaires π (OMP) existaient. La théorie des OMP a été développée par Dewar en 1952 pour des systèmes moléculaires à électrons π , théorie de Hückel (E. Hückel 1931), elle permettait une prédiction non seulement qualitative, mais aussi semi-quantitative de la réactivité des composés organiques. Vu son succès, cette méthode a été étendue aux structures moléculaires tout en tenant compte simultanément de tous les électrons de valence de ces structures; ce qui lui a valu le nom de méthode de Hückel étendue, EHT, encore en utilisation aujourd'hui. Cette méthode donne de bons résultats dans la prédiction

d'énergies conformationnelles ou de chemins de réaction favorables, même si les géométries calculées sont plutôt éloignées de la réalité. Sa faiblesse vient de la non prise en compte des intégrales biélectroniques. Comme à l'époque il n'y avait pas de moyen facile pour convertir les énergies totales en chaleurs de formation, la précision de ces deux méthodes n'était pas connue. Afin d'approcher les intégrales utilisées en *ab initio*, toutes les intégrales difficiles à résoudre à trois ou quatre centres ont été ignorées, et les termes à un ou deux centres ont été approchés en utilisant les données de spectres atomiques et des résultats *ab initio*. De telles procédures basées sur des résultats expérimentaux et théoriques sont appelées semi-empiriques. L'évolution de ces méthodes commença avec la plus ancienne d'entre elles: CNDO.

II. 2. 1. CNDO: "Complete Neglect of Differential Overlap"

La première approximation venant à l'esprit consiste à négliger les recouvrements différentiels de toutes les intégrales. C'est l'approximation ZDO (Zero Differential Overlap) qui avait pour but l'étude des systèmes conjugués (J. A. Pople 1953, R. Pariser *et al*, 1953). La méthode ZDO a été reprise pour développer une méthode SCF (Self Consistent Field) appelée CNDO dont la plus connue est CNDO/2 qui fut la première des méthodes semi-empiriques du processus autocohérent (J. A. Pople, D. P. Santry 1965, J. A. Pople, G. A. Segal 1965). La méthode CNDO a constitué une avancée significative sur les méthodes qui l'ont précédé (théorie d'Hückel, technique oméga, .. etc). En effet, la théorie d'Hückel (E. Hückel, 1931) ne peut représenter les interactions électron-électron. La technique oméga (A. Streitwieser, 1959) est limitée à des systèmes plans et ne peut représenter les effets angulaires.

La méthode CNDO ignore la plupart des intégrales utilisées en *ab initio* et approche, par de simples expressions, les intégrales retenues. Plusieurs termes dont les

intégrales bi-électroniques monocentriques sont remplacés par des données dérivées de l'expérience.

La méthode CNDO est utilisée dans l'investigation de la structure des intermédiaires de réaction et donne de bonnes géométries mais elle reproduit mal les chaleurs de formation. Elle surestime aussi le rôle des interactions électrostatiques. Plusieurs essais ont été effectués pour tenter d'améliorer sa paramétrisation (J. Delben *et al*, 1968, H. Fischer, H. Kollmar, 1969).

Les approximations utilisées dans la méthode CNDO sont les suivants:

1. Toutes les intégrales de recouvrement impliquant des orbitales atomiques différentes sont réduites à zéro.
2. Toutes les charges issues d'orbitales atomiques, φ_i , différentes sont ignorées, ce qui permet d'éliminer la plus part des intégrales bi-électroniques multicentriques.

$$\langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle = \delta(\mu,\nu)\delta(\lambda,\sigma) \langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle$$

où

$$\langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle = \int_1 \int_2 \varphi^1_\mu \varphi^1_\nu (1/R_{12}) \varphi^2_\lambda \varphi^2_\sigma d\vartheta_1 d\vartheta_2$$

et $\delta(\mu,\nu) = 1$ si $\mu = \nu$. sinon $\delta(\mu,\nu) = 0$ si $\mu \neq \nu$.

3. Toutes les intégrales bi-électroniques bi-centriques sont considérées comme égales entre elles:

$$\langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle = \gamma_{AB}$$

Où γ_{AB} est fonction des atomes A et B et de la distance interatomique R_{AB} .

4. Toutes les interactions électron-coeur pour une paire d'atomes donnée, sont considérées comme égales entre elles:

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = \delta(\mu, \nu) V_{AB}$$

Cette approximation est mal fondée dans la mesure où les attractions électron-coeur et les répulsions électron-électron sont inégales. Cette déficience a été corrigée dans la version CNDO/2 en réduisant l'attraction électron-coeur à: $V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}$, où Z_B est le numéro atomique de l'atome B.

5. les intégrales de résonance sont considérée comme étant proportionnelles aux intégrales de recouvrement.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu}$$

où β_{AB} est un paramètre qui ne dépend que de la nature des atomes A et B.

En général les méthodes semi-empiriques utilisent l'approximation LCAO:

$$\Psi_i = \sum_{\lambda=1}^N c_{\lambda i} \phi_{\lambda}$$

où les OA sont les Orbitales de Slater (J. C. Slater, 1930):

$$\phi_{\mu} = N e^{-\xi r} Y^m(\theta, \varphi)$$

où ξ est l'orbital exposant et $Y^m(\theta, \chi)$ sont les harmoniques sphériques réelles. Les exposants, déterminés selon les règles de Slater, représentent la charge nucléaire effective

où P est la matrice densité:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \left[\sum_i^{\text{occ}} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \right]$$

à:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad \text{un-électron}$$

$$+ \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} \quad \text{deux-électrons}$$

Les deux relations ci-dessus sont valables pour les termes diagonaux. Cependant, la relation ci dessous est valable pour les termes non diagonaux, $\mu \neq \nu$.

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

P_{AA} est la densité électronique totale de l'atome A:

D'après toutes les relations ci-dessus il apparaît que tous les termes de la matrice de Fock sont connus à l'exception de la matrice densité P, qui ne peut être définie que si F est connue et vice versa. Pour résoudre cette impasse une matrice densité d'essai est construite et est utilisée pour former une matrice F. Ainsi par diagonalisation de F, les valeurs propres formées permettrons de construire une meilleure matrice P et donc une meilleure matrice F.

Dans la méthode CNDO comme toutes les méthodes du champ autocohérent, il n'y a aucune garantie, au cours de l'itération de la matrice F, que la différence entre deux itérations successives va diminuer. Ainsi la convergence vers une solution stable reste, depuis la méthode oméga jusqu'à présent, un problème que rencontrent toutes les méthodes du champ autocohérent.

II. 2. 2. INDO: "Intermediate Neglect of Differential Overlap"

Le formalisme de INDO (J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, 1967) diffère de CNDO par une évaluation correcte des intégrales d'échange monocentriques; ses paramètres sont choisis afin de reproduire des chaleurs de formation et des enthalpies de réaction. Cette méthode permet de reproduire des potentiels d'ionisation, moments dipolaires, géométries, chaleurs de formation et donne des résultats acceptables pour les hydrocarbures et les radicaux libres.

En négligeant complètement les intégrales de recouvrement (CNDO), les différences dans les états de spin pour les radicaux (les états $^3\Sigma^-$ et $^1\Delta$ pour NH) ne peuvent pas être représentés. Sans ces termes, par exemple pour l'atome de carbone en configuration s^2p^2 , les énergies des termes spectraux correspondant: 3P , 1S et 1D seraient prédites dégénérées. En réalité ces termes sont séparés par quelque 20 cm^{-1} . D'où l'origine de l'approximation INDO introduite et développée sur CNDO. La méthode INDO décrit les interactions électron-électron à un centre en termes de paramètres de Slater-Condon déterminés à partir de spectres Ultra Violet (G. Klopman, R. C. Evans, 1977). Dans l'approximation CNDO, pour des atomes décrits par un jeu de base s ou (s,p) , les intégrales monocentriques à deux-électrons doivent être égaux. Cependant, l'approximation INDO considère les cinq intégrales monocentriques à deux-électrons par atome lourd suivants:

$$G_{ss} = \langle ss/ss \rangle, G_{sp} = \langle ss/pp \rangle, G_{pp} = \langle pp/pp \rangle, G_{p^2} = \langle pp/p'p' \rangle, p \neq p', H_{sp} = \langle sp/sp \rangle$$

Ces termes sont les intégrales de Slater-Condon (J. C. Slater, 1960), généralement utilisées lors de l'évaluation des intégrales monocentriques à deux-électrons. Dans le cas d'un jeu de base (s,p,d) , le maintien de l'invariance rotationnelle (J. Schultz, 1985) requiert une moyenne sur les classes d'intégrales (R. D. Brown *et al*, 1970), ou en incluant tout les termes de Slater-Condon. Ainsi INDO a été étendue aux métaux de transition (M. C. Zerner *et al*, 1980) puis plus tard aux Lanthanides (J. C. Culberson *et al*,

1987). Comme INDO et CNDO s'exécutent à la même vitesse sur un ordinateur (en général INDO est un peu moins rapide que CNDO), la méthode INDO sera préférée à CNDO puisqu'elle inclue toutes les intégrales monocentriques à deux-électrons. Ces intégrales jouent un rôle très important comme nous l'avons vu ci-dessus dans la prédiction des propriétés spectrales moléculaires. Parmi les méthodes INDO, on cite INDO/S et INDO/1, la première a été paramétrée par (J. E. Ridley, M. C. Zerner, 1973) pour reproduire les spectres électroniques puis cette méthode a été étendue aux métaux de transition (A. D. Bacon, M. C. Zerner, 1979). Cependant, INDO/1 a été paramétrée pour la deuxième série des éléments de transition (W. P. Anderson *et al*, 1990)

Les éléments diagonaux de la matrice de Fock en INDO sont de la forme:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} \quad \text{un-électron}$$

$$+ \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu/\lambda\lambda \rangle - P_{\lambda\lambda}^{\alpha} \langle \mu\lambda/\mu\lambda \rangle] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad \text{deux-électrons}$$

Où les P^{α} sont les éléments de la matrice densité calculés à partir des orbitales de spin α .

Les éléments non diagonaux monocentriques de la matrice de Fock en INDO sont:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) \langle \mu\nu/\mu\nu \rangle - P_{\mu\nu}^{\alpha} \langle \mu\mu/\nu\nu \rangle$$

Les éléments non diagonaux à deux centres de la matrice de Fock en INDO sont les mêmes que dans CNDO/2 (J. A. Pople, S. A. Segal, 1966). En INDO, pour deux OA données, les intégrales de résonance sont fonction de la moyenne des termes β :

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} (\mu\mu/\nu\nu)$$

II. 2. 3. MINDO/3: "Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap 3"

La méthode MINDO/3 (R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, (1975) 1285) s'inscrivait dans le cadre d'un projet ambitieux qui coûta des millions de dollars ayant pour but de développer une méthode semi-empirique générale pouvant être étendue à plusieurs éléments et applicable à différentes études. En dépit du succès de MINDO/3, Dewar reconnaît qu'elle a des limitations. Par exemple elle prédit un squelette plan pour les amines (exemple de la triméthylamine). Quand MINDO/3 a été étendue pour d'autres éléments, des déficiences d'ordre géométriques sont apparus. Ainsi la structure prédite pour C_2F_4 comportait deux CF liés par un pont d'atomes de fluor (R. C. Bingham *et al*, (1975) 1307). En effet, comme MINDO/3 est basée sur l'approximation INDO, qui ne peut représenter les interactions doublets libres-doublets libres, il en découle que cette méthode a des difficultés pour des systèmes contenant des doublets libres.

Les éléments diagonaux de la matrice de Fock en MINDO/3 sont de la forme:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \quad \text{un-électron}$$

$$+ \sum_{\nu}^A \left(P_{\nu\nu} G_{\nu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \right) + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} \quad \text{deux-électrons}$$

et
$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

$G_{\mu\mu}$ est une intégrale monocentrique à deux-électrons de type $\langle\mu\mu|\nu\nu\rangle$, c.à.d, une intégrale de répulsion coulombienne, $H_{\mu\nu}$ correspond à l'intégrale d'échange $\langle\mu\nu|\mu\nu\rangle$.
Quand $\mu=\nu$, $G_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}$.

Le terme de répulsion coeur-coeur est une fonction de l'intégrale de répulsion électron-électron:

$$E_{AB} = (1 - a)Z_A Z_B \gamma_{AB} + a (Z_A Z_B / R_{AB})$$

où a est fonction de la distance interatomique R_{AB} et de la constante diatomique α_{AB} .

$$a = \alpha_{AB} \exp(-R_{AB})$$

II. 2. 4. MNDO: "Modified Neglect of Diatomic Overlap"

Dans le but de rectifier la mauvaise représentation des interactions doublets libres-doublets libres dans la méthode MINDO/3, (M. J. S. Dewar, W. Thiel, 38, 1977) ont développé et paramétré une méthode totalement nouvelle: MNDO; basée sur l'approximation NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap, (J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, 1965). MNDO repose sur l'approximation dite de coeur (non utilisation des électrons de coeur) et sur l'utilisation d'un jeu de bases minimum décrivant les couches de valences des OA.

Les éléments diagonaux de la matrice de Fock en MNDO sont de la forme:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle\mu\mu|ss\rangle \quad \text{un-électron}$$

$$+ \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} \left[\langle\mu\mu|\nu\nu\rangle - \frac{1}{2} \langle\mu\nu|\mu\nu\rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle\mu\mu|\lambda\sigma\rangle \quad \text{deux-électrons}$$

Les éléments non diagonaux de la matrice de Fock en MNDO sont de la forme:

$$F_{\mu\nu} = - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\nu/ss \rangle \quad \text{un-électron}$$

$$+ \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu/\mu\nu \rangle - \langle \mu\mu/\nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu/\lambda\sigma \rangle \quad \text{deux-électrons}$$

Les termes entre orbitales sur des atomes différents sont:

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_{\mu} + \beta_{\nu}) S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\mu\nu} \langle \mu\lambda/\nu\sigma \rangle$$

Le terme de répulsion coeur-coeur est une fonction de l'intégrale de répulsion électron-électron:

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle s_A s_A / s_B s_B \rangle$$

Les paramètres utilisés dans MNDO ont été obtenus en utilisant les résultats expérimentaux de 34 produits. Les paramètres ont été optimisés pour reproduire les chaleurs de formation, moments dipolaires, potentiels d'ionisation, et les géométries moléculaires. Au lieu d'utiliser les paramètres diatomiques dans les intégrales de résonance et les répulsion coeur-coeur, qui ont sévèrement limité l'extension de MINDO/3 à d'autres éléments, MNDO utilise des paramètres entièrement monoatomiques. Ainsi, MNDO a donné des résultats sans précédent pour des composés à base de (C, H, O et N) 11kcal/mol comme erreur moyenne dans les chaleurs de formation, 0.022 Å pour les longueurs de liaisons et 0.7 eV pour les potentiels d'ionisation (M. J. S. Dewar, W. Thiel, 39, 1977). Cependant elle produit des répulsions fausses devenant apparentes quand on s'écarte de la distance permettant une liaison chimique. Cette erreur se manifeste d'elle même lorsque MNDO n'arrive pas à reproduire les liaisons

hydrogènes, exemple: le dimère de l'eau et aussi par la grande chaleur de formation du néopentane.

II. 2. 5. AM1: Austin Model 1

L'incapacité de reproduire les liaisons hydrogènes a été fatale à l'application de MNDO pour l'étude des systèmes d'intérêt biologique. Pour remédier à ce problème, à chaque atome a été associé un nombre de Gaussiennes sphériques dans le but de mimer les effets de corrélation. Le terme coeur-coeur dans AM1 devient:

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle s_A s_A / s_B s_B \rangle + Z_A Z_B / R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i(A) [R_{AB} - c_i(A)]^2} + a_i(B) e^{-b_i(B) [R_{AB} - c_i(B)]^2} \right]$$

où $a_i(A)$, $b_i(A)$ et $c_i(A)$ sont des paramètres.

En 1985 quatre éléments étaient paramétrés: C, H, N et O (M. J. S. Dewaret *al*, 1985). La paramétrisation de AM1 consiste à modifier et estimer les paramètres afin de reproduire les propriétés moléculaires. Cette paramétrisation peut se faire par une méthode d'essais et d'erreurs ou par une méthode d'optimisation des moindres carrés entre une valeur observée expérimentalement et cette même valeur calculée théoriquement (J. J. P. Stewart, (1989) 209). La chaleur de dimérisation de l'eau calculée par AM1 avec la procédure de minimisation BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, 1970) était de l'ordre de 5.5 kcal/mol (J. J. P. Stewart, 1988), la valeur expérimentale est de 5.5 ± 0.7 kcal/mol .

II. 2. 6. PM3: Parametric Method 3

Le passage de CNDO à MINDO/3 puis à MNDO s'est fait en changeant les paramètres dépendant des spectres atomiques à ceux dépendant des données moléculaires. Ainsi dans MNDO et AM1 seules les intégrales monocentriques à deux-électrons sont restées basées sur les spectres atomiques. Récemment, par optimisation automatique, une procédure employant les dérivées premières et secondes de toutes les valeurs calculées comme données de référence a été créée afin d'accélérer l'optimisation, c'est la méthode PM3 (J. J. P. Stewart, (1989) 209). Elle permet une optimisation simultanée de douze éléments. Ainsi avec cette méthode au lieu de dériver des paramètres comme le font toutes les autres méthodes semi-empiriques, cette méthode s'occupe d'assembler des données de référence pour construire de nouvelles approximations. Dans une première application de cette nouvelle procédure d'optimisation, en plus des sept paramètres de MNDO et les deux types de Gaussiennes de AM1, toutes les intégrales monocentriques à deux-électrons ont été optimisées. La méthode résultante a été appelée MNDO-PM3 (J. J. P. Stewart, (1989) 221) pour montrer que c'est la troisième paramétrisation de MNDO, AM1 étant la deuxième.

II. 2. 7. Avantages et inconvénients des méthodes NDDO

Les méthodes MINDO/3, MNDO, AM1 et PM3 font partie de l'approximation NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap, (J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, 1965), qui néglige le recouvrement différentiel des orbitales localisées sur des centres différents. Toutes ces méthodes diffèrent par le nombre d'éléments et de structures pour lesquelles chaque méthode a été paramétrée: 10 éléments pour MINDO/3 et AM1, 12 pour PM3 et 20 pour MNDO. Pour 138 composés la méthode MINDO/3 donne une erreur moyenne lors du calcul des ΔH_f de 11.0 kcal/mol contre 6.3 kcal/mol pour MNDO (M. J. S. Dewar, W. Thiel, 39, 1977). Cependant pour 11 systèmes nitro et polynitro

l'erreur moyenne est de 3.5 kcal/mol pour MINDO/3, 34.5 kcal/mol pour MNDO et 13.7 kcal/mol pour AM1 (L. P. Davis *et al*, 1987). Dans un récent article (J. J. P. Stewart, (1989) 221), la puissance de AM1, MNDO et PM3 a été comparée. Toutes ces méthodes reproduisent les géométries de l'état fondamental avec une bonne précision: L'erreur moyenne pour les longueurs de liaisons est de 0.054 Å (MNDO), 0.050 Å (AM1) et 0.036 Å (PM3), pour les angles 4.3° (MNDO), 3.3° (AM1) et 3.9° (PM3). Cependant, quoique les méthodes NDDO représentent les répulsions doublets libres-doublets libres, ces méthodes prédisent une géométrie C_{2h} au lieu de C₂ observée expérimentalement pour l'hydrazine. MNDO a des difficultés avec l'angle C-O-C dans le diméthyl éther; 120° au lieu de 111.3° observé expérimentalement. Aucune des méthodes NDDO ne peut prédire correctement la géométrie de la liaison hydrogène. Seul PM3 prédit une liaison O-H-O linéaire dans le dimère de l'eau, comme trouvée par *ab initio*, mais sous estime la distance O-O (2.77 Å) au lieu de 3.00 Å par *ab initio*. Les méthodes MNDO et AM1 sont restreintes à l'étude des systèmes à couches fermées et décrivent mal les molécules chargées et les métaux.

Une étude (L. P. Davis *et al*, 1987) conduite sur 125 composés a montré que l'erreur moyenne obtenue sur le calcul des moments dipolaires était de 0.35 D pour AM1, 0.38 D pour PM3 et 0.45 D pour MNDO. Le moment dipolaire étant la quantité scalaire permettant de déterminer la validité de la distribution de la densité électronique. Rappelons que toutes les molécules n'admettant pas un axe de symétrie S_n sont dotées d'un moment dipolaire.

L'erreur moyenne obtenue sur le calcul des potentiels d'ionisation pour un total de 256 composés a été trouvée à 0.78 eV pour MNDO, 0.61 eV pour AM1 et 0.57 eV pour PM3. Une erreur moyenne de 0.57 eV correspond à 13.1 kcal/mol. Le potentiel d'ionisation étant l'énergie requise pour arracher un électron à une molécule neutre pour former le cation qui lui est associé. Le potentiel d'ionisation est calculé en utilisant le théorème de Koopmans (T. Koopmans, 1933) qui stipule que pour un système fermé le

potentiel d'ionisation est égal à moins la valeur propre de l'orbitale moléculaire correspondante.

Les barrières de rotation calculées par MNDO sont souvent élevées, ce qui peut être dû en partie à l'excès de répulsion entre atomes séparées d'une distance supérieure à la distance covalente normale. Cette déficience est corrigée dans AM1 par les interactions coeur-coeur de type Gaussiennes.

II. 2. 8. Conclusion

Au fur et à mesure de l'avancée technologique dans les domaines informatique-électronique, les méthodes semi-empiriques sont devenues de plus en plus sophistiquées, lourdes à manipuler et à paramétrer. Les erreurs moyennes lors du calcul des différentes observables est en baisse de 50% par décennie. Ainsi, l'augmentation de la précision des calculs *ab initio* de haut niveau couplés avec le manque de résultats expérimentaux de bonne qualité, augmentera le nombre de paramètres dérivées du calculs *ab initio* plutôt que des données expérimentales. Bien qu'elles sont beaucoup plus rapides que les méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques sont encore trop lentes pour être utilisées de façon routinière en chimie pour des systèmes dépassant 20 ou 30 atomes lourds. L'augmentation de la puissance des ordinateurs devrait permettre aux méthodes semi-empiriques de remplir une des fonctions qui devrait être la leur, à savoir leur application à la biochimie et à la chimie des organométalliques.

II. 2. 9. Application des méthodes semi-empiriques aux cycloimmonium ylures

Grâce à leur degré de stabilité plus grand en comparaison à ceux des autres classes des N-ylures, les cycloimmonium ylures ont fait l'objet de nombreuses études

II. 2. 9. Application des méthodes semi-empiriques aux cycloimmonium ylures

Grâce à leur degré de stabilité plus grand en comparaison à ceux des autres classes des N-ylures, les cycloimmonium ylures ont fait l'objet de nombreuses études systématiques. Les études les plus intéressantes ont été conduites par les équipes suivantes de G. Surpateanu (G. Surpateanu *et al*, 1977, 1983 et 1984) et de J. P. Catteau et (J. P. Catteau *et al*, 1976). Ces auteurs ont étudié une série de cycloimmonium ylures à carbanions mono-substitués. Dans ces derniers le même carbanion HC-CO₂Me est lié à des cations de cycloimmonium provenant de: la pyridine, pyridazine, pyrimidine, quinoléine, isoquinoléine, phtalazine et le 4-phényl-1, 2, 4-triazole. La comparaison des résultats précédents avec ceux obtenus pour les cycloimmonium ylures à carbanions di-substitués: C-(CO₂Me)₂ (M. Petrovanu, 1983) a permis de conclure que les cycloimmonium ylures mono-substitués sont des agents nucléophiles plus forts que les cycloimmonium ylures à carbanions di-substitués. Surpateanu et ces collaborateurs (G. Surpateanu, A. Lablache-Combiér, 1984) ont montré que l'interaction de résonance entre le carbanion et l'azahétérocycle n'est pas un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures mono ou di-substitués. Dans les années 70 et 80, la méthode de calcul utilisée par les groupes de recherches cités ci-dessus était CNDO/2, ce qui rend discutable, aujourd'hui, la qualité des résultats obtenus. En effet, dans le chapitre 3, par le biais du calcul *ab initio* nous développerons une étude systématique des cycloimmonium ylures d'une part à fin d'élucider quelques propriétés électroniques et structurales et d'autre part afin d'affirmer ou d'infirmer les résultats précédents.

III. MÉTHODES EMPIRIQUES

III. 1. Introduction

Les méthodes empiriques sont des méthodes de mécanique moléculaire basées sur des concepts de la mécanique classique où les atomes et leurs électrons sont confondus en une collection de points matériels. Ces derniers agissent les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un potentiel empirique encore dit champ de forces ne dépendant que de la position relative des atomes dans l'espace. Au sein de l'ordinateur, la représentation d'une molécule consiste donc en un ensemble de coordonnées atomiques, une liste de liaisons chimiques et un jeu de fonctions et de paramètres constituant le potentiel d'interaction. Le potentiel empirique qui détermine l'énergie conformationnelle de la molécule est constitué de deux types de termes représentant, respectivement, les interactions entre les atomes liés (longueur de liaison, angle de valence, angle dièdre) et les atomes non liés (van der Waals, électrostatique). Les paramètres qui entrent dans ces potentiels peuvent être obtenus soit par référence aux valeurs expérimentales, soit par des calculs quantiques appliqués aux petites molécules.

Malgré les difficultés d'obtenir un jeu de valeurs expérimentales complètes et cohérentes, la nature des approximations utilisées dans les potentiels empiriques fait que la première approche donne souvent de meilleurs résultats. Cette même nature approximative implique que les différents termes du potentiel sont généralement liés les uns aux autres; et par conséquent, ne peuvent pas être modifiés d'une façon indépendante. Aujourd'hui une demi-douzaine de potentiels différents sont utilisés dans les grands logiciels de modélisation moléculaire: TRIPOS (M. Clark *et al*, 1989), MM3 (N. Allinger *et al*, 1989), AMBER (S. J. Weiner *et al*, 1986), DISCOVER (BIOSYM Technologies, 1993), CHARMM (L. Nilsson, M. Karplus, 1986), GROMOS (W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, 1987). Plusieurs autres ont été développés au sein des laboratoires en vue d'étudier des processus ou des familles spécifiques; le champ de forces SPASIBA (P.

Derremaux, G. Vergoten, 1992) a été développé dans notre laboratoire pour les hydrocarbures, sucres, les phospholipides et beaucoup d'autre classes (acides aminés, ...). Il faut rappeler que la précision de la modélisation est directement liée à la qualité du potentiel utilisé. Néanmoins, à cause des limitations de calcul, le choix du potentiel est toujours un compromis entre sa qualité et le coût des calculs qu'il engendre. Trois exemples typiques de simplification imposés pour des raisons d'économie sont: (a) la représentation de la distribution de charge par des simples monopoles atomiques; (b) l'absence d'une description de la polarisabilité des atomes; (c) la suppression des interactions non liées au-delà d'une distance seuil. Au fur et à mesure que la puissance des ordinateurs augmente il sera possible d'améliorer les potentiels et d'arriver à un jeu de fonctions et de paramètres optimaux pour chaque type de simulation. Une fois le potentiel défini, chaque simulation nécessite une conformation moléculaire servant de point de départ. En général, celle-ci vient des informations expérimentales, soit des structures obtenues par rayons-X ou par spectroscopie RMN (à l'aide de la méthode de géométrie des distances), soit par homologie avec une autre molécule de structure connue grâce aux logiciels de modélisation graphique. La mécanique moléculaire permet le calcul de propriétés thermodynamiques: l'enthalpie et l'entropie de systèmes moléculaires pouvant atteindre des dizaines de milliers d'atomes (J. W. D. Connolly, 1977), la géométrie, les propriétés vibrationnelles, l'analyse conformationnelle. La mécanique moléculaire est une méthode complémentaire et non compétitive de la mécanique quantique et vice versa. Cependant les calculs de mécanique moléculaire dépassent de loin en terme de vitesse ceux de mécanique quantique, mais ils n'auront jamais la qualité des calculs de mécanique quantique. Dès lors les calculs *ab initio* peuvent être utilisés pour le calibrage précis des champs de forces de mécanique moléculaire.

III. 2. Fonction énergie potentielle empirique

La première méthode de calcul empirique de la fonction énergie potentielle fut développée sur un système à trois hydrogènes (F. London, 1929). La mécanique

moléculaire ou méthode du champ de forces, basée sur des données expérimentales spectroscopiques et sur l'approximation mécanique du point matériel, est apparue dans les années 60. Cette méthode fut utilisée pour estimer les changements d'énergie d'un système en fonction des déformations géométriques (K. B. Wiberg, 1965; N. L. Allinger *et al*, 1967; S. Lifson *et al*, 1968). Elle s'est constamment développée entre les années 70 et nos jours pour permettre de calculer la géométrie de la molécule, les propriétés thermodynamiques, vibrationnelles, .. etc. Il faut rappeler que les calculs de mécanique moléculaire sont conduits sur des molécules isolées à l'état gazeux. Ainsi la molécule ne subit aucune des interactions dues au réseau qui affectent la structure de la molécule à l'état solide, et des effets de solvant qui peuvent exister en solution.

Généralement, deux types de champ de forces sont utilisés en mécanique moléculaire à savoir: GVFF (Generalized Valence Force Field: champ de forces de valence généralisé) et UBFF (Urey-Bradley Force Field: champ de forces de Urey-Bradley). En mécanique moléculaire la principale différence entre ces deux champs de forces est que les interactions non liées (1-3) sont implicitement incluses dans UBFF alors qu'il le sont explicitement dans GVFF. Un calcul du spectre vibrationnel du cyclohexane par UBFF (K. B. Wiberg, R. H. Boyd, 1972) ne montre aucune différence majeure avec le même calcul par GVFF (K. B. Wiberg, A. Shrake, 1973).

En général, la fonction énergie potentielle empirique de la molécule est constituée de deux termes:

- les interactions entre les atomes liés (longueur de liaison, angle de valence, angle dièdre et angle impropre).
- les interactions entre les atomes non liés (Van der Waals, électrostatique).

L'énergie totale de la molécule s'écrit alors:

$$E_{\text{totale}} = E(r) + E(\theta) + E(\tau) + E(\chi) + E_{\text{non liés}}$$

Les différents termes du champ de forces dans la relation ci-dessus sont de deux types: Le premier, celui des interactions liées, comprend les déformations de liaisons, d'angles de valence, de torsions et des déformations hors du plan (voir ci-dessous). Le deuxième, celui des interactions non liées, est représenté par les interactions électrostatiques, le potentiel de Van der Waals et parfois le potentiel des liaisons d'hydrogène (voir ci-dessous).

III. 2. 1. Interactions liées

III. 2. 1. a. Liaison covalente

$$E(r) = k_b(r-r_{eq})^2 \quad (1)$$

Ce terme de forme harmonique permet de petites oscillations autour de la distance d'équilibre r_{eq} qui est déterminée par cristallographie, par micro-onde ou par calcul *ab initio*. r est la valeur de la distance actuelle de la liaison considérée. k_b est la constante de force de la liaison considérée. Elle est déterminée par calcul *ab initio* ou à partir des données spectroscopiques (fréquences de vibration, moment dipolaire, moment d'inertie, etc.), rayons X, chaleur de formation. k_b dépend essentiellement des types atomiques mis en jeu dans la liaison chimique considérée. A l'exception du champ de forces CVFF (P. Dauber-Osguthorpe *et al*, 1988) qui utilise un potentiel de morse pour décrire la déformation de la longueur de liaison: ($E(r) = k_b[1 - e^{-\alpha(r-r_{eq})}]$), la relation (1) est utilisée dans la majorité des champs de forces (TRIPOS, AMBER, GROMOS, CHARMM et MM2). Il est à noter que le champ de forces MM3 utilise quand à lui un potentiel non harmonique pour décrire la déformation de liaison:

$$E(r) = k_b(r-r_{eq})^2[1 - k'_b(r-r_{eq}) + k''_b(r-r_{eq})^2].$$

III. 2. 1. b. Angle de valence

$$E(\theta) = k_\theta(\theta-\theta_{eq})^2 \quad (2)$$

Ce terme est aussi de forme harmonique, θ_{eq} est déterminé par cristallographie ou par micro-onde. k_θ est déterminée par les mêmes méthodes que k_b . k_θ dépend des types atomiques mis en jeu dans l'angle de valence considéré. A l'exception de MM3 le terme harmonique fait pratiquement l'unanimité dans les champs de forces actuels. En effet des termes d'ordre 6 sont introduits pour mieux décrire les grandes déformations. Ce potentiel s'écrit alors:

$$E(\theta) = k_\theta(\theta-\theta_{eq})^2[1 - k'_\theta(\theta-\theta_{eq}) + k''_\theta(\theta-\theta_{eq})^2 - k'''\theta(\theta-\theta_{eq})^3 + k''''\theta(\theta-\theta_{eq})^4].$$

III. 2. 1. c Torsion ou angle dièdre

$$E(\phi) = k_\phi[1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad (3)$$

avec $n=1, 2, 3, 4, 6$.

Ce terme détermine la hauteur de la barrière énergétique rencontrée lors de la rotation autour de l'angle dièdre ϕ . k_ϕ est la constante de force ou barrière de rotation. γ est la phase de l'angle dièdre ϕ . n est le nombre de barrières rencontrées lors d'un tour complet, n est aussi appelée périodicité. n , k_ϕ et γ sont déterminées à partir de l'étude d'équilibres conformationnels et de la cristallographie. Les champs de forces MM2 et MM3 utilisent une expansion en série de fourier à trois termes:

$$E(\phi) = V_1/2(1 + \cos\phi) + V_2/2(1 - \cos 2\phi) + V_3/2(1 + \cos 3\phi)$$

III. 2. 1. d. Angle impropre

$$E(\chi) = k_\chi(\chi - \chi_{eq})^2 \quad (4)$$

La notion d'angle impropre a été introduite pour décrire les atomes non descriptibles par des dièdres. L'angle impropre décrit la sortie du plan d'un atome par rapport à trois atomes formant le plan considéré. χ est l'angle entre une liaison et le plan formé par les deux autres liaisons d'une configuration de 4 atomes en Y. k_χ , constante de force de l'angle impropre, est déterminée de la même façon que k_b . χ_{eq} est déterminée d'après la cristallographie. Les champs de forces CHARMM et GROMOS utilisent l'expression (3) alors que les fonctions empiriques TRIPOS et CVFF utilisent l'expression suivante: $E(\chi) = k_\chi d^2$ où d est la distance de l'atome au plan défini par les trois atomes qui lui sont attachés. Les champs de forces MM2, MM3 et AMBER n'utilisent pas de termes d'angles impropres car ils sont implicitement inclus dans le terme des angles dièdres.

III. 2. 2. Interactions non liées

III. 2. 2. a. Van der Waals

Le potentiel de Van der Waals peut s'écrire (relation 5) sous forme de potentiel de Lennard-Jones (6-12) comme c'est le cas dans TRIPOS, CHARMM, AMBER et CVFF:

$$E_{\text{vdw}} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (5)$$

où $A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}$ $B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}$

où A_i et B_i sont des constantes qui dépendent du type atomique, elles sont déterminées à partir des énergies de réseau des structures cristallines.

Le potentiel de Van der Waals peut aussi s'écrire (relation 6) sous forme de potentiel de Buckingham comme c'est le cas dans MM3:

$$E_{\text{vdw}} = A e^{-Br} - Cr^{-6} \quad (6)$$

où r est la distance interatomique.

III. 2. 2. b. Terme électrostatique

$$E_{\text{elec}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

ϵ_r constante diélectrique relative =1 dans le vide, 80 dans l'eau. ϵ_0 est la constante diélectrique absolue dans le vide. q_i et q_j sont les charges des atomes i et j distants de r_{ij} . Le terme électrostatique est calculé avec un modèle de charge de Mulliken sur des orbitales moléculaires calculées par les méthodes de chimie quantique sur de petites molécules. Cependant, il existe d'autres méthodologies de calculs des charges en mécanique moléculaire telles que: Gasteiger Marsili (J. Gasteiger, M. Marsili, 1980), Delre (G. Del Re, 1958).

III. 2. 2. c. Liaison hydrogène

La majorité des champs de forces utilise l'expression suivante dérivée de AMBER pour décrire les liaisons hydrogènes:

$$E_{\text{hydr}} = \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}}$$

où C_{ij} et D_{ij} sont des paramètres du potentiel 10-12 des liaisons hydrogènes. r_{ij} est la distance entre les atomes i et j .

Cependant, la fonction énergie potentielle CHARMM utilise l'expression suivante pour décrire la liaison hydrogène:

$$E_{\text{hydro}} = \left(\frac{A}{r_{AD}^a} - \frac{B}{r_{AD}^b} \right) \cos^n \theta_{A-H-D} \cos^m \theta_{AA-A-H}$$

Avec r_{AD} la longueur de la liaison hydrogène. A , B , a et b définissent la forme et la profondeur du "puits" de potentiel hydrogène. θ_{A-H-D} est l'angle Accepteur-H-Donneur. θ_{AA-A-H} est l'angle Accepteur Antécédant-Accepteur-H.

Ce terme permet de maintenir la liaison hydrogène, en conservant des longueurs de liaisons et des angles corrects. Il corrige la non prise en compte de la polarisation (déformation du nuage électronique) dans le modèle de charge ponctuelle.

L'évaluation des termes de Van der Waals, et électrostatiques nécessitent un nombre d'opérations proportionnel à N^2 (avec N étant le nombre d'atomes de la molécule

considérée), ce qui est très coûteux en temps de calcul pour les grands systèmes. Pour résoudre ce problème, on limite la portée du potentiel à une certaine distance (*Cutoff* en général de 8 à 10 Å). Ainsi, toutes les interactions entre paires d'atomes séparées par une distance supérieure au "*cutoff*" seront négligées. Une étude comparative portant sur plusieurs méthodes de "*cutoff*" a été publiée par (B. Brooks *et al*, 1985).

III. 2. 3. Interactions mixtes

Certains champs de forces (MM3, CVFF) considèrent les interactions mixtes entre les différentes coordonnées internes (élongation-angle, élongation-torsion, torsion-angle, ... etc). En effet, dans MM3 par exemple le terme mixte élongation-torsion permet un meilleur ajustement des géométries calculées. En général, les termes "croisés" sont requis pour reproduire les fréquences vibrationnelles et par conséquent les propriétés dynamiques des molécules.

III. 3. Application de la mécanique moléculaire aux cycloimmonium ylures

Aucune tentative de la paramétrisation de la liaison ylurique n'a vu le jour jusqu'à présent, et de surcroît aucun champ de forces n'est actuellement disponible pour la classe des cycloimmonium ylures. Ainsi nous nous proposons dans le chapitre 4 de développer un champ de forces qui dérive de la mécanique quantique pour l'amidocyano-pyridinium méthylure puis nous testerons sa transférabilité aux cycloimmonium ylures. Les constantes de forces dérivées à partir du calcul *ab initio* ont été transférées dans la fonction énergie potentielle TRIPOS. La structure prédite par le calcul *ab initio* et par le champ de forces TRIPOS modifié sont en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X que nous allons développer dans le chapitre 3 pour l'amidocyano-pyridinium méthylure.

D'autre part la reproduction de la structure du dicyano-pyridinium méthylure et du cation pyridinium a permis de tester nos paramètres. Dans le but d'obtenir un champ de forces de valence généralisé (pour les cycloimmonium ylures), dans la deuxième partie du chapitre 4, nous avons procédé à une reproduction du spectre Raman par échelonnement (*scaling*) des fréquences obtenus par la DFT.

III. 4. Conclusion

Les champs de forces sont actuellement à la base des outils d'ingénierie des macromolécules que sont la minimisation énergétique, la dynamique moléculaire, l'analyse des modes normaux de vibration, ou plus récemment l'affinement des structures cristallographiques. Malgré sa rapidité en temps de calcul, son application à des systèmes macromoléculaires contenant des milliers d'atomes, tout champ de forces présente un certain nombre de faiblesses:

1- La description de charges ponctuelles fixes.

2- Le traitement de l'énergie électrostatique est discutable: on néglige les effets dus aux charges distribuées en volume et l'évolution de cette distribution en fonction de la conformation.

3- La polarisation est ignorée ainsi que les effets à longue portée.

4- La simulation de réactions chimiques ne peut être abordée que si l'on connaît déjà le chemin réactionnel.

Les autres termes sont une approximation satisfaisante. Des améliorations telles que la prise en compte de la polarisation, l'estimation des interactions non liées en dehors de la restriction de la distance seuil, sont des objectifs à atteindre. Ces améliorations amèneront inévitablement un allongement des calculs et leur mise au point pose des problèmes délicats de paramétrisation.

IV. Algorithmes de minimisation de l'énergie

La fonction énergie interne, détaillée dans le paragraphe précédent est une fonction de $3N$ variables, où N est le nombre d'atomes du système. Une telle fonction présente, dans le cas général, un minimum absolu ou global et un grand nombre de minima relatifs ou locaux. Il n'existe pas de méthodes analytiques ou numériques permettant de déterminer la position du minimum absolu: les algorithmes que nous allons présenter brièvement nous conduisent dans le meilleur des cas dans un minimum relatif de faible énergie. Dès lors, nous ne pouvons qu'espérer que ce minimum ne soit pas trop éloigné du minimum absolu. Toutes les méthodes de minimisation permettent de se déplacer sur la surface de l'énergie potentielle afin d'en trouver un minimum. Comme on ne peut pas explorer toute la surface, il s'agit en fait de partir d'un point donné de cette surface et de choisir la direction et la longueur du pas, dans l'espace des coordonnées, pour laquelle la diminution d'énergie est maximale. Ce choix se fait en fonction d'informations locales au point de départ (gradient de l'énergie, matrice dérivée seconde) et éventuellement en fonction des pas précédents.

Les critères d'efficacité des méthodes de minimisation de l'énergie sont:

- 1- La capacité à faire diminuer rapidement et en peu de pas l'énergie.
- 2- Le rayon de convergence (distance dans l'espace des coordonnées au delà de laquelle on ne retourne pas dans le même minimum).
- 3- Une bonne convergence (faculté de toujours s'approcher du minimum).
- 4- La rapidité d'exécution (temps de calcul) et la place mémoire nécessaire pour leur calcul.

IV. 1. Méthodes dites de dérivées premières

On distingue principalement deux méthodes: La première est celle de la plus grande pente (*Steepest Descent: SD*) (K. Wiberg, 1965). Cette méthode est très efficace dans les premiers pas, mais présente une mauvaise convergence à l'approche du minimum. Elle est cependant suffisante pour enlever les mauvais contacts de van der Waals d'un modèle et ramener les liaisons et les angles à des valeurs proches de celles rencontrées habituellement dans les macromolécules. La deuxième méthode est celle du gradient conjugué (*Conjugate Gradient: CG*) (J. William *et al*, 1968) et (W. van Gunsteren *et al*, 1982). Cette méthode est deux fois plus coûteuse en temps de calcul par rapport à SD, elle permet en outre de mieux s'approcher du minimum que SD. L'algorithme CG (Polack Ribière: E. Polak, G. Ribière, 1969) a été utilisé pour l'ensemble des méthodes semi-empiriques (chapitres 3). Cet algorithme s'est révélé comme étant celui qui donne les résultats les plus proches des données expérimentales par rapport à SD ou CG (Fletcher Reeves: R. Fletcher, C. M. Reeves, 1964). Pour les calculs de mécanique moléculaire (chapitre 4) nous avons utilisé dans un premier temps SD puis CG puis BFGS. Dans ce travail, l'algorithme utilisé lors des calculs *ab initio* dans la minimisation de l'énergie est celui de BFGS.

IV. 2. Méthodes dites de dérivées secondes

Deux algorithmes sont les plus employés: "Newton Raphson": NR (G. Boyd, 1968) et "Adapted Basis set Newton Raphson": ABNR (B. Brooks *et al*, 1983). La qualité de la méthode NR est de converger en une étape pour les surfaces d'énergies quadratiques, et en quelques étapes dans les autres cas, lorsque l'on n'est pas trop loin du minimum. Son défaut est un faible rayon de convergence, son temps de calcul est proportionnel à N^3 , et l'espace mémoire qu'elle nécessite (matrice $3N \times 3N$, en général en double précision). Son application est donc essentiellement, pour les petits systèmes (maximum quelques centaines d'atomes), dans la phase finale de minimisation. La méthode ABNR est une

adaptation de NR pour les grands systèmes. En comparaison aux méthodes CG les qualités de convergence et d'efficacité sont à peu près identiques.

VI. PROGRAMME REDONG

Les calculs des fréquences vibrationnelles par les méthodes de mécanique quantique permettent de bonnes prédictions des spectres vibrationnels et des champs de forces. Le nombre de coordonnées internes est généralement plus grand que le nombre de degré de liberté vibrationnelle. Par conséquent, on doit éliminer toutes les combinaisons redondantes. La sélection et l'élimination de ces coordonnées redondantes est souvent difficile et surtout arbitraire. Ainsi, une même molécule peut être décrite par différents coordonnées internes alors que le champ de forces cartésien est unique.

En utilisant les calculs de mécanique quantique, la stratégie générale de l'analyse vibrationnelle est la suivante:

(i) Le champ de forces cartésien est transformé en une matrice de coordonnées internes (incluant les redondances).

(ii) Un échelonnement non linéaire par la méthode des moindres carrés est utilisé pour obtenir un champ de forces fiable.

(iii) Les modes normaux sont décomposés en utilisant la méthode des moindres carrés afin d'obtenir sans ambiguïté les coordonnées non-redondantes.

Ainsi, Le programme REDONG (A. Allouche *et al*, 1993) permet, à partir d'un calcul de fréquences (*ab initio* ou semi-empirique) de faire une analyse vibrationnelle en coordonnées internes. L'ensemble des coordonnées internes peut être transformé en n'importe quel type de coordonnées de symétrie après échelonnement du champ de forces vibrationnel. Ce programme lit les coordonnées cartésiennes atomiques ainsi que la

matrice des constantes de forces (f) à partir des calculs *ab initio* ou semi-empirique. La matrice f est transformée en une matrice pondérée par la masse (f'):

$$f' = (M^{-1/2})^t f (M^{-1/2})$$

M est une matrice diagonale des masses atomiques de dimension $3N \times 3N$. M^t est la matrice transposée de M . La matrice f' est diagonalisée afin d'obtenir les fréquences vibrationnelles.

La matrice des vecteurs propres L est obtenue à partir de l'équation des valeurs propres, et les valeurs propres Λ sont liées aux fréquences vibrationnelles:

$$f'L = L\Lambda$$

La matrice des constantes de forces en coordonnées internes F est déduite à partir de f en utilisant la relation suivante:

$$F = (\tilde{B}^{-1})^t f (\tilde{B}^{-1})$$

B étant la matrice qui permet le transfert des $3N$ coordonnées cartésiennes en coordonnées internes. Si à la matrice B on ajoute les coordonnées de rotation et de translation on obtient la matrice \tilde{B} . Cette dernière ne peut être inversée car elle n'est pas une matrice carrée. Pour cela une matrice pseudo-inverse est calculée à partir de la matrice de l'énergie cinétique

$$\tilde{B}^{-1} = (M^{-1}) \tilde{B}^t (G^{-1})$$

La matrice des modes normaux en coordonnées internes D est déduite à partir des modes cartésien L :

$$D = BM^{-1/2} L$$

Les fréquences de vibration peuvent être ajustées aux fréquences expérimentales par un échelonnement de la matrice F :

$$F^{\text{Ech}} = C^{1/2} F^{\text{Theo}} C^{1/2}$$

L'échelonnement des constantes de forces se fait en minimisant les valeurs suivantes:

$$\sum \frac{v_{\text{exp}} - v_{\text{Théo}}^{\text{Ech}}}{v_{\text{exp}}}$$

Pour ce faire les coordonnées internes sont classées par groupes de facteurs d'échelle (exemple: élongation C-N, torsion C-C, ..etc). Il est important de noter que ce sont les constantes de forces en coordonnées internes qui sont échelonnées plutôt que les fréquences vibrationnelles. Il a été montré par J. S. Alper (J. S. Alper *et al*, 1989) que cette méthode donne les résultats les plus fiables.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

I. Absar, J. R. v. Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2382.

N. L. Allinger, U. Burket, *Molecular Mechanics*, ACS monograph. 177, Washington D. C., (1987).

N. L. Allinger, D. A. Miller, F. A. Van Catledge, J. A. Hirsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4345.

N. Allinger, Y.H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8551.

A. Allouche, J. Pourcin, *Spectrochim. Acta, Part A*, 49 (1993) 571.

J. S. Alper, H. Dothe, M. A. Lowe, *Chem. Phys. Lett.* 163 (1989) 571.

W. P. Anderson, T. Cundari, R. Drago, M. C. Zerner. On the Utility of the Semi-Empirical INDO/1 Method for the Calculation of Geometries of Second Row Transition Metal Species. *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1.

W. P. Anderson, T. Cundari, M. C. Zerner. INDO/1 Calculations on Second Row Transition Metal Species. *Int. J. Quantum Chem.*, 39 (1990) 31.

J. Andzelm, E. Wimmer, D. R. Salahub, Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian-type orbital implementation, in *The Challenge of d- and f-Electrons: Theory and computation*, D. R. Salahub, M. C. Zerner, Eds., ACS Symposium ser (1989) 394.

S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 4367.

A. D. Bacon, M. C. Zerner. An Intermediate Neglect of Differential Overlap for Transition Metal Complexes: Fe, Co and Cu Chlorides. *Theor. Chim. Acta*, 53 (1979) 21.

F. Bernardi, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5633.

R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1285.

G. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 2574.

D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, *Aspects of Molecular Modeling*, (1990) 321-354

D. B. Boyd, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1064.

B. Brooks, R. Bruccoleri, B. Olafson, D. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comp. Chem.*, 4 (1983) 187.

R. D. Brown, B. H. James, M. F. O'Dwyer, *Theor. Chim. Acta*, 17 (1970) 264. Molecular Orbital Calculations on Transition Element Compounds. W. T. A. M. Van der Lugt, *Int. J. Quantum Chem.*, 6 (1972) 859. Molecular Orbital Calculations on Transition Metal Complexes, Charge-Transfer Spectra, and the Sequence of Metal and Ligand Orbitals. J. J. Kaufman and R. Predney, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, 6 (1972) 231. Extension of INDO Formalism to the d Orbitals and Parameters for Second-Row Atoms

C. G. Broyden, *J. Inst. Math. Appl.*, 6 (1970) 222. The convergence of a class of Double-Rank Minimization Algorithms. 2. The New Algorithm; R. Fletcher, *Comp. J.*, 13 (1970) 317. A New Approach to Variable-Metric Algorithms; D. Goldfarb, *Math. Comp.*, 24 (1970) 23. A Family of Variable-Metric Algorithms Derived by Variational Means; D. F. Shanno, *Math. Comp.*, 24 (1970) 647. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization.

- J. P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, N. Lethan, G. Surpateanu, *Tetrahedron*. 34 (1976) 461.
- M. Clark, R. Cramer III, N. Van Opdenbosch, *J. Comput. Chem.*, 10 (8) (1989) 982.
- D. M. Ceperlay, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 566-569.
- J. W. D. Connolly, in *Semiempirical Methods, Part A, Chapter 4*, ed. by A. Segal (Plenum, New York), (1977).
- J. C. Culberson, P. Knappe, N. Rösch, M. C. Zerner. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Lanthanide Complexes: Studies on Lanthanide Halides. *Theor. Chim. Acta*, 71 (1987) 21.
- P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A. T. Hagler, *Proteins: Structure, Function, and Genetics*, 4 (1988) 31.
- E. R. Davidson, *Reviews in Computational Chemistry*. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, *Perspectives on ab initio Calculations*. (1990) 373-382.
- L. P. Davis, D. Storch, R. M. Guidry. MINDO/3, MNDO and AM1 Calculations for Nitro Compounds. *J. Energ. Mat.*, 5 (1987) 89.
- J. Delben, H. H. Jaffe, *Chem. Phys.*, 48 (1968) 1807.
- B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 508.
- G. Delre, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4031.
- L. Devos, Thesis PhD, Lille I, France (1982).
- Discover Molecular Modeling System, BIOSYM Technologies, Inc., 10065 Barnes Canyon Road, Suite A, San Diego, CA 92121.
- DMol User Guide, version 2. 3. 6. San Diego: Biosym Technologies, (1994).

- P. Derremaux, G. Vergoten, *J. Chem. Phys.* (1992).
- M. J. S. Dewar, *J. Mol. Struct.*, 100 (1983) 41.
- M. J. S. Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. 38. Ground States of Molecules. The MNDO Method. Approximations and Parameters., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.
- M. J. S. Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. 39. MNDO results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Oxygen., *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4907.
- M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- C. E. Dykstra, J. D. Augspurger, B. Kirtman, D. J. Malik, *Reviews in Computational Chemistry*. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, Properties of molecules by Direct Calculation, (1990) 83-118.
- R. Fletcher, C. M. Reeves, *Comput. J.*, 7 (1964) 149.
- H. Fischer, H. Kollmar., *Theor. Chim. Acta*, 13 (1969) 213.
- J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron*, 36 (1980) 3219.
- L. Hedin, B. I. Lundqvist, Explicit local exchange correlation potentials, *J. Phys Chem.*, 4, (1971) 2064-2083.
- R. Hoffmann, E. L. Belfoure, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2183.
- P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864-871.
- E. Hückel, *Z. Physik*, 70 (1931) 204,.
- E. Hückel, *Z. Physik*, 72 (1931) 310.
- E. Hückel, *Z. Physik*, 76 (1931) 628.

G. Klopman, R. C. Evans, in semi-empirical methods, Part A, ed. by A. Segal (Plenum, New York), chapter 2, (1977).

W. Kohn, L. J. Sham, Self consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133-1138.

T. Koopmans, *Physica (Utrecht)*, On the Relation of Wavefunctions and Eigenvalues to the Individual Electrons of Atoms. 1 (1933) 104.

V. Kral, Z. Arnold, V. Jehlicka, O. Exner, *Chem. Commun.*, 45 (1980) 1236.

M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 76 (1979) 6062-6065.

S. Lifson, A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 5116.

F. London, *Elektrokem.*, 35 (1929) 552.

S. Lundqvist, N. Marsh, Eds. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum: New York, (1983).

L. Nilsson, M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, 7 (1986) 591.

R. Pariser, R. G. Papr, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 466, 767.

E. Polak, G. Ribière, *Rev. Fr. Inform. Rech. Oper.* 16 (1969) 35.

J. A. Pople, *Transact. Faraday Soc.*, 49 (1953) 1375.

J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. Intermediate Neglect of Differential Overlapp. 47 (1967) 2026.

J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*. Mc Graw-Hill, New York, (1970).

- J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 571.
- J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) S129.
- J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) S136.
- J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, CNDO/2, 44 (1966) 3289.
- J. E. Ridley, M. C. Zerner. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and the Azines. *Theor. Chim. Acta*, 32 (1973) 111.
- C. C. J. Roothan, New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69-89.
- J. Schultz, R. Iffert, K. Jung, *Int. J. Quantum Chem.*, On the Rotational Invariance of the Fock Equations in INDO Methods Using d Functions., 27 (1985) 461.
- J. C. Slater, Atomic shielding constants, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. 1. Mc Graw-Hill, New York, (1960).
- J. C. Slater, Statistical exchange-correlation, in the self-consistent field, *Adv. Quantum Chem.*, 6 (1972) 1-92.
- J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for Semi-empirical Methods. I. Method. *J. Comput. Chem.*, 10 (1989) 209.
- J. J. P. Stewart, Example of the advantage of the BFGS Geometry Optimizer over the DFP Method. *J. Comput. Chem.*, 13 (1988) 157.
- J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for Semi-empirical Methods. II. Applications. *J. Comput. Chem.*, 10 (1989) 221.
- A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York, (1959).

- G. Surpateanu, J. P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Report* 23 (1977) 1, *Tetrahedron* 22 (1977) 2647.
- G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 28 (1983) 831.
- G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 28 (1983) 933.
- G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, *Heterocycles*. 22 (1984) 2079.
- A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mac Millan Publishing Co., Inc., New York, (1986).
- K. Tatsumi, Y. Yoshioka, A. Yamaguchi, T. Fueno, *Tetrahedron.*, 32 (1976) 1705.
- W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Gromos Manual*, University of Groningen, The Netherlands, (1987).
- W. van Gunsteren, M. Karplus, *Macromolecules*, 15 (1982) 1528.
- L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 3322.
- F. Volatron, O. J. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6117.
- U. von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, *J. Phys. C*, 5 (1972) 1629-1642.
- S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200-1211.
- S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, 7 (1986) 230.
- K. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1070.

K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1970.

K. B. Wiberg, R. H. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8426.

K. B. Wiberg, A. Shrake, *Spectrochim. Acta*, 29A (1973) 583.

J. William, P. Strag, P. Schleyer, *Am. Rev. Phys. Chem.*, 19 (1968) 531.

B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2250.

M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition Metal Complexes. Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 589.

CHAPITRE 3

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES CYCLOIMMONIUM YLURES

I. INTRODUCTION

Parmi les différentes classes des N-ylures, les cycloimmonium ylures ont été l'objet de nombreuses études systématiques (G. Surpateanu, A. Lablache-Combiér, 1984) (G. Surpateanu, 1985) en raison de leur grand degré de stabilité. Selon ces dernières études, il a été statué que la stabilité des cycloimmonium ylures est principalement due aux trois facteurs suivants :

1. Les deux délocalisations de la charge positive au niveau du cycle aromatique et de la charge négative sur le carbanion.

2. La force d'attraction coulombienne entre l'atome d'azote du cycle aromatique chargé positivement et le carbanion chargé négativement.

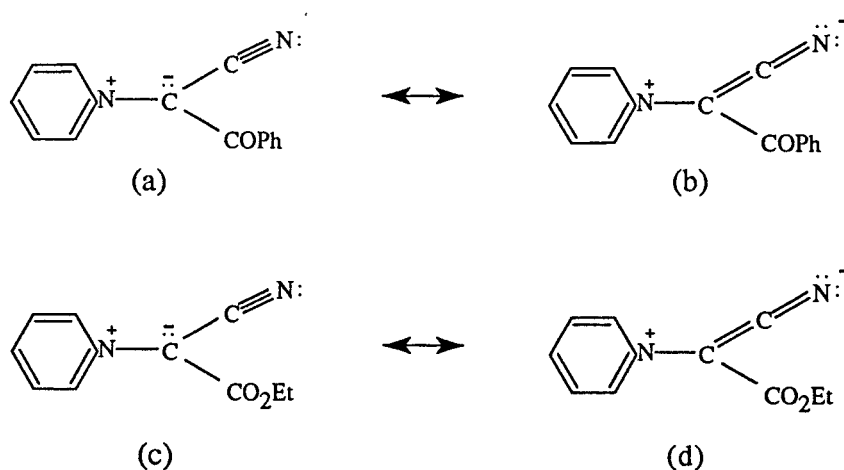
3. L'interaction de résonance entre l'hétérocycle et le carbanion.

Le premier facteur est déterminant pour l'existence des cycloimmonium ylures comme entité chimique stable. Dans tous les cycloimmonium ylures isolables l'atome de carbone négatif est lié à des groupements électroattracteurs. Les charges atomiques totales calculées par les méthodes semi-empiriques montrent que la charge positive de l'atome d'azote ylurique et la charge négative portée par l'atome de carbone ylurique sont fortement sous unitaires (G. Surpateanu, 1977) (J. P. Catteau, 1976). Ces auteurs supposent que le deuxième facteur n'a probablement une grande influence que dans le cas des cycloammonium ylures, où la charge positive de l'atome d'azote ylurique est beaucoup plus importante.

Il est très intéressant de remarquer que le deuxième et le troisième facteur n'ont jamais été vérifiés jusqu'à présent. Contrairement à ce qu'il a été statué auparavant, nous nous proposons dans ce chapitre, par le biais du calcul *ab initio* (DFT), de démontrer l'existence de la force d'attraction coulombienne et de l'interaction de résonance comme étant des facteurs importants dans la stabilité des cycloimmonium ylures.

Les résultats théoriques et expérimentaux montrent le rôle dominant du premier des trois facteurs cités ci-dessus, dans le cas des ylures stables à carbanion disubstitué. Ainsi, d'une part, dans le spectre infra rouge du cyanobenzoyl pyridinium méthylure (Schéma 1a) et du cyanocarboéthoxy pyridinium méthylure (Schéma 1c), les bandes d'absorption de la vibration d'élongation de la liaison CN ont été trouvées (J. W. Cornforth, 1967) à 2166 cm^{-1} et 2185 cm^{-1} , respectivement, Alors que cette bande est généralement trouvée vers 2300 cm^{-1} . Ce déplacement vers les basses fréquences est attribué aux contributions des formes (Schéma 1b) et (Schéma 1d), respectivement aux résonances hybrides (W. J. Middleton, 1965) (H. Nozaki, 1966). (A. Hochrainer, 1966). D'autre part, pour les pyridinium phénocylures (Schéma 1e) les bandes d'absorption correspondant à l'élongation de la liaison CO ($\nu_{\text{C=O}}$) (R. M. Kosover, 1959) (P. A. Chopard, 1965) (A. W. Johnson, R. J. Amel, 1966) (H. Nozaki, 1966) (H. König, 1965) sont dans le domaine $1490\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, alors que cette bande est normalement dans le domaine $1660\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$. Ce déplacement de bandes vers les basses fréquences (I. Zugravescu, Rev. Roum. Chim., 1970) (I. Zugravescu, Ann. Univ. Iasi., 1970) (G. Surpateanu, 1984) indique selon certains auteurs (H. Nozaki, 1967) l'importante contribution de la forme "énol-betaine" (Schéma 1f) à la structure de résonance hybride.

Les deux bandes d'absorptions correspondant à ν_{CN} et à $\nu_{\text{C=O}}$ peuvent donc être expliquées par les contributions des structures de résonance données dans les Schéma 1b, 1d et 1f.



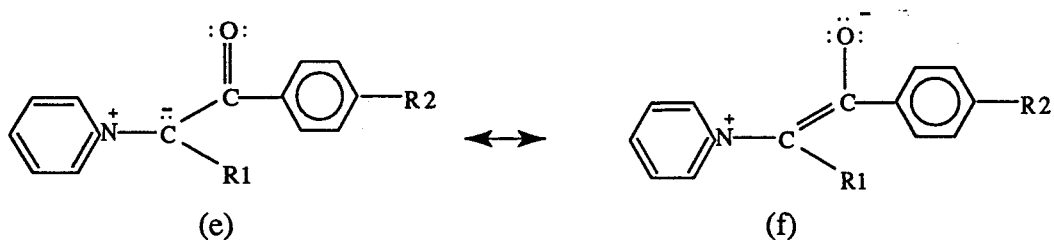


Schéma 1: Structure de résonance du phénocyle cyano-pyridinium méthylure (a), du carbéthoxy cyano-pyridinium méthylure (c) et du pyridinium phénocylure (e)

Les contributions des deux autres facteurs cités au-dessus apparaissent moins importants pour la stabilité des systèmes yluriques (G. Surpateanu, *Hétérocycles.*, 1984) (G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1984). Il est très important de rappeler que les carbanions possédant deux groupements électroattracteurs sont les plus stables (D. J. Cram, 1965). C'est la raison pour laquelle ils ont été les seuls composés yluriques à être résolus par diffraction des rayons X.

Il est généralement accepté pour les atomes de carbone ylurique dans tous les cycloimmonium ylures deux limites d'hybridation sp^2 et sp^3 . Les atomes d'azote yluriques sont hybridés sp^2 . Dès lors, ce n'est seulement que dans le cas d'une configuration mettant en jeu la paire $C_{sp^2}-N_{sp^2}$ où nous pouvons apprécier un important chevauchement entre ces deux atomes (Schéma 2a) respectivement entre le cycle aromatique et tout le nuage électronique délocalisé du carbanion. Cependant, dans le cas d'une paire $C_{sp^3}-N_{sp^2}$, il ne peut se passer qu'un très faible chevauchement (Schéma 2b).

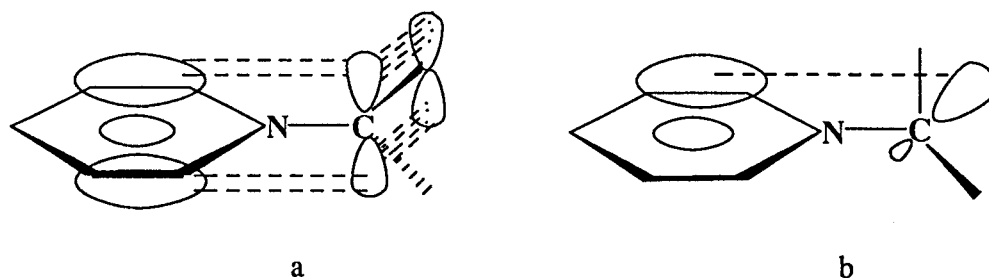


Schéma 2: Les deux limites d'hybridation sp^2 (a) et sp^3 (b) pour les cycloimmonium ylures.

La connaissance exacte de la structure spatiale du dicyano-pyridinium méthylure (C. Bugg, 1964) a permis de faire des calculs semi-empiriques (G. Surpateanu, *Hétérocycles.*, 1984) (G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1984) en utilisant les procédures CNDO (J. A. Pople, 1970) et EHMO (R. Hoffman, 1963). Quelle que soit la structure, les géométries de ces systèmes ont été maintenues constantes au niveau de l'atome de carbone ylurique. Les géométries des structures azahétérocycliques et des radicaux du carbone ylurique ont été approchées selon les valeurs décrites dans la littérature (G. Surpateanu, 1977) (G. Surpateanu, 1985). D'autres calculs d'OM pour les cycloimmonium ylures à carbanions monosubstitués (G. Surpateanu, *Hétérocycles.*, 1984) (G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1984) (G. Surpateanu, (1983) 831) et pour les carbanions disubstitués (G. Surpateanu, (1983) 933) ont été publiés. Dans le but d'évaluer la réactivité chimique de ces systèmes, les charges atomiques totales, les énergies des orbitales moléculaires frontières et les coefficients des orbitales atomiques de quelques atomes potentiellement réactifs ont été calculés (G. Surpateanu, *Hétérocycles.*, 1984) (G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1984). Le calcul des charges atomiques totales des atomes de carbone aromatiques en position α par rapport à l'azote ylurique donne des valeurs positives ou négatives insignifiantes. Ces charges sont fortement délocalisées au niveau de l'hétérocycle et au niveau du carbanion. Les grandes valeurs trouvées pour les coefficients des orbitales atomiques du carbone ylurique lors du calcul des orbitales moléculaires de frontières suggèrent une grande réactivité de ces atomes comme centre nucléophile (K. N. Houk, 1973). Il a été conclu, pour les cycloimmonium ylures à carbanions monosubstitués ou à carbanions disubstitués, que l'interaction de résonance n'est pas un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures. Il est à noter que le caractère nucléophile du carbone ylurique est plus important dans le cas des cycloimmonium ylures monosubstitués que dans le cas des cycloimmonium ylures disubstitués. Cependant, tous les cycloimmonium ylures réagissent comme dipôle -1, 3 (Schéma 3a) dans des réactions de cycloaddition (3+2) et (3+3) (A. Couture, 1990) (G. Surpateanu, 1987) (M. Petrovanu, 1981 (2805 et 2813), 1983, 1984) avec des dipolarophiles symétriques et non symétriques, donnant de

nouvelles structures hétérocycliques (G. Surpateanu, *Hétérocycles*, 1984) (G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 1984). Quelques cycloimmonium ylures comme les ylures d'isoquinolinium ou de phtalazinium agissent comme dipôle-1, 5 (Schéma 3b), dans des réactions de cycloaddition 5+2 (I. Zugravescu, 1970).

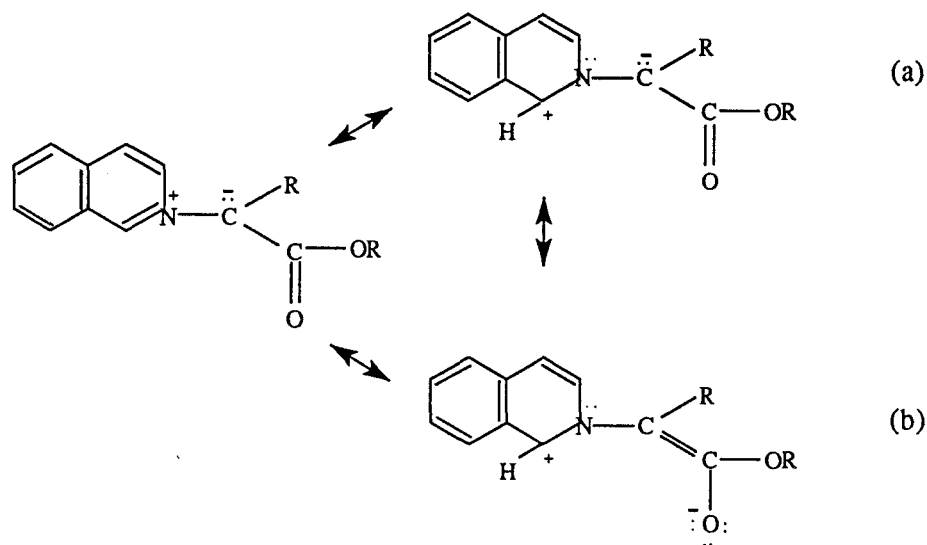


Schéma 3: Les deux types de dipôles 1, 3 (a) et 1, 5 (b) des cycloimmonium ylures.

II. CYCLOIMMONIUM YLURES PLANS

Dans ce paragraphe, nous allons développer une étude théorique en utilisant les données de la diffraction des rayons X, les calculs *ab initio* et semi-empiriques pour élucider quelques propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures plans à savoir le dicyano-pyridinium méthylure, ylure **1**, (Figure. 1) et l'amidocyano-pyridinium méthylure, ylure **2**, (Figure. 2).

La structure cristalline de l'amidocyano-pyridinium méthylure $C_8H_7N_3O$ a été déterminée par diffraction des rayons X (Y. Karzazi *et al*, 1996 a). Cette structure est la deuxième découverte après celle du dicyano-pyridinium méthylure (C. Bugg, 1964), dans

laquelle le cycle du pyridinium et le carbanion sont presque coplanaires.

Les données cristallographiques obtenues lors d'une étude détaillée sur la résolution structurale de l'amidocyano-pyridinium méthylure (Y. Karzazi *et al*, 1996 a) sont brièvement présentées ci-dessous:

Formule	C ₈ H ₇ N ₃ O
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c

Dimensions de la maille cristalline:

$$a = 4.888 (1) \text{ \AA}$$

$$b = 11.931 (2) \text{ \AA},$$

$$c = 13.406 (2) \text{ \AA},$$

$$\beta = 105.84 (1)$$

Nombre de groupements formulaires

par maille:

$$Z = 4$$

La structure cristalline a été affinée à un facteur $R = 0.040$ pour 2500 réflexions mesurées. La distance carbone ylurique - azote du pyridinium est de $1.422 (4) \text{ \AA}$. La structure affinée s'est révélée être significativement non-plane. En effet, l'atome de carbone ylurique est dévié de 0.0606 \AA par rapport au plan du pyridinium.

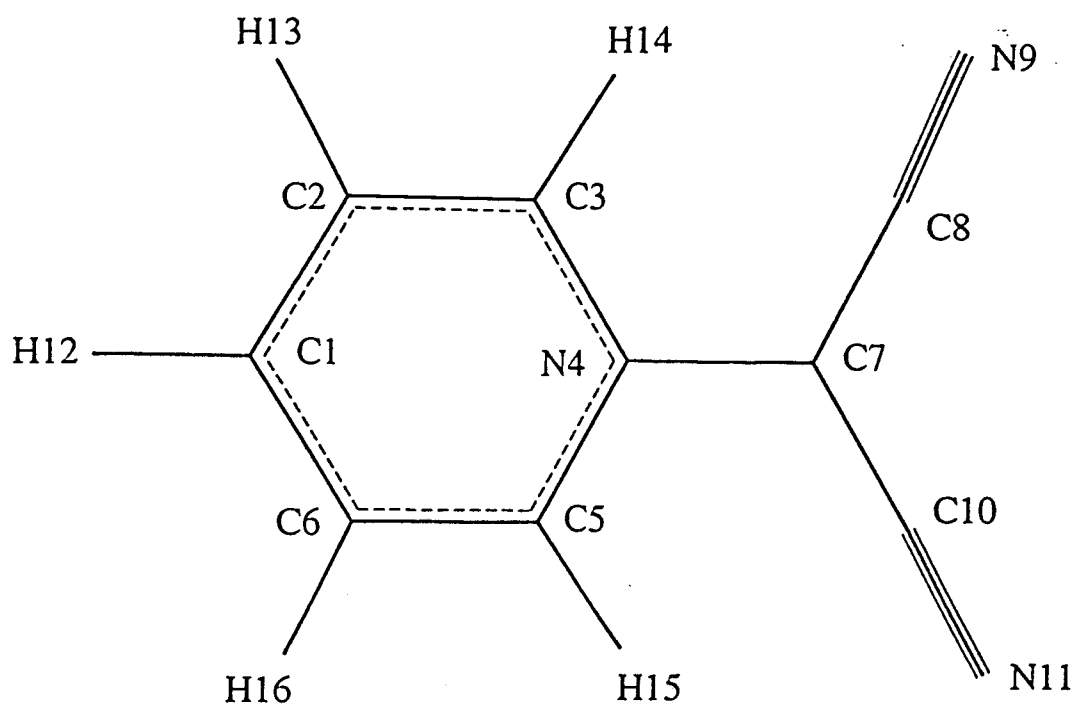


Figure 1: Structure du dicyano-pyridinium méthylure (ylure 1)

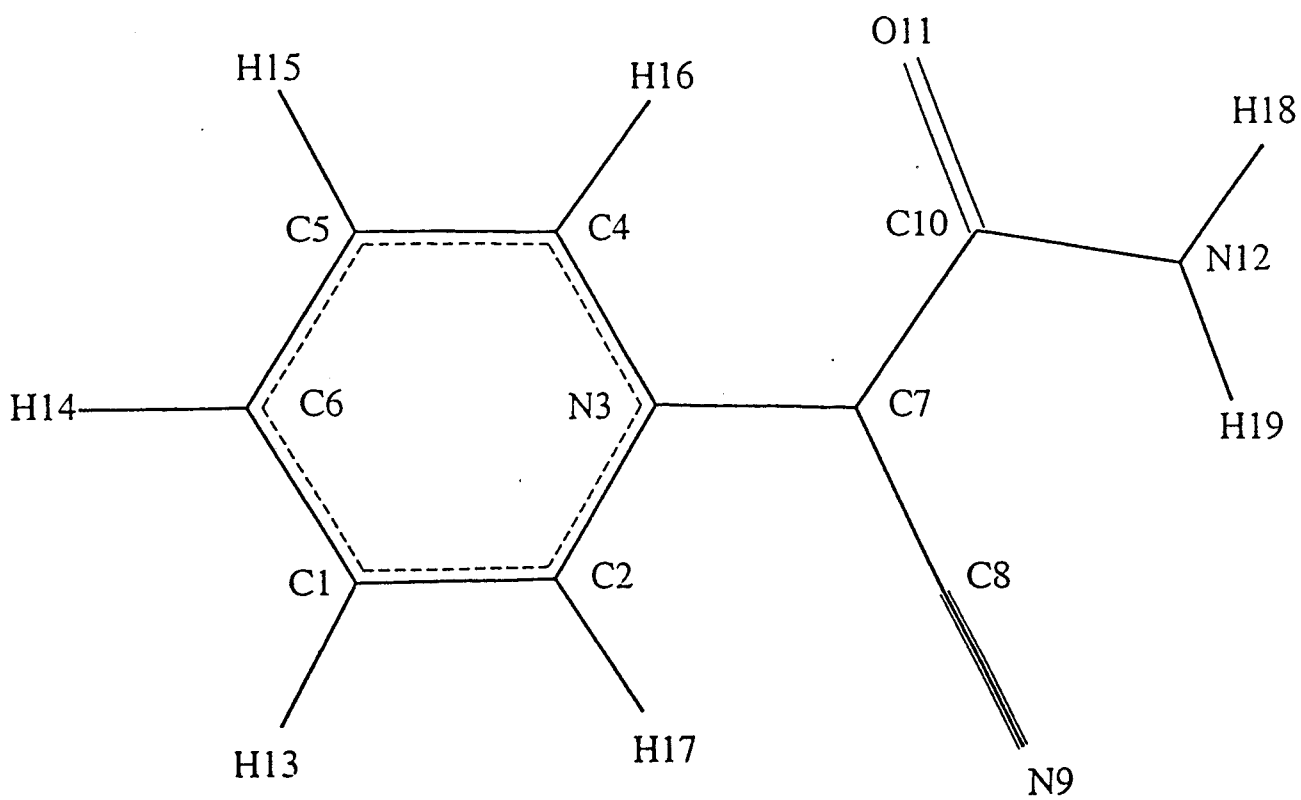


Figure 2: Structure de l'amidocyano-pyridinium méthylure (ylure 2)

II. 1. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le cas des cycloimmonium ylures plans, les comparaisons des géométries expérimentales obtenues à partir des données de diffraction des rayons X avec celles calculées par *ab initio* ou par méthodes semi-empiriques sont regroupées dans les tableaux 1 et 2 pour l'ylure 1 et dans les tableaux 3, 4 et 5 pour l'ylure 2. Dans le cas de l'ylure 1 les valeurs expérimentales et calculées des angles de torsions n'ont pas été reportées ici puisqu'elles sont égales à 0° ou 180°. En effet, la géométrie de l'ylure 1, calculée par *ab initio* correspond à une structure plane.

Tableau 1 : Valeurs calculées et expérimentales des distances de liaisons (Å) de l'ylure 1.

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
C1-C2	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40	1.39	1.39	1.39
C1-C6	1.39	1.39	1.39	1.40	1.40	1.39	1.39	1.39
C1-H12	-	1.10	1.10	1.09	1.10	1.09	1.12	1.12
C2-C3	1.39	1.37	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38	1.38
C2-H13	-	1.10	1.10	1.09	1.11	1.10	1.12	1.11
C3-N4	1.37	1.37	1.38	1.40	1.39	1.39	1.37	1.37
C3-H14	-	1.10	1.10	1.09	1.11	1.10	1.12	1.12
N4-C5	1.37	1.37	1.38	1.40	1.39	1.39	1.37	1.37
N4-C7	1.42	1.39	1.38	1.39	1.36	1.38	1.39	1.39
C5-C6	1.39	1.37	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38	1.38
C5-H15	-	1.10	1.10	1.09	1.11	1.10	1.12	1.12
C6-H16	-	1.10	1.10	1.09	1.11	1.10	1.12	1.11
C7-C8	1.41	1.39	1.41	1.41	1.44	1.41	1.40	1.40
C7-C10	1.41	1.39	1.41	1.41	1.44	1.41	1.40	1.40
C8-N9	1.13	1.18	1.16	1.16	1.16	1.16	1.20	1.20
C10-N11	1.13	1.18	1.16	1.16	1.16	1.16	1.20	1.20
Déviati								

Tableau 2 : Valeurs expérimentales et calculées des angles de liaisons de l'ylure1.

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
H12-C1-C6	-	121.17	120.86	121.09	122.04	120.66	120.95	120.82
H12-C1-C2	-	121.17	120.87	121.10	122.05	120.66	120.95	120.82
C6-C1-C2	118.56	117.66	118.27	117.80	115.90	118.68	118.09	118.35
H13-C2-C3	-	121.43	118.46	118.53	117.50	118.94	118.56	118.84
H13-C2-C1	-	117.91	121.19	120.51	121.30	120.66	121.34	121.29
C3-C2-C1	120.29	120.65	120.34	120.96	121.20	120.40	120.11	119.87
H14-C3-N4	-	115.09	117.12	118.65	117.77	118.63	113.54	113.74
H14-C3-C2	-	123.85	121.36	120.15	118.85	120.20	124.14	123.91
N4-C3-C2	119.27	121.06	121.52	121.20	123.38	121.17	122.32	122.35
C7-N4-C5	119.21	120.46	121.00	121.06	122.53	120.91	121.48	121.40
C7-N4-C3	119.21	120.60	121.00	121.06	122.53	120.92	121.47	121.40
C5-N4-C3	120.16	118.94	118.01	117.88	114.94	118.17	117.05	117.20
H15-C5-C6	-	123.92	121.36	120.16	118.84	120.20	124.15	123.91
H15-C5-N4	-	115.07	117.12	118.64	117.77	118.62	113.53	113.73
C6-C5-N4	119.27	121.01	121.52	121.20	123.39	121.18	122.32	122.36
H16-C6-C5	-	121.41	118.46	118.53	117.50	118.95	118.55	118.84
H16-C6-C1	-	117.91	121.19	120.51	121.31	120.65	121.34	121.30
C5-C6-C1	120.29	120.68	120.34	120.95	121.19	120.40	120.11	119.86
C10-C7-C8	119.22	118.31	117.59	117.62	115.97	117.06	124.31	123.86
C10-C7-N4	120.10	123.16	121.20	121.19	122.01	121.47	117.84	118.07
C8-C7-N4	120.10	118.52	121.20	121.19	122.01	121.46	117.85	118.07
N9-C8-C7	180.00	177.22	177.89	177.27	175.95	177.90	179.20	179.14
N11-C10-C7	180.00	176.39	177.89	177.27	175.95	177.91	179.20	179.14
Déviations Standard		1.874	1.638	1.769	3.310	1.616	2.381	2.267

Tableau 3 : Valeurs expérimentales et calculées des distances de liaisons de l'ylure 2.

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
C1-C2	1.36	1.37	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38	1.38
C1-C6	1.37	1.39	1.39	1.41	1.40	1.39	1.39	1.39
C1-H13	0.90	1.10	1.10	1.09	1.10	1.10	1.12	1.11
C2-N3	1.35	1.37	1.38	1.39	1.37	1.38	1.37	1.36
C2-H17	0.94	1.10	1.11	1.09	1.11	1.10	1.12	1.12
N3-C4	1.36	1.37	1.38	1.39	1.36	1.38	1.37	1.36
N3-C7	1.42	1.39	1.39	1.42	1.42	1.39	1.40	1.40
C4-C5	1.37	1.37	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38	1.38
C4-H16	0.95	1.10	1.11	1.09	1.11	1.13	1.14	1.13
C5-C6	1.38	1.39	1.39	1.40	1.40	1.39	1.39	1.38
C5-H15	0.99	1.10	1.10	1.09	1.10	1.10	1.12	1.11
C6-H14	0.94	1.10	1.10	1.09	1.10	1.09	1.12	1.12
C7-C8	1.40	1.39	1.41	1.40	1.43	1.41	1.41	1.41
C7-C10	1.43	1.44	1.47	1.46	1.45	1.46	1.41	1.41
C8-N9	1.14	1.18	1.17	1.17	1.17	1.16	1.20	1.20
C10-O11	1.24	1.25	1.26	1.24	1.23	1.24	1.30	1.29
C10-N12	1.35	1.37	1.38	1.42	1.35	1.41	1.38	1.39
N12-H18	0.87	1.03	0.99	1.00	1.02	0.99	1.06	1.07
N12-H19	0.85	1.03	0.99	1.00	1.02	0.99	1.07	1.07
Déviation Standard		0.076	0.067	0.061	0.072	0.069	0.086	0.087

Tableau 4 : Valeurs calculées et expérimentales des angles de liaisons de l'ylure 2.

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
C7-C10-N12	115.93	114.92	118.13	118.22	116.66	119.35	121.50	121.44
C7-C10-O11	123.49	124.67	123.74	124.22	124.03	124.40	119.10	119.33
N12-C10-O11	120.53	120.39	118.14	117.48	119.31	116.14	119.39	119.23
C10-N12-H18	-	113.84	118.31	114.56	123.74	115.04	113.84	113.88
C10-N12-H19	-	118.97	122.18	115.59	126.91	115.57	124.24	124.01
H18-N12-H19	-	116.56	119.14	108.53	109.34	113.26	121.93	122.11
C7-C8-N9	178.21	178.55	177.71	179.39	178.53	178.67	178.02	178.05
N3-C7-C8	117.20	116.73	118.86	116.04	113.95	118.87	119.85	119.48
N3-C7-C10	122.62	123.36	122.73	118.72	116.05	122.28	118.61	118.33
C8-C7-C10	119.21	119.83	118.38	125.21	129.90	118.85	127.58	126.31
H13-C1-C6	-	121.61	121.25	120.57	121.40	120.69	111.46	112.25
H13-C1-C2	-	117.78	118.57	119.02	118.90	118.93	120.96	121.44
C6-C1-C2	120.93	120.61	120.18	120.41	119.69	120.38	121.11	121.17
H17-C2-N3	-	115.16	117.46	118.00	117.72	119.15	118.62	118.98
H17-C2-C1	-	123.21	120.59	121.27	119.51	119.65	120.27	119.85
N3-C2-C1	121.20	121.63	121.96	120.73	122.77	121.20	120.79	120.63
C7-N3-C4	121.37	121.85	122.60	120.58	121.27	121.01	120.37	120.33
C7-N3-C2	120.26	119.68	119.78	120.09	121.38	120.89	118.83	119.04
C4-N3-C2	118.36	118.47	117.61	119.32	117.35	118.09	125.04	123.93
H16-C4-C5	-	126.47	120.74	121.15	119.42	122.54	119.08	120.22
H16-C4-N3	-	112.81	117.62	118.25	117.91	115.98	115.87	115.84
C5-C4-N3	121.49	120.72	121.64	120.60	122.66	121.48	121.54	122.19
H15-C5-C6	-	121.23	121.29	120.65	121.35	120.89	118.36	118.71
H15-C5-C4	-	117.41	118.18	118.84	118.84	118.85	117.26	116.81
C6-C5-C4	120.08	121.36	120.52	120.51	119.81	120.26	124.36	124.40
H14-C6-C5	-	121.51	121.03	120.86	121.20	120.72	113.22	107.65
H14-C6-C1	-	121.29	120.88	120.74	121.10	120.69	120.76	121.01
C5-C6-C1	117.80	117.20	118.08	118.40	117.70	118.59	121.35	121.64
Déviation Standard		0.685	1.093	2.196	3.443	1.558	3.653	3.390

Tableau 5 : Valeurs des angles de torsions expérimentales et calculées de l'ylure 2.

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
H13-C1-C2-H17	-0.34	-0.61	-0.69	-1.68	-0.16	0.09	0.00	0.00
H13-C1-C2-N3	-175.23	179.97	179.72	179.30	179.48	179.99	180.00	180.00
C6-C1-C2-H17	174.22	179.71	178.97	177.58	178.98	-179.85	180.00	-179.99
C6-C1-C2-N3	-0.67	0.29	-0.62	-1.44	-1.38	0.04	0.01	0.01
H13-C1-C6-H14	-5.10	-0.15	0.10	0.25	-0.10	0.00	0.00	0.00
H13-C1-C6-C5	176.79	179.19	-179.91	-179.69	180.00	-179.98	179.99	179.99
C2-C1-C6-H14	-179.24	-179.82	-179.54	-178.99	-179.22	179.95	179.99	179.99
C2-C1-C6-C5	2.64	-0.48	0.44	1.06	0.88	-0.03	-0.02	-0.02
H17-C2-N3-C7	3.56	-1.42	1.45	1.66	0.55	-0.21	-0.02	0.06
H17-C2-N3-C4	-177.90	179.49	-179.57	-178.90	-179.84	179.91	-179.98	-179.97
C1-C2-N3-C7	178.69	178.04	-178.95	-179.28	-179.10	179.89	179.98	-179.94
C1-C2-N3-C4	-2.77	-1.05	0.03	0.15	0.50	0.01	0.01	0.03
C7-N3-C4-H16	3.73	-1.35	-0.59	1.84	0.93	0.04	-0.05	-0.15
C7-N3-C4-C5	-177.22	178.04	179.68	-179.09	-179.55	-179.96	-179.99	179.91
C2-N3-C4-H16	-174.79	179.57	-179.53	-177.60	-178.68	179.92	179.91	179.88
C2-N3-C4-C5	4.26	-1.03	0.73	1.48	0.84	-0.08	-0.02	-0.062
C4-N3-C7-C10	21.74	-0.61	16.62	53.09	69.42	-1.39	-0.14	0.13
C4-N3-C7-C8	-169.59	176.17	-165.41	-128.55	-113.82	179.27	179.59	178.94
C2-N3-C7-C10	-159.77	-179.67	-164.45	-127.48	-110.98	178.73	179.90	-179.90
C2-N3-C7-C8	8.90	-2.88	13.51	50.88	65.77	-0.61	-0.37	-1.09
H16-C4-C5-H15		-0.56	-0.29	-2.11	-1.02	0.06	0.07	0.08
H16-C4-C5-C6	176.64	179.57	179.36	177.20	178.22	-179.91	-179.91	-179.88
N3-C4-C5-H15		-179.87	179.44	178.84	179.47	-179.93	180.00	-179.98
N3-C4-C5-C6	-2.30	0.27	-0.91	-1.84	-1.30	0.09	0.01	0.05
H15-C5-C6-H14		-0.03	-0.07	-0.09	-0.30	0.00	0.01	0.01
H15-C5-C6-C1		-179.37	179.94	179.85	179.60	179.99	-179.97	-179.97
C4-C5-C6-H14	-179.41	179.83	-179.71	-179.39	-179.51	179.98	180.00	179.98
C4-C5-C6-C1	-1.18	0.49	0.30	0.55	0.39	-0.04	0.01	-0.01
C10-C7-C8-N9	15.03	-50.30	-15.69	-80.63	-112.48	17.10	3.59	7.46
N3-C7-C8-N9	-154.04	126.60	166.25	101.13	71.32	-163.54	-176.12	-171.30
C8-C7-C10-N12	18.31	-4.60	6.33	16.74	5.98	7.24	2.82	5.86
C8-C7-C10-O11	-159.04	177.05	-173.61	-166.59	-173.44	-176.70	-178.97	-177.43
N3-C7-C10-N12	-173.24	178.71	-175.70	-165.06	-177.88	-172.10	-177.47	-175.43
N3-C7-C10-O11	9.41	0.36	4.37	11.60	2.69	3.96	0.73	1.27
O11-C10-N12-H19	-153.13	-161.40	176.55	148.94	-179.73	155.33	168.52	156.00
O11-C10-N12-H18	-8.81	-17.95	3.64	21.62	1.40	20.36	14.37	35.87
C7-C10-N12-H19	29.42	20.17	-3.39	-34.17	0.82	-28.29	-13.16	-27.10
C7-C10-N12-H18	173.74	163.63	-176.29	-161.48	-178.05	-163.26	-167.32	-147.22

La longueur de la liaison ylurique C-N expérimentale, pour les ylures **1** et **2**, est de 1.42 Å (1.39 Å par *ab initio*) n'est pas significativement différente de la valeur trouvée pour une liaison C_{sp}²-N_{sp}². Pour les ylures **1** et **2**, respectivement les valeurs de 1.41 Å (1.39 Å par *ab initio*) et de 1.40 Å (1.39 Å par *ab initio*) pour la liaison C_{sp}-C_{sp}² sont à peu près les mêmes que la valeur trouvée pour la même liaison dans le cas de l'acrylonitrile (1.426 Å) (C. C. Costain, 1959), mais beaucoup plus petite que la simple liaison C_{sp}-C_{sp}³ dans le propionitrile (1.458 Å) (C. C. Costain, 1958). L'autre liaison exocyclique C7-C10 a pour valeur 1.43 Å (1.44 Å par *ab initio*) dans le cas de l'ylure **2**, cette valeur est plus petite que celle de C_{sp}²-C_{sp}² trouvée dans la littérature (N. N. Gerasimchuk, 1993) (1.46 Å). Ainsi nous pouvons conclure, pour les ylures **1** et **2**, que l'atome de carbone ylurique est à peu près hybridé trigonalement. Les calculs *ab initio* aboutissent à la même conclusion. En effet dans le cas de l'ylure **1**, le cycle du pyridinium est coplanaire avec le carbanion, les deux groupes nitriles font un angle de 3.7° par *ab initio*, de 3° par rayons X et de 0° par toutes les méthodes semi-empiriques, par rapport au plan du pyridinium (tableau 6).

Tableau 6 : Angles entre les plans P1 et P2

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
ylure 1	3°	3.7°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
ylure 2	18.2°	4.8°	15°	51.9°	67.5°	1.1°	1.2°	0.4°

P1 est le plan décrit par le cycle du pyridinium.

P2 est le plan décrit par le carbanion et par les atomes de carbone qui le lui sont liés.

Dans le cas de l'ylure **2** les deux substituants sont inclinés par rapport au plan du pyridinium de 18.2° par rayons X et de 4.8° par *ab initio* (tableau 6). La valeur de 1.13 Å dans le cas de l'ylure **1** et 1.14 Å dans le cas de l'ylure **2** pour la liaison nitrile est plus petite que la liaison nitrile normale 1.150 Å par rayons X et 1.152 Å par *ab initio* pour

CH₃CN.

L'examen des tableaux 2 et 4 montre une petite différence entre les angles calculés par *ab initio* C7-C8-N9 (176.39°), C7-C10-N11 (177.22°) pour l'ylure 1 et C7-C8-N9 (178.55°) pour l'ylure 2 par rapport aux valeurs expérimentales. Cette différence est fréquemment trouvée dans la littérature (L. Devos, 1982) (M. Harel, 1974) (R. G. Little, 1971) (A. Hoekstra, 1972) (T. Sundaresan 1972). Un calcul *ab initio* antérieur (R. R. Lucchese 1977) pour la molécule C(CN)₂ donne une valeur de 177° pour l'angle C-C-N.

La géométrie trouvée par calcul *ab initio* dans le cas de l'ylure 1 est dans une RMS (déviation quadratique moyenne) de 0.088 Å (tableau 7) par rapport à la structure des rayons X. Les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 donnent les meilleures déviations quadratiques moyennes (RMS) pour la géométrie calculée par rapport à la géométrie expérimentale (0.039 Å et 0.040 Å respectivement).

Tableau 7 : RMS calculée par rapport à la géométrie expérimentale

	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
ylure 1	0.088	0.039	0.049	0.072	0.040	0.062	0.066
ylure 2	0.199	0.089	0.384	1.174	0.195	0.205	0.198

Dans le cas de l'ylure 2, la géométrie trouvée par calcul *ab initio* est dans une (RMS) de 0.199 Å par rapport à la structure des rayons X. La géométrie, calculée par les méthodes semi-empiriques, la plus proche de la géométrie expérimentale est trouvée par AM1 (0.089 Å), qui reproduit aussi l'angle entre les plans P1 et P2 (15° par AM1 et 18.2° expérimentalement). Ainsi, dans le cas de cycloimmonium ylures 1 et 2, la méthode semi-

empirique AM1 est la plus appropriée qui donne la géométrie la plus proche de la géométrie expérimentale avec une bonne précision.

D'ans le but de comparer les énergies calculées en utilisant la technique *ab initio* (pour les modèles résultant des ylures **1** et **2**) et les structures expérimentales, nous avons ajouté des atomes d'hydrogène aux structures trouvées par diffraction des rayons X, puis nous avons effectué un calcul d'énergie par *ab initio* avec tous les atomes lourds fixés. Les énergies trouvées sont: -468.193 Ha et -544.179 Ha pour les ylures **1** et **2**, respectivement. Si nous comparons ces énergies à celles trouvées par optimisation de géométrie en utilisant la technique *ab initio*, -468.200 Ha et -544.190 Ha pour les ylures **1** et **2**, respectivement, nous trouvons que la différence d'énergie entre les conformations calculées et expérimentales est de 0.007Ha (4.392 Kcal/mol) pour l'ylure **1** et 0.011Ha (6.902 Kcal/mol) pour l'ylure **2**. Ainsi nous pouvons conclure que nos calculs *ab initio* sont en bon accord avec ceux de l'expérience.

Le calcul de charges par les différentes méthodes de mécanique quantique est représenté dans le tableau 8 pour l'ylure **1** et dans le tableau 9 pour l'ylure **2**.

Tableau 8 : Charges atomiques effectives de l'ylure **1** calculées selon Mulliken.

	DMOL	Charges * échelonnées	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
C1	-0.304	-0.348	-0.148	-0.072	-0.083	-0.174	0.014	0.000
C2	-0.282	-0.323	-0.091	-0.025	0.086	0.012	0.047	0.028
C3	-0.125	-0.143	-0.140	-0.032	-0.133	-0.398	0.035	0.025
N4	0.118	-0.135	0.189	0.091	0.400	0.868	0.203	0.178
C5	-0.125	-0.143	-0.140	-0.032	-0.133	-0.398	0.035	0.025
C6	-0.282	-0.323	-0.091	-0.025	0.086	0.012	0.047	0.028
C7	0.063	0.072	-0.206	-0.138	-0.273	-0.361	-0.141	-0.136
C8	-0.001	-0.001	-0.060	-0.019	0.147	-0.055	0.128	0.087
N9	-0.227	-0.260	-0.062	-0.108	-0.184	-0.084	-0.264	-0.227
C10	-0.003	-0.003	-0.060	-0.019	0.147	-0.055	0.128	0.087
N11	-0.226	-0.259	-0.062	-0.108	-0.184	-0.084	-0.264	-0.227
H12	0.295	0.338	0.156	0.083	0.022	0.128	-0.009	0.010
H13	0.311	0.356	0.163	0.086	0.006	0.121	0.002	0.021
H14	0.237	0.271	0.194	0.116	0.047	0.173	0.019	0.040
H15	0.238	0.273	0.194	0.116	0.047	0.173	0.019	0.040
H16	0.311	0.356	0.163	0.086	0.006	0.121	0.002	0.021

* : L'échelonnement des charges calculées par *ab initio* a été effectué en utilisant le logiciel Sybyl en tenant compte du moment dipolaire expérimental de l'ylure **1**.

Tableau 9 : Charges atomiques effectives de l'ylure 2 calculées selon Mulliken.

	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
C1	-0.283	-0.111	-0.083	-0.003	-0.011	0.029	0.011
C2	-0.121	-0.128	0.065	0.010	-0.387	0.060	0.048
N3	0.121	0.190	0.055	0.370	0.876	0.202	0.169
C4	-0.125	-0.104	0.094	0.025	-0.408	0.001	0.011
C5	-0.294	-0.115	-0.084	-0.004	-0.002	0.038	0.016
C6	-0.305	-0.130	0.002	0.046	-0.156	0.043	0.026
C7	0.057	-0.333	-0.347	-0.507	-0.543	-0.216	-0.187
C8	-0.057	-0.067	-0.002	0.173	-0.048	0.130	0.085
N9	-0.275	-0.093	-0.156	-0.240	-0.114	-0.276	-0.233
C10	0.311	0.397	0.406	0.697	0.331	0.422	0.339
O11	-0.469	-0.440	-0.430	-0.674	-0.449	-0.519	-0.458
N12	-0.751	-0.427	-0.319	-0.244	0.023	-0.242	-0.214
H13	0.306	0.161	0.092	0.027	0.120	0.002	0.022
H14	0.291	0.154	0.085	0.016	0.125	-0.012	0.008
H15	0.310	0.164	0.093	0.029	0.121	0.000	0.021
H16	0.232	0.232	0.128	0.057	0.238	0.111	0.115
H17	0.226	0.191	0.120	0.051	0.171	0.020	0.042
H18	0.439	0.232	0.142	0.095	0.061	0.107	0.092
H19	0.385	0.227	0.139	0.077	0.054	0.100	0.085

Les résultats des tableaux 8 et 9 montrent que les méthodes semi-empiriques MINDO3 et PM3 donnent de mauvaises charges en comparaison de celles obtenues avec l'*ab initio*. Les charges atomiques de l'atome d'azote ylurique sont 0.400, 0.878 dans l'ylure 1 et 0.370, 0.876 dans l'ylure 2 par MINDO3 et PM3, respectivement. Les charges atomiques les plus proches des valeurs de l'*ab initio* sont celles obtenues par MNDO et AM1 et celles les moins proches par les méthodes CNDO et INDO. Le résultat de l'échelonnement (scaling) fait dans le logiciel Sybyl (Sybyl version 6.02, 1995) des charges *ab initio* de l'ylure 1 afin de reproduire le moment dipolaire expérimental est présenté dans le tableau 8. Les charges finales trouvées sont comparables à celles du calcul *ab initio*.

Les charges obtenues par calcul *ab initio* permettent de faire les constats suivants :

- Il y a un bon accord entre les charges obtenues pour l'ylure 1 et celles obtenues pour l'ylure 2.

- Les atomes d'azote ont des charges positives faibles 0.118 et 0.121 pour l'ylure 1 et pour l'ylure 2, respectivement. Ce qui montre que la charge positive de l'atome d'azote n'est pas localisée sur cet atome mais délocalisée sur tous les atomes du cycle pyridinium.

- Les atomes de carbone ylurique sont chargés d'une façon non significative (0.063 dans l'ylure 1 et 0.057 dans l'ylure 2). Ceci démontre que la charge négative souvent acceptée pour le carbanion est délocalisée.

- Les charges atomiques totales des atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique ont des charges négatives (-0.125 pour l'ylure 1 et -0.121, -0.125 pour l'ylure 2). Ceci exclut toute addition nucléophile sur l'atome de carbone adjacent à l'atome d'azote ylurique. En effet aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée jusqu'à présent.

- L'atome d'azote du groupe nitrile est chargé négativement -0.227 et -0.275 dans le cas de l'ylure 1 et de l'ylure 2, respectivement.

- L'atome d'oxygène du groupement amide est chargé négativement -0.469. L'atome d'azote est fortement chargé négativement, ceci permet une grande délocalisation des électrons vers les atomes d'azote et d'oxygène dans le groupement amide. Ceci est prouvé expérimentalement par le fait que l'ylure **2** agit comme dipole-1, 5 dans les réactions de cycloaddition.

Le tableau 10 montre une comparaison entre les moments dipolaires expérimentaux et calculés (debye) pour les ylures **1** et **2**.

	Exp.	DMOL	AM1	MNDO	MINDO3	PM3	INDO	CNDO
ylure 1	9.2 ^a	7.9	7.5	7.3	5.3	7.5	7.8	8.1
ylure 2	-	4.1	4.3	6.4	5.3	4.3	4.8	6.2

a : Dans le dioxane (C. A. G. O. Varma, 1972).

La méthode MINDO3 échoue une autre fois pour reproduire les données expérimentales, cependant les autres méthodes sont plus ou moins autour de la valeur calculée par *ab initio*. En effet, comme nous l'avons déjà vu dans le deuxième chapitre, la méthode MINDO 3 qui est basée sur l'approximation INDO rencontre des problèmes avec des systèmes contenant des doublets libres dans la mesure où elle ne peut représenter les interactions doublet libre-doublet libre.

Une étude *ab initio* sur la réactivité des cycloimmonium ylures plans est discutée en détail (Y. Karzazi, d) en terme de: Charges atomiques totales, de coefficients des orbitales atomiques 2p_z dans les orbitales moléculaires de frontières HOMO-LUMO et enfin en terme d'énergies des orbitales moléculaires de frontières. Nous nous contenterons ici de mentionner les principales conclusions de ce travail afin de les comparer aux résultats des calculs de charges, pour les ylures **1** et **2**, selon le modèle de Mulliken dans le présent

chapitre.

Le fait que les réactions de cycloaddition soient classées comme étant des réactions d'échanges, nous permet d'envisager la réactivité selon les valeurs absolues des coefficients des orbitales atomiques correspondant aux orbitales moléculaires de frontières HOMO et LUMO. Dans ce cas, une réaction de cycloaddition donneur-accepteur peut être envisagée comme étant une fonction de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires de frontières HOMO-LUMO du système ylurique et du dipolarophyle. Nous estimons avoir une grande réactivité là où les coefficients des orbitales atomiques de frontières correspondant aux atomes impliqués dans le dipôle -1, 3 sont les plus grands. En effet, dans le cas de l'ylure 1 les plus grandes valeurs sont celles correspondant aux atomes : C3 (0.249, -0.330), C5 (0.250, -0.329) et C7 (-0.519, -0.255) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Dans le cas de l'ylure 2 les plus grandes valeurs sont celles correspondant aux atomes : C2 (0.260, -0.389), C4 (0.259, -0.315) et C7 (-0.578, -0.247) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'expérience où les atomes impliqués dans les réactions dipolaires 3+2 sont les mêmes que ceux prévus par la théorie des orbitales moléculaires de frontières à savoir: L'atome de carbone ylurique (C7 pour les ylure 1 et 2) et l'atome de carbone en α de l'atome d'azote ylurique (C3 et C5 pour l'ylure 1 et C2 et C4 pour l'ylure 2).

Expérimentalement, l'atome d'azote ylurique ne participe jamais à des réactions de cycloadditions 3+2 dipolaires. En effet, les coefficients des orbitales atomiques de frontières de l'atome d'azote ylurique sont les suivants:

Dans le cas de l'ylure 1: N4 (0.001, 0.561), dans le cas de l'ylure 2: N3 (0.033, 0.589) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Les coefficients des orbitales atomiques de l'atome d'azote ylurique correspondant à l'orbitale HOMO sont donc très faibles, ce qui explique le fait que l'atome d'azote ylurique ne participe jamais à des réactions de cycloadditions 3+2 dipolaires.

Ainsi, les ylure 1 et 2, comme systèmes yluriques plans sont des réactifs idéaux

pouvant participer dans des réactions de cycloadditions 3+2 dipolaires par rapprochement des deux plans parallèles correspondant au système ylurique et au dipolarophile. Le dipole-1,3 étant constitué par l'atome de carbone ylurique et par l'atome de carbone en α de l'atome d'azote ylurique.

L'étude *ab initio* de la réactivité des cycloimmonium ylures plans est donc d'une part, en bon accord avec l'analyse des charges *ab initio* obtenues selon Mulliken. D'autre part cette étude est en bon accord aussi avec les résultats expérimentaux.

II. 2. CONCLUSION

En tenant compte des spectres de diffractions des rayons X du dicyano-pyridinium méthylure et de l'amidocyano-pyridinium méthylure, l'étude comparative *ab initio* et semi empirique qui a été développée a permis d'élucider certaines propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures. En effet nous trouvons que la charge positive de l'atome d'azote ylurique est délocalisée sur le cycle de pyridinium. L'atome de carbone ylurique est chargé d'une manière non significative. Ceci prouve que la charge formelle négative souvent acceptée pour le carbanion ylurique est maintenant délocalisée. Ainsi, nous pouvons conclure contrairement à ce qui a été statué précédemment sur la base des calculs semi-empiriques, que l'interaction de résonance entre le carbanion et le cycle aromatique positivement chargé est un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures plans.

Les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone adjacents à l'atome d'azote ylurique, excluent toute addition nucléophile sur l'atome de carbone en α de l'azote du pyridinium. Ceci est en bon accord avec l'expérience, où aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée.

Par ailleurs, l'étude *ab initio* de la réactivité des cycloimmonium ylures plans qui a été brièvement discutée ci-dessus s'est montrée en bon accord avec l'analyse des charges *ab*

initio obtenues selon Mulliken.

Parmi les six méthodes semi-empiriques utilisées dans cette étude, la méthode AM1 est la plus appropriée pour l'étude des cycloimmonium ylures plans. Cette méthode a le mérite de reproduire en même temps les observables expérimentales et les résultats *ab initio* pour les cycloimmonium ylures (ylures 1 et 2) avec une bonne précision. En comparaison avec les résultats expérimentaux la méthode AM1 produit des géométries meilleures que celles données par calcul *ab initio*. Toute fois, la faiblesse de toute méthode semi-empirique est la reproduction d'une bonne qualité de charge, à ce niveau ci seul l'*ab initio* est incontestablement la meilleure méthode pour le calcul des charges.

En conclusion, les résultats de ce chapitre ainsi que ceux obtenus lors de la résolution structurale de l'ylure 2 par diffraction des rayons X seront utilisés dans le chapitre suivant pour développer un champ de force empirique et un champ de force *ab initio* échelonné pour la classe des cycloimmonium ylures. Ces résultats seront mis en liaison avec ceux trouvés en utilisant les méthodes semi-empiriques appropriées connues pour leur rapidité de calcul par rapport aux calculs *ab initio*.

III. CYCLOIMMONIUM YLURES DI-SUBSTITUÉS NON PLANS

En se basant sur les résultats des calculs semi-empiriques, certains auteurs (G. Surpateanu, 1977) (G. Surpateanu, 1985) (J. P. Catteau, 1976) supposent que la force d'attraction coulombienne, entre l'atome d'azote chargé positivement du cycle aromatique et le carbanion chargé négativement, n'a probablement une grande influence que dans le cas des cycloammonium ylures. Dans ces derniers la charge positive de l'atome d'azote ylurique est beaucoup plus importante que dans les cycloimmonium ylures.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de développer une étude théorique en utilisant les données de diffraction des rayons X, les calculs *ab initio* et semi-empiriques pour élucider quelques propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures non plans à savoir le 2-méthylamino-pyridinium dinitrométhylure, ylure 3, (Figure 3), le pyridinium dinitrométhylure, ylure 4, (Figure 4), et le di-trifluoroacétyl-pyridinium méthylure, ylure 5, (Figure 5).

III. 1. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le cas des cycloimmonium ylures non plans, les comparaisons des géométries expérimentales obtenues à partir des données de diffraction des rayons X avec celles calculées par *ab initio* ou par méthodes semi-empiriques sont regroupées dans les tableaux 1 et 2 pour l'ylure 3, dans les tableaux 3 et 4 pour l'ylure 4 et dans les tableaux 5 et 6 pour l'ylure 5.

III. 1. 1. Étude structurale du 2-méthylamine dinitro-pyridinium méthylure

La structure du 2-méthylamine dinitro-pyridinium méthylure accompagnée de la numérotation de tous les atomes est représentée dans la figure 3.

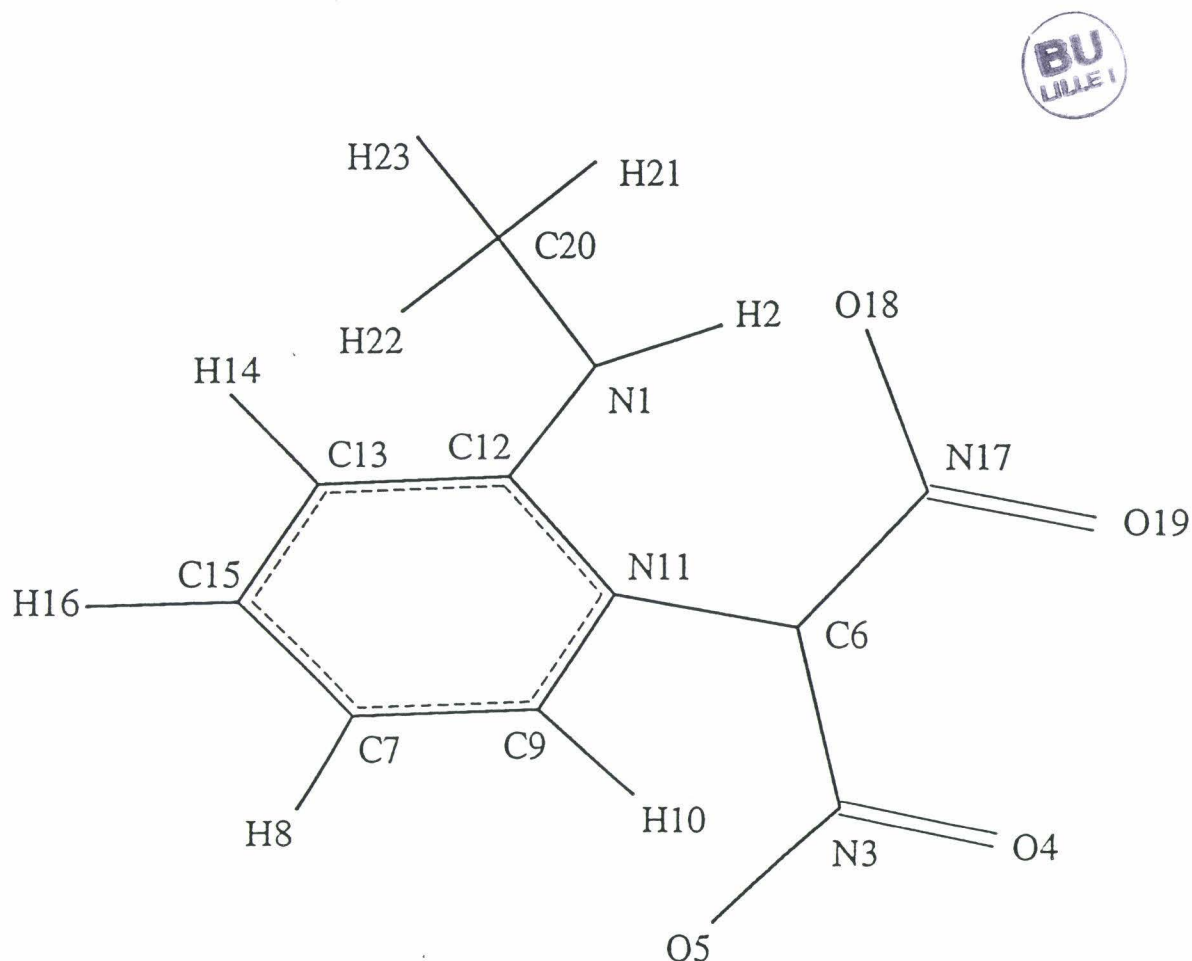


Figure 3: Structure du 2-méthylamine dinitro-pyridinium méthylure (ylure 3)

Tableau 1: Valeurs expérimentales et calculées des longueurs de liaisons (Å) du 2-méthylamine dinitro-pyridinium méthylure

Atome 1	Atome 2	Exp.	<i>Ab initio</i>	MNDO	AM1	PM3
N1	C12	1.314	1.332	1.365	1.367	1.405
C20	N1	1.445	1.436	1.466	1.434	1.473
N1	H2	1.014	1.075	1.007	1.002	0.999
N3	O4	1.234	1.235	1.211	1.199	1.210
N3	O5	1.253	1.257	1.223	1.211	1.255
C6	N3	1.381	1.407	1.441	1.461	1.461
C6	N11	1.405	1.407	1.423	1.425	1.437
C6	N17	1.381	1.373	1.440	1.459	1.460
C7	H8	0.969	1.094	1.089	1.099	1.095
C9	C7	1.342	1.364	1.383	1.383	1.380
C15	C7	1.395	1.401	1.423	1.410	1.403
C9	H10	1.048	1.093	1.096	1.110	1.102
N11	C9	1.374	1.366	1.405	1.378	1.383
C12	N11	1.375	1.381	1.401	1.400	1.393
C12	C13	1.409	1.404	1.444	1.445	1.419
C13	H14	0.958	1.096	1.090	1.100	1.103
C13	C15	1.351	1.372	1.384	1.375	1.377
C15	H16	1.010	1.097	1.092	1.103	1.096
N17	O18	1.250	1.260	1.224	1.214	1.229
N17	O19	1.235	1.230	1.210	1.198	1.208
C20	H21	0.956	1.100	1.113	1.123	1.098
C20	H22	0.967	1.105	1.114	1.124	1.103
C20	H23	0.968	1.109	1.114	1.124	1.100
Erreur moyenne			0.005	0.021	0.016	0.025

Le calcul *ab initio* (DFT) permet de reproduire les longueurs et les angles de liaisons expérimentales de l'ylure **3** avec une bonne précision: 0.005 Å. Dans l'ensemble, on peut considérer que toutes les méthodes semi-empiriques restituent de manière assez précise les longueurs de liaisons de l'ylure **3**.

Il est très intéressant de remarquer que la distance ylurique expérimentale pour le 2-méthylamine-dinitro-pyridinium méthylure: 1.405 Å (1.407 Å par *ab initio*) est plus courte que dans le cas des ylures di-substitués plans **1** et **2** (1.42 Å). Ceci est l'un des arguments en faveur de l'existence de la force d'attraction coulombienne comme étant un facteur déterminant pour la stabilité des cycloimmonium ylures non plans (Y. Karzazi *et al*, d).

Tableau 2: Valeurs expérimentales et calculées des angles de liaisons (degré) du 2-méthylamine-dinitro-pyridinium méthylure.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Exp.	<i>Ab initio</i>	MNDO	AM1	PM3
C20	N1	C12	124.17	121.25	125.80	121.80	119.38
C20	N1	H2	112.39	119.35	113.89	117.21	113.44
C12	N1	H2	123.36	109.64	119.25	119.21	115.86
C6	N3	O5	116.03	116.16	117.98	118.49	117.46
C6	N3	O4	122.28	119.61	121.54	119.58	121.16
O5	N3	O4	121.68	124.20	120.41	121.90	121.31
N17	C6	N11	118.57	121.37	117.42	119.22	117.79
N17	C6	N3	124.11	122.70	124.14	120.97	124.01
N11	C6	N3	117.30	115.89	117.66	119.25	118.05
C15	C7	C9	119.94	118.59	119.82	119.08	119.67
C15	C7	H8	125.01	122.06	120.16	121.06	120.49
C9	C7	H8	115.05	119.34	120.05	119.86	119.84
N11	C9	H10	112.45	114.51	116.75	115.19	117.44
N11	C9	C7	119.83	121.96	120.93	121.99	121.18
H10	C9	C7	127.70	123.52	122.13	122.81	121.38

C6	N11	C12	120.07	122.15	121.31	120.17	121.04
C6	N11	C9	117.80	116.47	118.03	119.34	118.96
C12	N11	C9	122.02	120.38	120.66	120.41	120.00
N1	C12	C13	123.67	124.79	123.3	121.45	121.06
N1	C12	N11	118.95	116.79	118.69	120.83	119.89
C13	C12	N11	117.38	118.40	118.01	117.71	118.84
C15	C13	H14	117.75	121.56	119.19	120.70	120.93
C15	C13	C12	120.21	120.54	120.92	120.68	120.53
H14	C13	C12	120.82	117.88	119.90	118.62	118.55
H16	C15	C13	119.94	119.76	120.64	120.26	120.32
H16	C15	C7	119.40	120.21	119.70	119.66	119.91
C13	C15	C7	120.62	120.03	119.66	120.08	119.77
C6	N17	O19	121.59	122.61	121.79	120.30	121.95
C6	N17	O18	116.20	115.17	117.78	117.95	116.84
O19	N17	O18	122.21	122.20	120.43	121.71	121.19
N1	C20	H23	111.63	112.62	111.21	111.42	112.73
N1	C20	H22	111.12	110.79	111.03	110.19	110.95
N1	C20	H21	107.39	108.47	108.55	108.28	108.05
H23	C20	H22	106.47	108.76	109.15	109.04	108.10
H23	C20	H21	107.39	108.36	108.42	108.93	108.53
H22	C20	H21	107.11	107.67	108.40	108.94	108.38
Erreur moyenne				0.17	0.08	0.09	0.23

Le tableau 2 montre que les méthodes semi-empiriques donnant les angles les plus proches des angles expérimentaux sont les méthodes MNDO et AM1. La méthode semi-empirique restituant la géométrie expérimentale la plus proche de l'ylure 3 est la méthode AM1.

III. 1. 2. Étude structurale du dinitro-pyridinium méthylure

La structure du dinitro-pyridinium méthylure accompagnée de la numérotation de tous les atomes est représentée dans la figure 4.

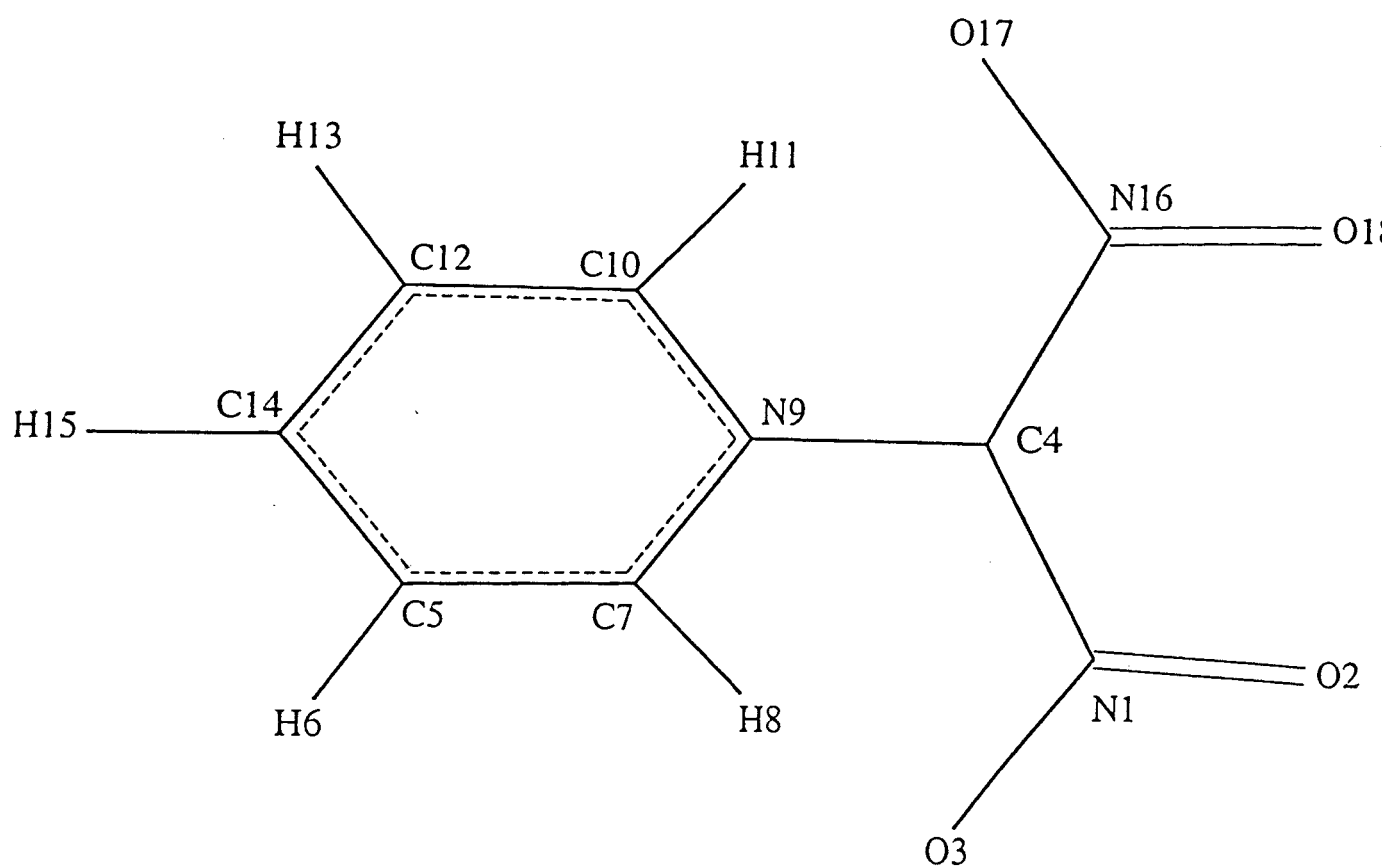


Figure 4: Structure du dinitro-pyridinium méthylure (ylure 4)

Tableau 3: Valeurs expérimentales et calculées des longueurs de liaisons (Å) du dinitro-pyridinium méthylure

Atome 1	Atome 2	Exp.	<i>Ab initio</i>	MINDO	AM1	PM3
N1	O2	1.234	1.234	1.209	1.197	1.207
N1	O3	1.253	1.262	1.225	1.212	1.229
C4	N1	1.381	1.397	1.437	1.464	1.460
C4	N9	1.405	1.403	1.426	1.423	1.436
C4	N16	1.381	1.396	1.437	1.464	1.460
C7	C5	1.342	1.375	1.404	1.400	1.393
C5	C14	1.395	1.388	1.407	1.396	1.393
N9	C7	1.342	1.355	1.386	1.373	1.372
N9	C10	1.375	1.356	1.386	1.373	1.372
C10	C12	1.409	1.376	1.404	1.400	1.393
C12	C14	1.351	1.388	1.407	1.396	1.393
N16	O17	1.250	1.262	1.225	1.212	1.229
N16	O18	1.235	1.234	1.209	1.197	1.207
Erreur moyenne			0.006	0.016	0.011	0.014

Le tableau 3 montre que les meilleures méthodes semi-empiriques permettant de mieux reproduire les longueurs de liaisons de l'ylure 4 sont les méthodes MINDO3 et AM1. Cependant, le calcul *ab initio* permet de reproduire les longueurs de liaisons expérimentales de l'ylure 4 avec une précision inégalée par l'ensemble des méthodes semi-empiriques (0.006 Å). Il est à noter que les valeurs des longueurs de liaisons faisant introduire les atomes d'hydrogènes sont surestimées par rapport à celles mesurées par diffraction des rayons X.

La méthode semi-empirique AM1 permet de reproduire les longueurs de liaison avec une précision (0.011 Å) proche de celle de l'*ab initio* (0.006 Å).

Tableau 4: Valeurs expérimentales et calculées des valeurs d'angles (degré) du dinitro-pyridinium méthylure

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Exp.	<i>Ab initio</i>	MNDO	AM1	PM3
C4	N1	O3	116.03	116.03	117.56	118.32	116.23
C4	N1	O2	122.28	120.13	121.75	119.70	122.53
O3	N1	O2	121.68	123.84	120.70	121.98	121.25
N16	C4	N9	118.57	117.73	117.35	119.70	117.28
N16	C4	N1	124.11	125.26	125.30	120.60	125.44
N9	C4	N1	117.30	117.08	117.35	119.70	117.28
C14	C5	C7	119.94	119.81	120.30	119.95	119.85
N9	C7	C5	119.83	120.73	119.77	120.85	120.42
C4	N9	C10	120.07	120.29	119.53	120.22	119.92
C4	N9	C7	117.80	119.50	119.53	120.22	119.92
C10	N9	C7	122.02	120.21	120.93	119.56	120.16
C12	C10	N9	117.38	120.68	119.77	120.85	120.42
C14	C12	C10	120.21	119.84	120.30	119.95	119.85
C12	C14	C5	120.62	118.72	118.94	118.82	119.30
C4	N16	O18	121.59	120.01	121.75	119.7	122.53
C4	N16	O17	116.20	116.03	117.56	118.32	116.20
O18	N16	O17	122.21	123.95	120.70	121.98	121.25
Erreur moyenne				0.12	0.07	0.10	0.45

La méthode semi-empirique donnant la meilleure approximation des valeurs d'angles est la méthode MNDO puis AM1. On peut considérer que toutes les méthodes semi-empiriques permettent de trouver des valeurs d'angles relativement proches des valeurs

expérimentales. Aucune des méthodes semi-empiriques utilisées ne permet de reproduire à la fois, avec une bonne précision, les valeurs expérimentales des longueurs et des angles de liaisons. Toutefois, la géométrie la plus proche de la structure de l'ylure **4** grâce aux méthodes semi-empiriques est donnée par la méthode AM1.

Les longueurs et les angles de liaison du cycle pyridinium calculées pour les ylures **3** et **4** par *ab initio* sont en accord avec ceux obtenus pour les ylures **1** et **2**. Les distances expérimentales N-O sont plus longues dans le cas des ylures **3** (N. A. Bailey, 1980) que dans le cas du nitrobenzène (J. Trotter, 1960), et sont plus proches de celles trouvées pour le complexe 2, 4, 6-trinitrophénétole (Destro *et al*, 1968), où les groupes nitro sont impliqués dans une délocalisation de charge négative.

Il est important de souligner qu'expérimentalement, dans le cas de l'ylure **3**, les distances de liaisons endo N3-O4 (1.234 Å) et N17-O19 (1.235 Å) sont plus longues que les distances de liaisons exo N3-O5 (1.253 Å) et N17-O18 (1.250 Å). De la même manière, dans le cas des ylures **3** et **4**, les calculs de la DFT montrent la même discrimination entre les liaisons N-O endo et exo (tableaux 1 et 3). Ceci peut refléter une grande concentration de charges négatives sur les atomes d'oxygène exo. Cet idée sera vérifiée par un calcul de charges par la DFT lors de l'étude de la réactivité des cycloimmonium ylures. Un angle de torsion de 91.7° autour de la liaison ylurique exclut toute conjugaison entre le carbanion et le cycle du pyridinium. Cependant, la conformation observée de ce groupe exocyclique explique l'équivalence de N3 et N17 dans le spectre RMN du ¹⁵N (N. A. Bailey *et al*, 1980). La courte distance de la liaison ylurique (1.404 Å au lieu de 1.42 Å pour les ylures **1** et **2**) est à priori fonction d'attraction de charges plutôt que de conjugaison. Pour l'ylure **3**, la presque non-coplanarité (5.2°) entre le plan N3-O4-O5 et le plan N17-O18-O19 peut indiquer une faible réduction de recouvrement d'orbitales dans le fragment dinitrométhylure. La stabilisation de la charge formelle positive sur l'atome d'azote ylurique est due à la conjugaison de la paire d'électrons du groupe amine exocyclique (NHMe), comme en témoigne l'hybridation sp² de l'atome d'azote et la longueur de la liaison N1-C12. Le groupe méthyle est contraint rotationnellement par interaction stérique avec le proton H2.

III. 1. 3. Étude structurale du ditrifluoroacétyl pyridinium méthylure

La structure du ditrifluoroacétyl pyridinium méthylure accompagnée de la numérotation de tous les atomes est représentée dans la figure 5.

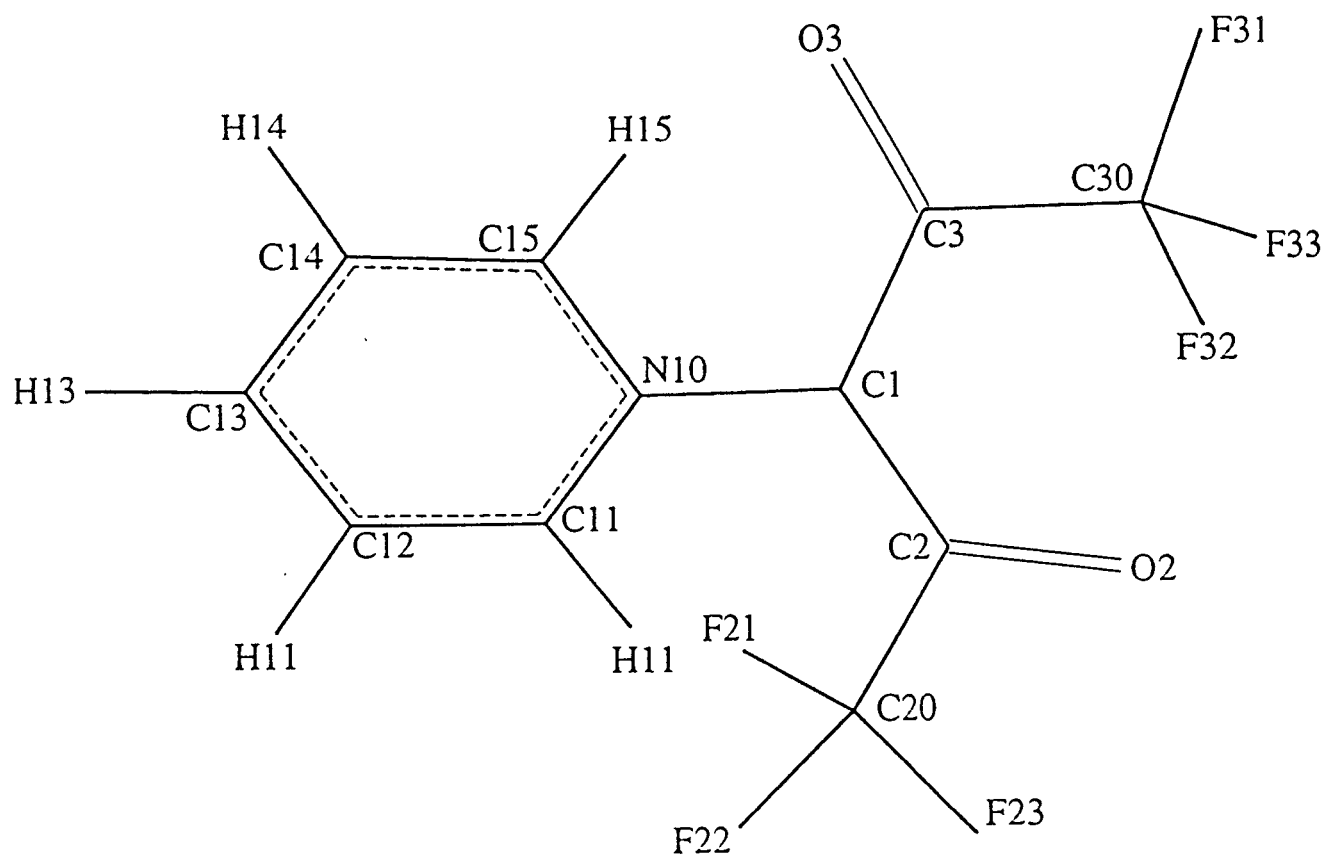


Figure 5: Structure du ditrifluoroacétyl pyridinium méthylure (ylure 5)

Tableau 5: Valeurs expérimentales et calculées des longueurs de liaisons (Å) du
dinitrofluoroacétyl-pyridinium méthylure

Atome 1	Atome 2	Exp.	<i>Ab initio</i>	MNDO	AM1	PM3
C1	C2	1.418	1.411	1.450	1.434	1.438
C1	C3	1.450	1.412	1.450	1.441	1.442
C1	N10	1.461	1.456	1.446	1.422	1.435
C2	O2	1.222	1.221	1.221	1.232	1.211
C2	C20	1.523	1.532	1.626	1.576	1.600
C3	O3	1.227	1.224	1.230	1.240	1.224
C3	C30	1.539	1.527	1.614	1.567	1.579
N10	C11	1.339	1.336	1.384	1.372	1.373
N10	C15	1.341	1.353	1.385	1.371	1.374
C11	C12	1.372	1.370	1.406	1.398	1.393
C12	C13	1.360	1.364	1.406	1.398	1.392
C13	C14	1.358	1.355	1.407	1.394	1.392
C14	C15	1.364	1.362	1.405	1.402	1.393
C20	F21	1.311	1.288	1.360	1.372	1.354
C20	F22	1.310	1.276	1.357	1.374	1.353
C20	F23	1.301	1.285	1.352	1.367	1.345
C30	F31	1.318	1.322	1.358	1.373	1.353
C30	F32	1.312	1.322	1.353	1.369	1.348
C30	F33	1.317	1.323	1.355	1.368	1.349
Erreur moyenne			0.005	0.038	0.033	0.027

Le tableau 5 montre qu'après l'*ab initio* la méthode semi-empirique la plus adaptée à l'estimation des longueurs de liaisons expérimentales de l'ylure 5 est celle dite PM3.

Tableau 6: Valeurs expérimentales et calculées des valeurs d'angles (en degré) du
dinitrofluoroacétyl-pyridinium méthylure

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Exp.	<i>Ab initio</i>	MNDO	AM1	PM3
C2	C1	C3	128.60	127.40	127.10	121.91	124.74
C2	C1	N10	119.50	119.90	119.11	121.43	121.02
C3	C1	N10	111.70	112.60	113.62	116.62	114.22
C1	C2	O2	125.80	125.60	124.62	125.59	126.76
C1	C2	C20	119.10	119.90	120.36	118.50	117.09
O2	C2	C20	115.10	114.50	115.02	115.86	116.15
C1	C3	O3	123.40	123.40	123.23	124.68	122.46
C1	C3	C30	120.90	120.30	121.52	118.83	120.69
O3	C3	C30	115.70	116.20	115.21	116.49	116.85
C1	N10	C11	120.60	120.30	120.09	120.49	120.32
C1	N10	C15	119.30	119.50	119.25	120.05	119.77
C11	N10	C15	119.80	120.00	120.44	119.20	119.85
N10	C11	C12	120.20	120.10	120.03	121.37	120.61
C11	C12	C13	119.60	120.20	120.33	119.49	119.82
C12	C13	C14	120.00	119.00	118.81	119.10	119.31
C13	C14	C15	118.90	120.10	120.15	119.71	119.78
N10	C15	C14	121.40	120.50	120.21	121.11	120.62
C2	C20	F21	111.50	113.50	112.26	114.91	113.77
C2	C20	F22	114.00	111.90	112.78	114.05	113.78
C2	C20	F23	112.60	112.60	113.09	113.25	114.61
F21	C20	F22	105.30	105.80	106.08	104.42	104.19
F21	C20	F23	105.60	105.80	105.98	104.53	104.63
F22	C20	F23	107.00	107.60	106.07	104.56	104.75
C3	C30	F31	109.90	109.60	111.48	111.94	112.99
C3	C30	F32	113.00	112.80	112.11	114.38	114.15

C3	C30	F33	112.90	115.00	113.69	114.51	114.29
F31	C30	F32	106.40	105.80	106.35	104.26	104.19
F31	C30	F33	106.80	105.70	105.35	104.26	103.96
F32	C30	F33	107.50	107.20	107.36	106.49	106.22
Erreur moyenne				0.024	0.022	0.006	0.027

Le tableau 6 montre que les angles de liaisons sont mieux reproduits avec la méthode AM1 (0.006 Å) qu'avec l'*ab initio* (0.024 Å). Dans le cas de l'ylure **4**, la méthode semi-empirique permettant de restituer la géométrie la plus proche des rayons X est la méthode AM1.

Les résultats de la diffraction des rayons X (ylures **3** et **5**) ainsi que les calculs *ab initio* et semi-empiriques (ylures **3**, **4** et **5**) montrent que l'atome de carbone ylurique est à peu près trigonalement hybridé. La non planarité des systèmes yluriques **3**, **4** et **5** est mise en évidence par le tableau 7.

Tableau 7 : Angles (en degré) entre les plans P1 et P2

	Exp.	DFT	AM1	MNDO	PM3
ylure 3	88.25	117.98	67.37	90.70	83.82
ylure 4	-	130.72	47.07	90.00	90.00
ylure 5	97.00 *	129.10	124.80	80.16	93.18
	112.10 *				

P1 est le plan décrit par le cycle du pyridinium.

P2 est le plan décrit par le carbanion et par les deux atomes (autre que l'atome d'azote ylurique) qui lui sont liés.

La diffraction des rayons X montre que l'ylure **5** se trouve sous forme de deux conformations dans le cristal. Ces dernières diffèrent par la valeur de la torsion autour de la liaison ylurique. Ainsi dans la première conformation l'angle entre les plans P1 et P2 est de 97.00° (112.10° respectivement).

La géométrie trouvée par calcul *ab initio* dans le cas de l'ylure **3** est dans une RMS (déviations quadratiques moyennes) de 0.425 Å (tableau 8) par rapport à la structure des rayons X. Les méthodes semi-empiriques MNDO, PM3 et AM1 donnent les meilleures RMS pour la géométrie calculée par rapport à la géométrie expérimentale (0.112 Å, 0.223 Å et 0.354 Å, respectivement).

Tableau 8 : RMS calculée par rapport à la géométrie expérimentale

	DFT	AM1	MNDO	PM3
ylure 3	0.425	0.354	0.112	0.223
ylure 4	0.388	0.441	0.093	0.100
ylure 5 (97°)	0.355	0.316	0.424	0.132
ylure 5 (112.1°)	0.233	0.286	0.685	0.388

Dans le cas de l'ylure **4**, la géométrie trouvée par calcul *ab initio* est dans une RMS de 0.388 Å par rapport à la structure des rayons X. La géométrie, calculée par les méthodes semi-empiriques, la plus proche de la géométrie expérimentale est trouvée par MNDO (0.093 Å), qui reproduit aussi l'angle entre les plans P1 et P2 (90.00° par MNDO et 88.25° expérimentalement). Ainsi, dans le cas de cycloimmonium ylures **3** et **4**, la méthode semi-

empirique la plus appropriée qui donne la géométrie la plus proche de la géométrie expérimentale avec une bonne précision est MNDO. Cependant, dans le cas de l'ylure **5** la méthode PM3 donne les meilleurs résultats.

III. 1. 4. Propriétés électroniques des cycloimmonium ylures non plans

Le calcul de charges par les différentes méthodes de mécanique quantique est représenté dans les tableaux 9, 10 et 11 pour les ylure **3**, **4** et **5**, respectivement.

Tableau 9: Charges atomiques effectives du 2-méthylamine dinitro-pyridinium méthylure
selon Mulliken

Atome	<i>Ab initio</i>	AM1	MNDO	PM3
C15	-0.254	-0.063	0.064	0.064
C13	-0.260	-0.298	-0.226	-0.224
C12	0.298	0.312	0.452	0.452
N11	-0.018	-0.111	-0.206	-0.206
C9	-0.124	0.026	0.180	0.178
C7	-0.284	-0.290	-0.211	-0.211
C6	-0.022	-0.438	-0.316	-0.316
N17	0.450	0.587	0.527	0.527
O19	-0.272	-0.324	-0.325	-0.325
O18	-0.484	-0.439	-0.433	-0.432
N3	0.375	0.594	0.527	0.528
O4	-0.275	-0.330	-0.326	-0.327
O5	-0.360	-0.424	-0.432	-0.431
N1	-0.382	-0.408	-0.464	-0.464
C20	-0.940	-0.207	0.142	0.142
H16	0.307	0.228	0.131	0.131
H14	0.211	0.237	0.141	0.141
H10	0.306	0.288	0.176	0.176
H8	0.300	0.246	0.148	0.148
H2	0.345	0.355	0.297	0.297
H21	0.393	0.170	0.064	0.064
H22	0.346	0.143	0.044	0.044
H23	0.343	0.144	0.044	0.436

Tableau 10: Charges atomiques effectives du dinitro-pyridinium méthylure selon Mulliken

Atome	<i>Ab initio</i>	AM1	MNDO	PM3
N1	0.374	0.596	0.537	1.450
O2	-0.271	-0.308	-0.315	-0.583
O3	-0.385	-0.428	-0.438	-0.700
C4	-0.040	-0.412	-0.321	-1.314
C5	-0.265	-0.224	-0.167	-0.162
H6	0.313	0.250	0.155	0.234
C7	-0.131	-0.041	0.172	-0.313
H8	0.311	0.309	0.190	0.273
N9	0.108	-0.015	-0.122	0.825
C10	-0.132	-0.041	0.172	-0.313
H11	0.311	0.309	0.190	0.273
C12	-0.268	-0.224	-0.167	-0.162
H13	0.313	0.250	0.155	0.234
C14	-0.261	-0.121	0.035	-0.135
H15	0.306	0.237	0.142	0.226
N16	0.376	0.596	0.537	1.450
O17	-0.387	-0.428	-0.438	-0.700
O18	-0.272	-0.308	-0.315	-0.583

Tableau 11: Charges atomiques effectives du ditrifluoro-pyridinium-méthylure selon Mulliken

Atome	<i>Ab initio</i>	AM1	MNDO	PM3
C1	-0.009	-0.449	-0.450	-0.810
C2	0.134	0.333	0.382	0.411
O2	-0.338	-0.276	-0.301	-0.294
C3	0.168	0.324	0.377	0.396
O3	-0.382	-0.353	-0.376	-0.383
N10	0.075	-0.026	-0.137	0.770
C11	-0.149	-0.059	0.143	-0.329
C12	-0.261	-0.216	-0.157	-0.161
C13	-0.269	-0.120	0.021	-0.140
C14	-0.254	-0.220	-0.156	-0.161
C15	-0.133	-0.033	0.144	-0.319
C12	0.643	0.396	0.625	0.270
F23	-0.204	-0.160	-0.249	-0.120
F22	-0.264	-0.205	-0.276	-0.157
F21	-0.256	-0.194	-0.289	-0.161
C30	0.643	0.446	0.662	0.345
F31	-0.225	-0.178	-0.264	-0.141
F33	-0.233	-0.169	-0.256	-0.133
F32	-0.229	-0.167	-0.266	-0.138
H11	0.294	0.290	0.189	0.281
H12	0.318	0.250	0.153	0.235
H13	0.311	0.236	0.141	0.226
H14	0.315	0.250	0.153	0.235
H15	0.307	0.299	0.186	0.279

Lors de la discussion des charges, pour les différents systèmes yluriques étudiés ici, nous attacherons une attention particulière aux atomes de carbone ylurique, d'azote ylurique et des atomes susceptibles de réagir dans les réactions de cycladditions dipolaires 3+2, 3+3 et 5+2.

L'examen des tableaux 9, 10 et 11 montre que les charges atomiques les plus proches à ceux de l'*ab initio* sont celles obtenues par la méthode AM1. Il est à noter que, comme dans le cas des cycloimmonium ylures plans, la méthode PM3 donne des charges surestimées par rapport à celles données par l'*ab initio*.

Les charges obtenues par calcul *ab initio* permettent de faire les constats suivants :

- Il y a un bon accord entre les charges obtenues pour l'ylure 3 et celles obtenues pour l'ylure 4.

- Les atomes d'azote ont des charges positives faibles 0.108, -0.018 et 0.075 pour les ylures 3, 4 et 5, respectivement. Ce qui montre que la charge positive de l'atome d'azote n'est pas localisée sur cet atome mais délocalisée sur tous les atomes du cycle pyridinium.

- Les atomes de carbone ylurique sont chargés d'une façon non significative -0.022, -0.040 et -0.009 pour les ylures 3, 4 et 5, respectivement. Ceci démontre que la charge négative souvent acceptée pour le carbanion est maintenant délocalisée.

- Les charges atomiques totales des atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique ont des charges négatives (-0.124 pour l'ylure 3, -0.132 pour l'ylure 4, et -0.149 pour l'ylure 5). Ceci exclut toute addition nucléophile sur l'atome de carbone adjacent à l'atome d'azote ylurique. En effet aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée jusqu'à présent.

- L'atome d'azote du groupe nitro est positivement chargé (0.375, 0.450) dans le cas de l'ylure 3 et (0.374, 0.376) dans le cas de l'ylure 4.

- Les atomes d'oxygène du groupe nitro sont négativement chargés. On remarque que les atomes d'oxygène endo sont moins chargés négativement que les exo. Ceci est du au fait que la distance expérimentale N-O endo (1.234 Å) est inférieure à la distance N-O exo (1.253 Å). Les calculs *ab initio* et semi-empiriques montrent la même discrimination au niveau des longueurs de liaison.

- L'atome d'oxygène du groupement cétone dans le cas de l'ylure 5 est chargé négativement -0.382.

La tableau 12 ci-dessous montre une comparaison entre les moments dipolaires calculés (debye) pour les ylure 3, 4 et 5.

	DMOL	AM1	MNDO	PM3
ylure 3	9.163	11.249	11.661	11.682
ylure 4	9.714	10.954	12.097	10.985
ylure 5	9.449	10.667	11.588	10.512

Comme nous l'avons déjà signalé dans le premier paragraphe de ce chapitre, la faiblesse de toute méthode semi-empirique par rapport à l'*ab initio* est essentiellement la reproduction d'une bonne qualité de charges et donc aussi du moment dipolaire. Toute fois, la reproduction la plus proche des charges et du moment dipolaire calculés par *ab initio* est à mettre à l'actif de la méthode semi-empirique AM1.

Par ailleurs, rappelons d'une part que la distance ylurique pour l'ylure 3 est la plus petite enregistrée parmi toutes les structures yluriques résolues par diffraction des rayons X. D'autre part, les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique ne peuvent pas s'expliquer par l'interaction de résonance. Les systèmes

yluriques étudiés ici ne sont pas plans et donc toute conjugaison entre l'hétérocycle et le carbanion est exclue. Ainsi, nous pouvons conclure que la diminution de la longueur de la liaison ylurique et la nature négative des charges portées par les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique sont dues à la force d'attraction coulombienne. Celle-ci s'explique par une interaction physique entre les substituants, portés par le carbone ylurique, et l'hétérocycle à travers l'espace et non pas à travers les liaisons. C'est ce qu'on appelle l'effet de champ.

L'étude structurale et électronique qui a été menée sur l'ylure **5**, qui à l'encontre de l'ylure **4** présente un allongement de la liaison ylurique, a montré que les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique sont chargés négativement. Dans ce cas, ni la force d'attraction coulombienne ni l'interaction de résonance ne peuvent expliquer les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique. Pour expliquer ce résultat, considérons les angles de liaisons formés par l'atome de carbone ylurique et les deux atomes qui lui sont directement liés (autre que l'atome d'azote ylurique). Dans le cas des ylures plans la valeur de cet angle pour l'ylure **1** est de (119.22° , 118.31° par rayons X et par *ab initio*, respectivement), la valeur de cet angle pour l'ylure **2** est de (119.21° , 119.83° par rayons X et par *ab initio*, respectivement). Cependant, dans le cas de l'ylure **5** la valeur de cet angle est de (128.60° , 127.40° par rayons X et par *ab initio*, respectivement). Ainsi, on assiste à un écartement de l'angle en question dans le cas de l'ylure **5** par rapport à ceux trouvés pour les cycloimmonium plans. En fait, plus cet angle est grand et plus l'interaction de l'atome de carbone C11 avec le dipôle créé par les atomes de fluor (F21, F22 et F23) liés à l'atome de carbone C20 est grande. De la même façon, plus cet angle est grand et plus l'interaction de l'atome de carbone C15 avec le dipôle créé par l'atome d'oxygène O3 lié à l'atome de carbone C3 est grande. Ainsi, pour l'ylure **5**, les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique s'expliquent par un effet de champ s'effectuant à travers l'espace entre les dipôles engendrés par les hétéroatomes attracteurs des substituants, portés par l'atome de carbone ylurique, et les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique.

Une étude *ab initio* sur la réactivité des cycloimmonium ylures non plans est discuté en détail (Y. Karzazi *et al*, d) en terme de: Charges atomiques totales, de coefficients des orbitales atomiques $2p_z$ dans les orbitales moléculaires de frontières HOMO-LUMO et enfin en termes d'énergies des orbitales moléculaires de frontières. Nous nous contenterons ici de mentionner les principales conclusions de ce travail afin de les comparer aux résultats des calculs de charges, pour les ylures **3**, **4** et **5**, selon le modèle de Mulliken dans le présent chapitre.

Nous notons que dans le cas de l'ylure **3** les valeurs des coefficients des orbitales atomiques $2p_z$ correspondant aux atomes : C6 (0.166, 0.002) et C9 (-0.073, 0.338) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Cependant, dans le cas de l'ylure **4** nous trouvons les valeurs suivantes correspondant aux atomes : C4 (0.143, 0.093), C7 (-0.024, 0.201) et C10 (-0.025, -0.209) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Dans le cas de l'ylure **5** nous trouvons les valeurs suivantes correspondant aux atomes : C1 (-0.446, -0.090), C11 (0.035, -0.285) et C15 (0.021, -0.252) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Ainsi, pour les ylures **3**, **4** et **5**, les coefficients de l'orbitale HOMO au niveau de l'atome de carbone aromatique en α de l'azote ylurique et de l'atome de carbone ylurique sont plus petits que ceux trouvés dans le cas des ylures **1** et **2**. Ces résultats ne suggèrent aucune réactivité de tel systèmes yluriques comme dipôle -1, 3 au niveau des atomes de carbones yluriques et des atomes de carbones aromatiques en α de l'azote ylurique.

En effet, dans le cas des ylures **3**, **4** et **5** et par raison de non coplanarité des orbitales mises en jeu dans les réactions de cycloaddition, nous n'avons pas de grandes valeurs correspondants aux coefficients des HOMO-LUMO. Ainsi, il est normal que ces systèmes auront a effectuer des rotations au niveau de la liaison ylurique. Il en découle que les réactions de cycloadditions mettant en jeu les ylures **3**, **4** et **5** seront fortement contrôlées par les conditions expérimentales de ces réactions (température, solvant, ... etc).

L'étude *ab initio* de la réactivité des cycloimmonium ylures non plans est donc d'une part, en bon accord avec l'analyse des charges *ab initio* obtenues selon Mulliken, d'autre

part, en bon accord aussi avec les résultats expérimentaux.

III. 2. CONCLUSION

En tenant compte des données de diffractions des rayons X du 2-méthylamino-pyridinium dinitrométhylure, ylure **3**, et du di-trifluoroacétyl-pyridinium méthylure, ylure **5**, l'étude comparative *ab initio* et semi empirique qui a été développée a permis d'élucider certaines propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures.

En effet, pour les cycloimmonium ylures non plans, nous démontrons pour la première fois l'existence de l'attraction coulombienne entre l'hétérocycle et le carbanion. De la même façon que pour les cycloimmonium ylures plans, nous trouvons que l'atome de carbone ylurique est chargé d'une façon non significative dans les cycloimmonium ylures non plans. Ceci prouve que la charge formelle négative souvent acceptée pour le carbanion ylurique est maintenant délocalisée. Ainsi, nous pouvons conclure contrairement à ce qu'il a été statué précédemment sur la base des calculs semi-empiriques, que la force d'attraction coulombienne entre le carbanion et le cycle aromatique positivement chargé est un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures non plans.

Les charges négatives trouvées pour les atomes de carbone adjacents à l'atome d'azote ylurique, excluent toute addition nucléophile sur l'atome de carbone en α de l'atome d'azote ylurique. Ceci est en bon accord avec l'expérience, où aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée.

Par ailleurs, les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique dans le cas de l'ylure **5** s'expliquent par un effet de champ s'effectuant à travers l'espace entre les dipôles engendrés par les hétéroatomes attracteurs des substituants, portés par le carbone ylurique, et les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique.

Parmi les méthodes semi-empiriques utilisées dans cette étude, la méthode MNDO reproduit le mieux les structures expérimentales des ylures 3 et 4. Cependant, la méthode PM3 permet de mieux reproduire la structure expérimentale de l'ylure 5. Toutefois le défaut de toute méthode semi-empirique est la reproduction d'une bonne qualité de charge, à ce niveau-ci, seul l'*ab initio* offre incontestablement la meilleure méthode.

L'étude *ab initio* de la réactivité des cycloimmonium ylures non plans qui a été brièvement discutée ci-dessus s'est montrée en bon accord avec l'analyse des charges *ab initio* obtenues selon Mulliken.

En conclusion les résultats de ce chapitre avec ceux de la résolution structurale de l'ylure 2 seront utilisés dans le chapitre suivant pour développer un champ de force *ab initio* pour la classe des cycloimmonium ylures. Ces résultats seront mis en liaison avec ceux trouvés en utilisant les méthodes semi-empiriques appropriées connues pour leur rapidité de calcul par rapport aux calculs *ab initio*.

IV. CYCLOIMMONIUM YLURES MONOSUBSTITUÉS

Nous allons développer dans ce paragraphe, sur la base de calculs théoriques, une étude structurale et électronique sur les cycloimmonium ylures monosubstitués. Aucune structure des cycloimmonium ylures mono-substitués n'a été établie jusqu'à présent. Ceci étant du au fait que ces systèmes yluriques ne sont pas stables et se dimérisent par réaction de cycladdition 3+3. Théoriquement, on pourrait peut être un jour arriver à cristalliser de tels produits à basse température et en milieu anhydre.

A défaut des données cristallographiques nous allons utiliser pour la première fois le calcul *ab initio*, comme référence, pour étudier les cycloimmonium ylures monosubstitués.

Le but de la présente étude est d'élucider quelques propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures monosubstitués à savoir le pyridinium phénacylure,

ylure 6, (Figure 6), le pyridinium carbométhoxy méthylure , ylure 7, (Figure 7), et le para nitro pyridinium phénacylure, ylure 8, (Figure 8).

IV. 1. Étude structurale du pyridinium phénacylure

La structure du pyridinium phénacylure accompagnée de la numérotation de tous les atomes est représentée dans la figure 6.

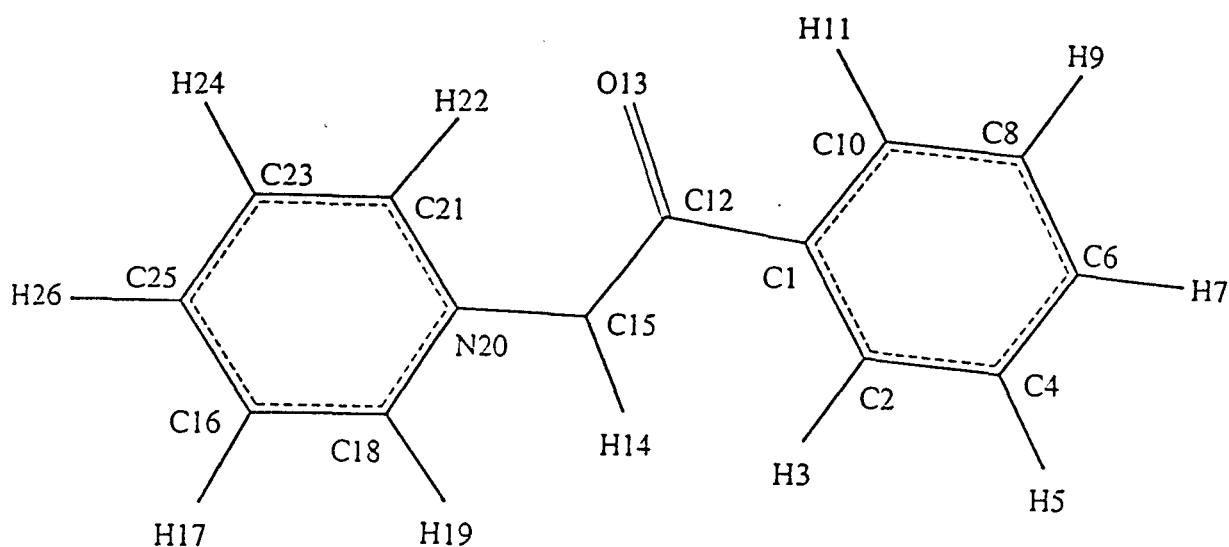


Figure 6: Structure du pyridinium phénacylure

Tableau 1: Valeurs calculées des longueurs de liaisons (Å) de l'ylure 6.

Atome 1	Atome 2	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C1	C2	1.396	1.399	1.397
C1	C10	1.395	1.406	1.398
C12	C1	1.489	1.487	1.495
C2	C4	1.387	1.395	1.389
C4	C6	1.390	1.394	1.391
C8	C6	1.391	1.395	1.390
C10	C8	1.385	1.392	1.390
C12	O13	1.264	1.253	1.236
C15	C12	1.405	1.439	1.448
C15	N20	1.370	1.366	1.365
C18	C16	1.370	1.392	1.388
C16	C25	1.393	1.396	1.390
N20	C18	1.372	1.390	1.391
N20	C21	1.375	1.382	1.388
C21	C23	1.374	1.397	1.384
C23	C25	1.390	1.394	1.393
Erreur moyenne			0.008	0.005

Tableau 2: Valeurs calculées des angles de liaisons (degré) de l'ylure 6.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C12	C1	C10	116.65	119.52	117.03
C12	C1	C2	124.92	121.66	124.32
C10	C1	C2	118.42	118.82	118.64

C4	C2	C1	120.74	120.80	120.55
C6	C4	C2	120.26	119.97	120.34
C8	C6	C4	119.47	119.71	119.62
C10	C8	C6	120.11	120.37	120.11
C8	C10	C1	120.99	120.33	120.74
C15	C12	C1	117.44	117.47	117.47
C15	C12	O13	124.43	122.08	123.60
C1	C12	O13	118.13	120.45	118.93
N20	C15	C12	124.72	124.48	126.42
C25	C16	C18	120.41	120.48	120.30
N20	C18	C16	121.96	121.03	122.10
C15	N20	C21	122.23	122.11	124.06
C15	N20	C18	119.61	119.81	118.78
C21	N20	C18	118.16	118.08	117.15
C23	C21	N20	120.69	121.38	121.80
C25	C23	C21	121.47	120.32	120.63
C23	C25	C16	117.31	118.70	118.02
Erreur moyenne				0.03	0.12

Les méthodes AM1 et PM3 permettent de reproduire avec une bonne précision les longueurs de liaisons calculées par *ab initio*. Cependant, la méthode AM1 reproduit les angles de liaison, calculées par *ab initio*, mieux que PM3. La géométrie calculée, la plus proche de l'*ab initio* est donc celle obtenue par la méthode AM1.

IV. 2. Étude structurale du pyridinium carbométhoxy méthylure

La structure du pyridinium carbométhoxy méthylure accompagnée de la numérotation

de tous les atomes est représentée dans la figure 7.

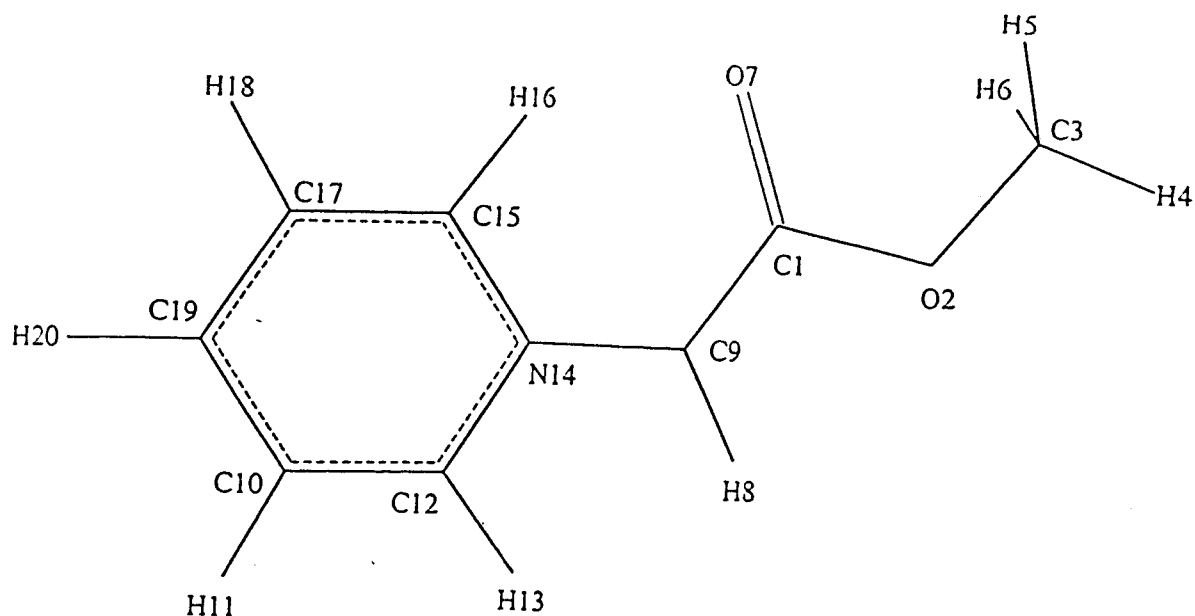


Figure 7: Structure du pyridinium carbométhoxy méthylure

Tableau 3: Valeurs calculées des longueurs de liaisons (Å) de l'ylure 7.

Atome 1	Atome 2	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C1	O7	1.242	1.243	1.232
C9	C1	1.410	1.437	1.445
C1	O2	1.368	1.378	1.370
O2	C3	1.423	1.426	1.411
C9	N14	1.364	1.360	1.365
C12	C10	1.370	1.392	1.389
C10	C19	1.392	1.396	1.390
N14	C12	1.374	1.389	1.389

N14	C15	1.376	1.383	1.389
C15	C17	1.373	1.396	1.384
C17	C19	1.390	1.395	1.394
Erreur moyenne			0.010	0.007

Tableau 4: Valeurs calculées des angles de liaisons (degré) de l'ylure 7.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C9	C1	O2	110.85	111.99	113.30
C9	C1	O7	128.21	130.82	127.66
O2	C1	O7	120.93	117.19	119.04
C3	O2	C1	113.22	115.94	118.13
N14	C9	C1	123.85	125.02	122.44
C19	C10	C12	120.77	120.37	120.40
N14	C12	C10	122.06	121.79	120.93
C9	N14	C15	122.71	123.60	121.58
C9	N14	C12	119.68	118.84	120.01
C15	N14	C12	117.61	117.55	118.40
C17	C15	N14	121.07	121.58	121.04
C19	C17	C15	121.62	120.58	120.43
C17	C19	C10	116.87	118.13	118.79
Erreur moyenne				0.30	0.21

Les méthodes AM1 et PM3 permettent de reproduire avec une bonne précision les longueurs de liaisons et les angles de liaisons calculées par *ab initio*. Toutefois les résultats que procure la méthode PM3 sont légèrement supérieurs en qualité à AM1.

III. 3. Étude structurale du para nitro pyridinium phénacylure

La structure du para nitro pyridinium phénacylure accompagnée de la numérotation de tous les atomes est représentée dans la figure 8.

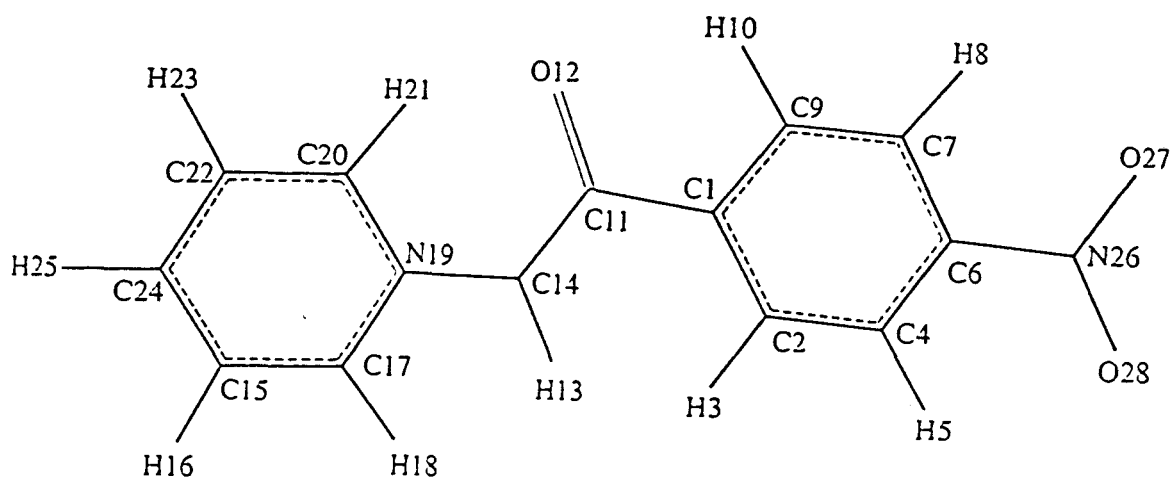


Figure 8: pyridinium du para nitro pyridinium phénacylure

Tableau 5: Valeurs calculées des longueurs de liaisons (Å) de l'ylure 8.

Atome 1	Atome 2	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C1	C2	1.398	1.398	1.397
C1	C6	1.397	1.405	1.397
C7	C1	1.490	1.493	1.501
C2	C3	1.382	1.394	1.388
C3	C4	1.387	1.403	1.400
C5	C4	1.388	1.404	1.399

C4	N17	1.444	1.486	1.497
C6	C5	1.381	1.390	1.390
C7	O8	1.264	1.253	1.236
C10	C7	1.402	1.433	1.442
C10	N13	1.373	1.371	1.370
C12	C11	1.369	1.393	1.389
C11	C16	1.392	1.396	1.391
N13	C12	1.370	1.388	1.389
N13	C14	1.373	1.380	1.385
C14	C15	1.375	1.398	1.385
C15	C16	1.388	1.393	1.393
N17	O18	1.238	1.202	1.215
N17	O19	1.239	1.202	1.216
Erreur moyenne			0.007	0.007

Tableau 6: Valeurs calculées des angles de liaisons (degré) de l'ylure 8.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C7	C1	C6	116.34	117.00	119.66
C7	C1	C2	124.83	124.03	121.56
C6	C1	C2	118.82	118.96	118.78
C3	C2	C1	120.84	120.91	121.30
C4	C3	C2	118.90	119.31	119.52
N17	C4	C5	119.39	119.77	120.23
N17	C4	C3	118.95	119.65	120.11
C5	C4	C3	121.66	120.58	119.66
C6	C5	C4	118.72	119.14	120.18
C5	C6	C1	121.06	121.09	120.56
C10	C7	C1	117.08	117.40	117.36

C10	C7	O8	124.99	124.26	122.67
C1	C7	O8	117.93	118.34	119.96
N13	C10	C7	124.65	126.06	124.26
C16	C11	C12	120.38	120.25	120.40
N13	C12	C11	121.79	122.06	121.06
C10	N13	C14	122.20	123.86	122.01
C10	N13	C12	119.38	118.75	119.78
C14	N13	C12	118.42	117.28	118.21
C15	C14	N13	120.63	121.79	121.26
C16	C15	C14	121.29	120.57	120.41
C15	C16	C11	117.48	118.04	118.65
C4	N17	O19	117.70	118.96	119.41
C4	N17	O18	117.69	119.02	119.54
O19	N17	O18	124.61	122.02	121.04
Erreur moyenne				0.13	0.07

Le tableau 6 montre que les longueurs de liaisons trouvées par *ab initio* sont mieux reproduites avec la méthode PM3 (0.07 Å) que par la méthode AM1 (0.13 Å). Dans le cas de l'ylure 7, la méthode semi-empirique permettant de restituer la géométrie la plus proche de celle calculée par *ab initio* est la méthode PM3.

Les résultats des calculs *ab initio* et semi-empiriques sur les ylures 6, 7 et 8 montrent que l'atome de carbone ylurique est hybridé trigonalement, comme en témoigne la somme des angles autour de cet atome (360°), et que ces systèmes yluriques sont parfaitement plans.

Les géométries trouvées par les méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 sont comparées par rapport aux structures calculées par *ab initio* dans le tableau 7.

Tableau 7 : RMS calculée par rapport à la géométrie *ab initio*

	AM1	PM3
ylure 6	0.057	0.047
ylure 7	0.054	0.046
ylure 8	0.070	0.075

Le tableau ci-dessus montre que les géométries trouvées par *ab initio* ont été bien reproduites par les méthodes AM1 et PM3.

Le calcul de charges par les différentes méthodes de mécanique quantique est représenté dans les tableaux 8, 9 et 10 pour l'ylure 6, 7 et 8, respectivement.

Tableau 8: Charges atomiques effectives de l'ylure 6 selon Mulliken

Atome	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C1	0.065	-0.139	-0.153
C2	-0.201	-0.149	-0.150
C4	-0.272	-0.209	-0.209
C6	-0.259	-0.173	-0.170
C8	-0.268	-0.209	-0.211
C10	-0.224	-0.141	-0.138
C12	0.285	0.366	-0.469
O13	-0.496	-0.411	-0.418
C15	-0.147	-0.451	-0.834
C16	-0.263	-0.150	-0.077

C18	-0.106	-0.211	-0.541
N20	0.101	0.049	0.900
C21	-0.141	-0.203	-0.572
C23	-0.288	-0.154	-0.068
C25	-0.306	-0.233	-0.296

Tableau 9: Charges atomiques effectives de l'ylure **7** selon Mulliken

Atome	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C1	0.340	0.422	0.510
O2	-0.367	-0.320	-0.262
C3	-0.712	-0.185	-0.125
O7	-0.459	-0.448	-0.468
C9	-0.223	-0.429	-0.816
C10	-0.265	-0.146	-0.076
C12	-0.119	-0.211	-0.540
N14	0.118	0.052	0.898
C15	-0.139	-0.213	-0.576
C17	-0.285	-0.147	-0.066
C19	-0.319	-0.237	-0.296

Tableau 10: Charges atomiques effectives de l'ylure **8** selon Mulliken

Atome	<i>Ab initio</i>	AM1	PM3
C1	0.084	-0.093	-0.087

C2	-0.204	-0.168	-0.184
C4	-0.272	-0.141	-0.110
C6	0.024	-0.118	-0.434
C7	-0.265	-0.141	-0.113
C9	-0.230	-0.159	-0.171
C11	-0.282	0.359	0.456
O12	-0.495	-0.408	-0.411
C14	-0.144	-0.459	-0.838
C15	-0.262	-0.156	-0.082
C17	-0.102	-0.196	-0.527
N19	0.103	0.044	0.893
C20	-0.139	-0.190	-0.560
C22	-0.288	-0.160	-0.073
C24	-0.300	-0.218	-0.281
N26	0.392	0.519	1.327
O27	-0.302	-0.350	-0.601
O28	-0.307	-0.354	-0.605

Comme dans les deux paragraphes précédents, lors de la discussion des charges, pour les différents systèmes yluriques étudiés ici, nous attacherons une attention particulière aux atomes de carbone ylurique, d'azote ylurique et des atomes susceptibles de réagir dans les réactions de cycladdition dipolaire 3+2, 3+3 et 5+2.

Les charges atomiques de l'atome d'azote ylurique sont 0.049, 0.900 dans l'ylure 6, 0.052, 0.898 dans l'ylure 7 et 0.044, 0.893 dans l'ylure 8 par AM1 et PM3, respectivement. Les charges atomiques de l'atome de carbone ylurique sont -0.451, -0.834 dans l'ylure 6, -0.429, -0.816 dans l'ylure 7 et -0.459, -0.838 dans l'ylure 8 par AM1 et PM3, respectivement. Ainsi, l'examen des tableaux 8, 9 et 10 montre que les charges

atomiques les plus proches à ceux de l'*ab initio* sont ceux obtenues par AM1. La méthode PM3 donne des charges suréstimées par rapport à celles de l'*ab initio*.

Les charges obtenues par calcul *ab initio* permettent de faire les constats suivants :

- Il y a un bon accord entre les charges obtenues pour les ylures 6, 7 et 8.
- Les atomes d'azote ylurique ont des charges positives faibles 0.101, 0.118 et 0.103 pour les ylures 6, 7 et 8, respectivement. Ce qui montre que la charge positive de l'atome d'azote ylurique n'est pas localisée sur cet atome mais délocalisée sur tous les atomes du cycle pyridinium.
- Les atomes de carbone ylurique sont chargés négativement: -0.147 , -0.223 et -0.144 pour les ylures 6, 7 et 8, respectivement. Ceci démontre que la charge négative du carbanion est moins délocalisée que dans le cas des cycloimmonium ylures disubstitués (les charges obtenus dans ce cas sont positives et non significatives). Ainsi, le phénomène d'interaction de résonance ne se trouve favorisé que dans le cas des cycloimmonium ylures disubstitués plans. Il est expérimentalement prouvé que le caractère nucléophile de l'atome de carbone ylurique est plus prononcé dans le cas des cycloimmonium ylures disubstitués que dans celui des cycloimmonium ylures monosubstitués.
- Les charges atomiques totales des atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique sont négatives (-0.141 et -0.106 pour l'ylure 6, -0.139 et -0.119 pour l'ylure 7 et enfin -0.139 et -0.102 pour l'ylure 8). Ceci empêche toute addition nucléophile sur l'atome de carbone adjacent à l'atome d'azote ylurique. En effet, aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée jusqu'à présent. Les charges négatives trouvées sur ces atomes s'expliquent par la conjugaison entre l'hétérocycle et le carbanion, c'est l'interaction de résonance.
- Les atomes d'oxygène du groupe cétone sont négativement chargés (-0.496 pour l'ylure 6, -0.459 pour l'ylure 7 et -0.495 pour l'ylure 8).

Le Tableau 11 ci-dessous montre une comparaison entre les moments dipolaires

calculés (debye) pour les ylure 3, 4 et 5.

	DMOL	AM1	PM3
ylure 6	4.676	3.722	3.190
ylure 7	3.115	3.531	2.944
ylure 8	9.827	9.056	8.149

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le montrer pour les cycloimmonium ylures disubstitués le moment dipolaire est mieux reproduit avec la méthode AM1 qu'avec PM3. Cependant, ni les charges calculées selon AM1 ni selon PM3 ne permettent d'expliquer les résultats expérimentaux. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé dans le premier et deuxième paragraphe de ce chapitre l'infériorité de toute méthode semi-empirique par rapport à l'*ab initio* repose essentiellement sur la reproduction d'une bonne qualité de charges et donc aussi du moment dipolaire. Toutefois, la reproduction la plus proche des charges et du moment dipolaire calculés par *ab initio* est à mettre à l'actif de la méthode semi-empirique AM1.

Une étude *ab initio* sur la réactivité des cycloimmonium monosubstitués est discutée en détail (Y. Karzazi *et al*, d) en terme de: Charges atomiques totales, de coefficients des orbitales atomiques $2p_z$ dans les orbitales moléculaires de frontières HOMO-LUMO et enfin en terme d'énergies des orbitales moléculaires de frontières. Nous nous contenterons ici de mentionner les principales conclusions de ce travail afin de les comparer aux résultats des calculs de charges, pour les ylures 6, 7 et 8, selon le modèle de Mulliken dans le présent chapitre.

Nous estimons avoir une grande réactivité là où les coefficients des orbitales atomiques de frontières correspondant aux atomes impliqués dans le dipôle-1,3 sont les

plus grands. En effet, dans le cas de l'ylure 6 les plus grands coefficients des orbitales de frontières sont ceux correspondant aux atomes : C15 (0.577, -0.158), C18 (-0.291, -0.373), C21 (-0.285, -0.301) et O13 (-0.402, 0.344) pour les orbitales HOMO et LUMO respectivement. Dans le cas de l'ylure 7 les plus grandes valeurs sont celles correspondant aux atomes : C9 (-0.615, -0.309), C12 (0.315, -0.370), C15 (0.309, -0.283) et O7 (0.307, 0.288) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Dans le cas de l'ylure 8 les plus grandes valeurs sont celles correspondant aux atomes : C14 (0.574, -0.064), C17 (-0.280, 0.207), C20 (-0.275, 0.191) et O12 (-0.434, -0.232) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'expérience où les atomes impliqués dans les réactions dipolaires 3+2 sont les mêmes que ceux prévus par la théorie des orbitales moléculaires de frontières à savoir: L'atome de carbone ylurique (C15 pour l'ylure 6, C9 pour l'ylure 7 et C14 pour l'ylure 8) et l'atome de carbone en α de l'atome d'azote ylurique (C18 pour l'ylure 6, C12 pour l'ylure 7 et C17 pour l'ylure 8).

Expérimentalement, l'atome d'azote ylurique ne participe jamais à des réactions de cycloadditions 3+2 dipolaires. En effet, les coefficients des orbitales atomiques de frontières de l'atome d'azote ylurique sont les suivants:

Dans le cas de l'ylure 6: N20 (-0.021, 0.528), dans le cas de l'ylure 7: N14 (0.020, 0.606), dans le cas de l'ylure 8: N19 (-0.033, -0.215) pour les orbitales HOMO et LUMO, respectivement.

Les coefficients des orbitales atomiques de l'atome d'azote ylurique correspondant à l'orbitale HOMO sont donc très faibles, ce qui explique le fait que l'atome d'azote ylurique ne participe jamais à des réactions de cycloadditions 3+2 dipolaires.

Ainsi, les ylures 6, 7 et 8, comme systèmes yluriques plans sont des réactifs idéaux pouvant participer dans des réactions de cycloadditions 3+2 dipolaires par rapprochement des deux plans parallèles correspondants au système ylurique et au dipolarophile. Le dipole-1,3 étant constitué par l'atome de carbone ylurique et par l'atome de carbone en α de

l'atome d'azote ylurique.

Il est très important de noter que le pouvoir nucléophile de l'atome de carbone ylurique est plus prononcé dans le cas des cycloimmonium ylures monosubstitués que dans le cas des cycloimmonium ylures disubstitués. En effet, d'une part, nous trouvons que l'atome de carbone ylurique est chargé négativement: -0.147, -0.223, -0.144, pour les ylures **6**, **7** et **8**, respectivement. Dans le cas des ylures **1** et **2** les charges de l'atome de carbone ylurique sont: 0.063 et 0.057, respectivement.

D'autre part, les coefficients des orbitales de frontières (HOMO et LUMO, respectivement) correspondant à l'atome de carbone ylurique sont: C15 (0.577, -0.158) pour l'ylure **6**, C9 (-0.615, -0.309) pour l'ylure **7**, C14 (0.574, -0.064) pour l'ylure **8**. Dans le cas des ylures **1** et **2** les coefficients des orbitales de frontières (HOMO et LUMO, respectivement) correspondant à l'atome de carbone ylurique sont: C7 (-0.519, -0.255) et C7 (-0.578, -0.247), respectivement.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de l'expérience, voir les réactions dépendant des substituants (G. Surpateanu, (8) et (9) 1983, 1984).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- I. Absar, J. R. v. Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2382.
- N. A. Bailey, G. G. Newton, *Crist. Struct. Commun.* 9 (1980) 49.
- F. Bernardi, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5633.
- J. R. Bews, C. Glidewell, *J. Mol. Struct.*, 104 (1983) 105.
- R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1285.
- D. B. Boyd, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1064.
- C. Bugg, R. Desiderato, R. L. Sass, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3157.
- J. P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, N. Lethan, G. Surpateanu, *Tetrahedron.*, 34 (1976) 461.
- P. A. Chopard, R. J. G. Searle, F. H. Devit, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1015.
- J. W. Cornforth, R. Gigg, M. S. Tuti, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 2479.
- C. C. Costain, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 777.
- C. C. Costain, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 864.
- A. Couture, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, G. Surpateanu, *Hétérocycles.*, 31 (12) (1990) 2111.

- D. J. Cram : Fundamentals of Carbanion Chemistry, vol. 4, Academic Press, New York, (1965).
- B. Delley, J. Chem. Phys., 92 (1990) 508.
- DMol User Guide, version 2.3.6. San Diego : Biosym Technologies, (1994)
- L. Devos Thèse de l'Université de Lille1, France (1982).
- M. J. S. Dewar, J. Mol. Struct., 100 (1983) 41.
- M. J. S. Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. 38. Ground States of Molecules. The MNDO Method. Approximations and Parameters., J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 4899.
- M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3902.
- N. N. Gerasimchuk, A. N. Chernega, A. A. Kapshuk. Zh. Neorg. khim., 233, (38) (1993) 1530.
- M. Harel, Thèse de l'Université de Rehovot, Israel (1974).
- A. Hochrainer, F. Wesseley, Monatshefte Chemie., 97 (1966) 1.
- A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos, Acta Cryst., B 28 (1972) 14.
- R. Hoffman, J. Chem. Phys., 391 (1963) 397.
- R. Hoffmann, E. L. Belfoure, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 2183.
- R. Hoffmann, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3929.
- K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke R. W. Storzier, J. K. George, J. Am. Chem. Soc., 93 (1973) 7287.
- Hyperchem User Manuel, Release 4. 5. Ontario : Hypercube. Inc., (1995)

- A. W. Johnson. Ylide chemistry. Academic press, New York., (1966).
- A. W. Johnson, R. J. Amel, Tetrahedron Letters., (1966) 819.
- H. König, J. Metzger, Chem. Ber., 98 (1965) 3733.
- R. M. Kosover, B. G. Ramsey, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 856.
- a. Y. Karzazi, G. Surpateanu, C. N. Lungu, G. Vergoten, accepté dans J. Mol. Struc.
- b. Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, accepté dans J. Mol. Struc.
- d. Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, soumis à J. Mol. Struc.
- V. Kral, Z. Arnold, V. Jehlicka, O. Exner, Chem. Commun., 45 (1980) 1236.
- R. G. Little, D. Paulter, P Coppens, Acta Cryst., B 27 (1971) 1493.
- R. R. Lucchese, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc., 99 (1) (1977) 13.
- W. J. Middleton *et al* ., J. Org. Chem., 30 (1965) 2034.
- H. Nozaki, Z. Morita, K. Kondo, Tetrahedron Letters., 2913 (1966).
- H. Nozaki, M. Takaku, K. Kondo, Tetrahedron., 22 (1966) 2145.
- H. Nozaki, D. Tunemoto, S. Matubara, K. Kondo, Tetrahedron., 23 (1967) 545.
- M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, V. Barboiu, Tetrahedron., 37 (16) (1981) 2805.
- M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, V. Barboiu, Tetrahedron., 37 (16) (1981) 2813.
- M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, M. Constantinescu, Tetrahedron., 39 (14) (1983) 2417.
- M. Petrovanu, G. Surpateanu, I. Zugravescu, Mem. Acad. Roum., (1984) 89.

- J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc. Graw-Hill, New York (1970). QCPE 141.
- J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. Intermediate Neglect of Differential Overlapp.* *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2026.
- J. A. Pople, G. A. Segal, *CNDO/2*, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3289.
- C. C. J. Roothan, *New developments in molecular orbital theory*, *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69-89.
- J. C. Slater, *Statistical exchange-correlation, in the self-consistent field*, *Adv. Quantum Chem.*, 6 (1972) 1-92.
- J. J. P. Stewart, *Optimization of parameters for Semi-empirical Methods. I. Method.* *J. Comput. Chem.*, 10 (1989) 209.
- J. J. P. Stewart, *Optimization of parameters for Semi-empirical Methods. II. Applications.* *J. Comput. Chem.*, 10 (1989) 221.
- T. Sundaresan, S. C. Wallwork, *Acta Cryst.*, B 28 (1972) 3065.
- G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 29 (11) (1984) 877.
- G. Surpateanu, J. P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Report.*, 23 (1977) 1. *Tetrahedron.*, 22 (1977) 2647.
- G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 28 (9) (1983) 933.
- G. Surpateanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, *Rev. Roum. Chim.*, 28 (8) (1983) 831.
- G. Surpateanu, M. Constantinescu, I. Zugravescu, A. Lablache-Combier, J. P. Catteau,

Bul. Inst. Politeh. Iasi., 31 (1-4) (1985) 77.

G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, *Hétérocycles.*, 22 (1984) 2079.

G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, M. Constantinescu, J. Marko, *Tetrahedron Letters.*, 25 (50) (1984) 5751.

G. Surpateanu, A. Lablache-Combier, P. Grandclaoudon, B. Mouchel, *Heterocycles.*, 26 (4) (1987) 863.

Sybyl version 6.02. (1995), Tripos Associates, 1699 South Hanley Road, Suite 303, St. Louis, Missouri 63144.

K. Tatsumi, Y. Yoshioka, A. Yamaguchi, T. Fueno, *Tetrahedron.*, 32 (1976) 1705.

A. Tachibana, M. Koizumi, I. Okazaki, H. Teramae, T. Yamabe, *Theor. Chim. Acta.*, 71 (1987) 7.

C. A. G. O. Varma, E. J. J. Groenen, *Recl. Trav. Chim.*, 91 (2) (1972) 296-316.

F. Volatron, O. J. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6117.

H. Wittmann, E. Ziegler, K. Peters, E. M. Peters, H. G. Von Schnering, *Monatsh. Chem.*, 114 (1983) 1097.

I. Zugravescu, M. Petrovanu , *N-Ylide chemistry*. Mc Graw Hill., New York, (1976).

I. Zugravescu, M. Petrovanu, *Chimia N-ilideor*. Editura Academici, Bucuresti, (1974).

I. Zugravescu, E. Rucinski, G. Surpateanu, *Rev. Roum. Chim.*, 7 (1970) 1099.

I. Zugravescu, E. Rucinski, G. Surpateanu, *An. St. Univ. Iasi*, 16 (1970) 41.

I. Zugravescu, E. R. Rucinski, G. Surpateanu, *An. St. Univ. Iasi*, 14 (1970) 41.

CHAPITRE 4

CHAMP DE FORCES MOLÉCULAIRE DES
CYCLOIMMONIUM YLURES

I. INTRODUCTION

Les constantes de forces dérivées du calcul *ab initio* de l'amidocyano-pyridinium méthylure ont été utilisées dans le but d'établir un champ de forces empirique pour les cycloimmonium ylures, où la transférabilité des constantes de forces dérivées a été testée. Pour ce faire, nous proposons de nouveaux centres types pour l'atome de carbone ylurique et pour l'atome d'azote ylurique. Les structures prédites pour le dicyano-pyridinium méthylure, l'amidocyano-pyridinium méthylure et le cation pyridinium par notre champ de forces *ab initio* sont en bon accord avec ceux de diffraction des rayons X. Une paramétrisation générale harmonique pour les cycloimmonium ylures compatible avec les modèles de mécanique moléculaire sera ici proposée. Ce chapitre souligne l'importance du champ de forces *ab initio* et sa capacité à prédire les structures des cycloimmonium ylures. Cette étude inclut aussi une analyse conformationnelle.

La structure cristalline du dicyano-pyridinium méthylure, ylure **1**, correspond à une conformation plane (C. Bugg *et al*, 1964), où l'atome de carbone ylurique est trigonalement hybridé. Dans cette structure les deux groupes nitriles sont inclinés de 3° par rapport au cycle pyridinium. La forme cristalline de l'amidocyano-pyridinium méthylure, ylure **2**, adopte presque une configuration trigonale au niveau de l'atome de carbone ylurique (Y. Karzazi *et al*, a). L'angle entre le plan du pyridinium et le plan formé par les atomes (C8-C10-N1) est de 15°.

A notre connaissance, aucune tentative n'a été faite pour calculer un champ de forces *ab initio* pour l'ylure **2**, nous avons été les premiers à avoir déterminé sa structure par diffraction des rayons X, et de surcroît à utiliser une paramétrisation générale harmonique pour les cycloimmonium ylures en accord avec les modèles de mécanique moléculaire. Nous essayerons dans un premier temps de prédire les structures des cycloimmonium ylures plans au niveau du carbanion, à savoir la structure des ylures **1** et **2** (qui sont les seules structures actuelles où le pyridinium et le carbanion sont coplanaires), puis celle du cation pyridinium HPY^+ (K. B. Dillon *et al*, 1985).

Ainsi, nous proposons une procédure originale tenant en compte l'exécution de notre champ de forces *ab initio* déterminé pour l'ylure 2 dans une fonction d'énergie potentielle harmonique. Nous vérifierons notre approche pour le cation pyridinium (HPY⁺) et pour les deux cycloimmonium ylures 1 et 2. Un bon accord entre le calcul de champ de forces et les données de la diffraction des rayons X a été observé.

Dans les Figures 1, 2 et 3 nous présentons les structures des ylures 1 et 2 et du cation HPY⁺, respectivement.

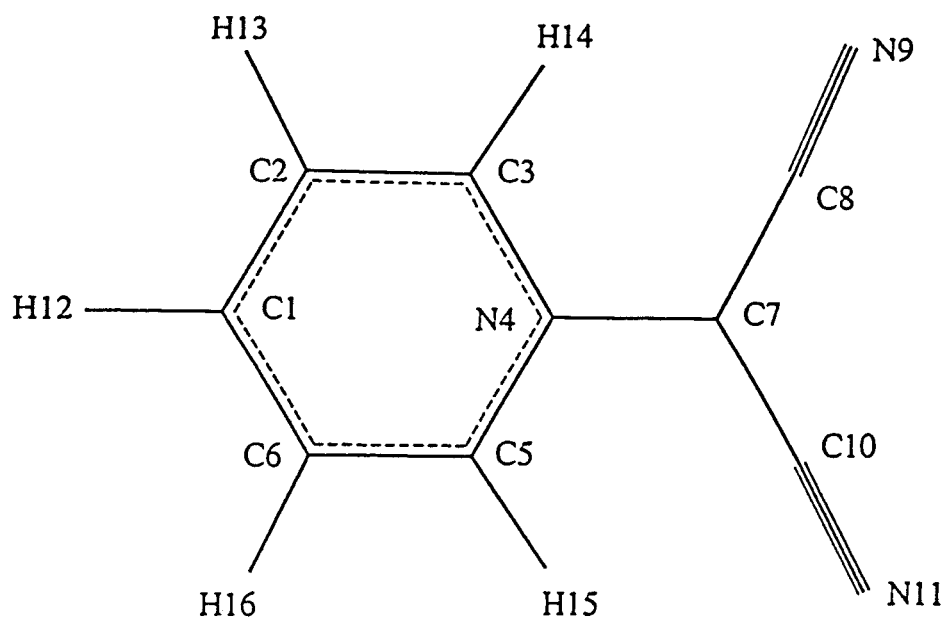


Figure 1: Dicyano-pyridinium méthylure (ylure 1)

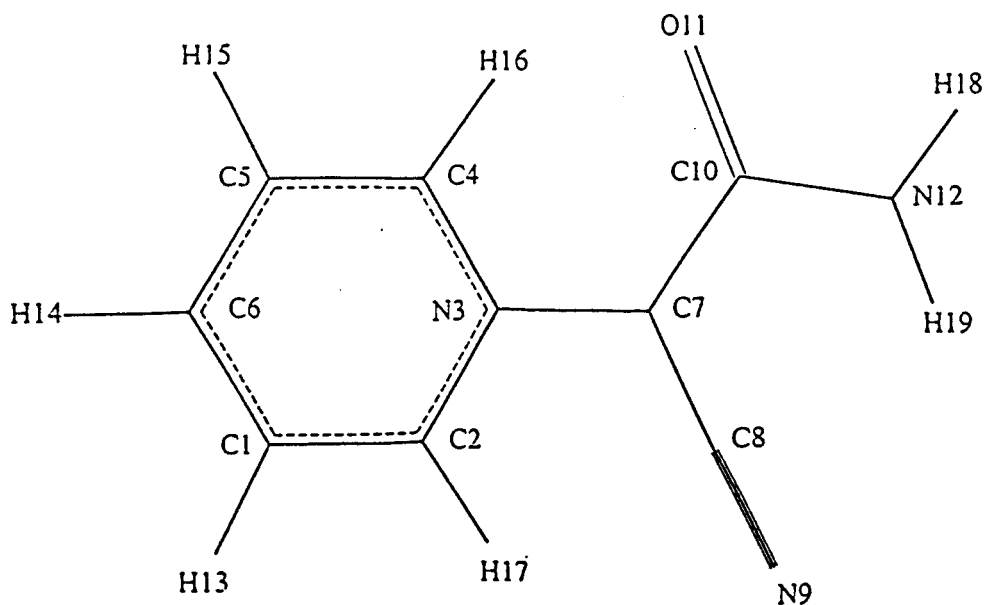


Figure 2: Amidocyano-pyridinium méthylure (ylure 2)

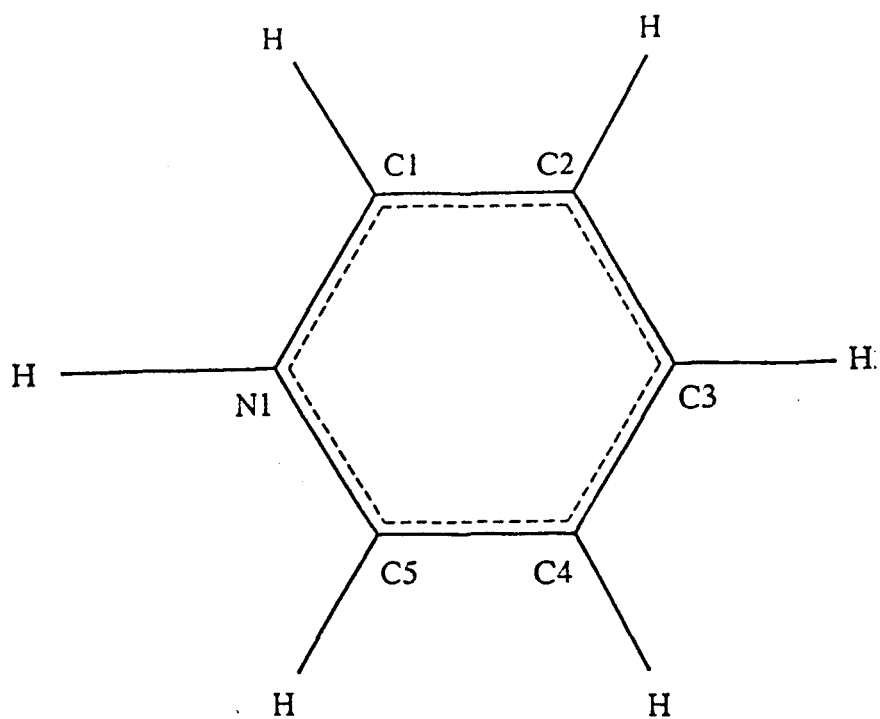


Figure 3: Cation pyridinium (HPY^+)

II. MÉTHODOLOGIE DE LA PARAMÉTRISATION DU CHAMP DE FORCES

Nous avons utilisé le programme REDONG (A. Allouch *et al*, 1993) dans le but de faire une analyse vibrationnelle à partir des coordonnées internes issues du calcul *ab initio* (par le programme DMol) des fréquences vibrationnelles. Ainsi, notre matrice des constantes de forces est transformée en champ de forces de valence généralisé. Dans le but de valider cette paramétrisation, l'approche consistant en l'exécution de ce champ de forces dans une fonction d'énergie potentielle a été choisie. En utilisant la méthode de mécanique moléculaire, la détermination de la géométrie de l'ylure 2 qui est similaire à celle des rayons X (Figure 1) a servi à tester nos paramètres. Par conséquent, la méthode a été étendue pour valider la transférabilité de notre champ de forces et donc à pouvoir prédire les structures de

l'ylure 1 et du cation HPY⁺. Ainsi une paramétrisation générale pour la classe des cycloimmonium ylures en accord avec le champ de forces de mécanique moléculaire TRIPOS (M. Clark *et al*, 1989) a été développée.

Dans cette étude, nous proposons de nouveaux centres types pour l'atome de carbone ylurique et pour l'atome d'azote ylurique. A notre connaissance, aucune tentative n'a été faite dans cette direction pour de tels composés organiques.

II. 1. Champ de forces harmonique de mécanique moléculaire

La fonction énergie potentielle utilisée dans cette étude est donnée par l'équation 1. Elle correspond à la méthode empirique TRIPOS, disponible sur le logiciel SYBYL (Sybyl version 6.02, Tripos Associates). Les termes individuels d'énergies sont donnés par les équations (2), (3) et (4).

$$E = \sum E_{str} + \sum E_{bend} + \sum E_{tors} + \sum E_{dhp} + \sum E_{vdw} + \sum E_{elec} \quad (1)$$

Le terme d'énergie des distances de liaison est:

$$V_b = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} K_b (b - b_0)^2 \quad (2)$$

Le terme d'énergie des angles de liaisons est:

$$V_\theta = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

Le terme d'énergie des angles de torsions est:

$$V_{\phi} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} V_i^{\omega} (1 + s_i \cos(n_i \cdot \omega_i)) \quad (4)$$

Le terme d'énergie des déformations hors du plan est:

$$V_{\chi} = \sum_{i=1}^N K_{\chi} d_i^2 \quad (5)$$

Les distances de liaisons, Les angles de liaisons, et les angles de torsions sont notés par b_i , θ_i et ω_i , respectivement. L'indice "0" indique les valeurs d'équilibres ou de références, et K_b , K_{θ} et K_{χ} sont les constantes de forces correspondantes, d_i est la distance entre l'atome considéré et le plan formé par ces substituants. Les paramètres de Van der Waals ont été dérivés du champ de forces TRIPOS. Dans le terme d'énergie des angles de torsion, $(1/2)V_i^{\omega}$ est la barrière de rotation en Kcal/mole. $s_i = 1$ (quand les éléments sont en position trans) par contre $s_i = -1$ (quand ils sont éclipsés). n_i est la périodicité, et ω_i est l'angle de torsion considéré.

II. 2. Modélisation moléculaire

Les calculs de modélisation moléculaire et de minimisation d'énergie ont été conduits sur la station de travail Silicon Graphics (4D/340 VGX) avec le logiciel de modélisation moléculaire SYBYL (Tripos associates).

Tous les composés ont été optimisés en utilisant le minimiseur MAXIMIN2 du logiciel Sybyl (critère de convergence: Seuil du changement d'énergie < 0.001 kcal/mol, gradient = 0.05 kcal/molÅ).

La technique employée lors de la minimisation de l'énergie a été: (i) *steepest descent* (méthode de la plus grande pente) pour la minimisation et la relaxation de la géométrie initiale (maximum 1000 itérations), (ii) la technique du gradient conjugué pour affiner la minimisation finale (maximum 500 itérations), (iii) et finalement, la méthode BFGS a été utilisée pour atteindre le minimum d'énergie (maximum 100 itérations). Dans la pratique, une structure correctement minimisée par *steepest descent* ne demande pas plus d'une dizaine d'itérations pour converger au minimum d'énergie par les méthodes de gradients conjugués et de BFGS.

II. 3. Analyses Conformationnelles

La procédure du SYSTEMATIC SEARCH disponible dans le logiciel SYBYL permet de faire une analyse conformationnelle. Dans cette procédure, toutes les liaisons rotatoires ont été identifiées. Un incrément de rotation de l'ordre de 3° a été utilisé dans le but d'obtenir des conformères de plus basse énergie. La distance de coupure ou *cutoff* (les atomes séparés par au moins cette distance ne seront pas inclus dans le calcul des interactions non liées) utilisée lors de cette étude conformationnelle est de 8 Å. La constante diélectrique utilisée est celle du vide: 1. Les facteurs d'échelles utilisés lors de la pondération des rayons de Van der Waals dans cette analyse conformationnelle sont: "*Général*" (0.95), ce facteur est appliqué à toutes les interactions de Van der Waals qui ne sont pas de type 1-4. Pour les interactions de Van der Waals 1-4 le facteur appliqué est (0.87). Le "*Hbonding*" ou liaison hydrogène (0.65) est un facteur additionnel appliqué dans le cas des interactions hydrogène. Nous notons que l'analyse conformationnelle a été conduite sans le terme électrostatique. Les conformations retenues ont donc été sélectionnées sur la base du terme énergétique (énergie totale).

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La correspondance entre les types d'atomes et les noms des atomes utilisés dans cette partie sont regroupés pour l'ensemble des systèmes que nous allons étudier dans le tableau 1.

Tableau 1: Correspondance entre types d'atomes et noms des atomes.

Atomes Types	Nom des atomes pour l'ylure 1	Nom des atomes pour l'ylure 2	Nom des atomes pour HPY ⁺
C2	C10	C10	-
O2	-	O11	-
Nam	-	N12	-
Ham	-	H18, H19	-
C1	C8, C10	C8	-
N1	N9, N11	N9	-
C2y	C7	C7	-
Car	C1, C2, C3, C5, C6	C1, C2, C4, C5, C6	C1, C2, C3, C4, C5
Har	H12, H13, H14, H15, H16	H13, H14, H15, H16, H17	-
Nary	N4	N3	N1

Les constantes de forces des liaisons de valence, des déformations dans le plan, des angles de torsions et des déformations hors du plan sont données dans les tableaux 2, 3, 4 et 5, respectivement. Les valeurs de b_0 et θ_0 sont prises à partir des données de la diffraction des rayons X de l'ylure 2 (Y. Karzazi *et al*, a).

Tableau 2: Constantes de forces des longueurs de liaisons

Atome 1	Atome 2	Type de liaison	b_0 (Å)	$1/2 K_b$ (Kcal/(molÅ))
C2	O2	2	1.240	1498.23
C2	Nam	am	1.349	917.39
C2	C2y	1	1.434	808.215
Nam	Ham	1	1.030	950.81
C1	N1	3	1.138	2310.83
C1	C2y	1	1.401	948.945
C2y	Nary	1	1.422	957.28
Nary	Car	ar	1.355	836.895
Car	Car	ar	1.372	900.37
Car	Har	1	1.097	742.06

Tableau 3: Constantes de forces des angles de liaisons.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	θ_0 (deg)	$1/2 K_\theta$ (Kcal.mol ⁻¹ .deg ⁻²)
C2	Nam	Ham	116.40	0.0505
C2	C2y	C1	119.23	0.136
C2	C2y	Nary	122.41	0.234
O2	C2	Nam	120.53	0.1375
O2	C2	C2y	124.67	0.150
Nam	C2	C2y	115.92	0.1455
Ham	Nam	Ham	116.56	0.046
C1	C2y	Nary	117.20	0.148
N1	C1	C2y	178.21	0.048
C2y	Nary	Car	120.81	0.153

Car	Car	Har	121.31	0.051
Nary	Car	Car	121.32	0.0585
Car	Car	Car	119.61	0.053
Har	Car	Nary	113.98	0.0625
Car	Nary	Car	118.37	0.0645

Tableau 4: Constantes de forces des angles de torsions.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Type de liaison	$1/2 V_1^{\omega}$ (Kcal/mol)
*	C2	Nam	*	am	27.786
*	C2	C2y	*	1	15.681
*	C1	C2y	*	1	0.142
*	C2y	Nary	*	1	21.743
*	Car	Car	*	ar	21.991
*	Car	Nary	*	ar	21.285

Tableau 5: Constantes de forces des déformations hors du plan.

Atome	χ_0
C2	14.06
O2	31.07
Nam	31.07
Ham	7.55
C1	9.91
C2y	30.16
Car	17.56
Har	15.90
Nary	13.34

Afin de différencier nos nouveaux types d'atomes de ceux utilisés dans le champ de forces Tripos, nous avons ajouté le suffixe (y) aux nouveaux types de centres suivants: Le premier étant l'atome de carbone ylurique (C2y), le second est l'atome d'azote aromatique ylurique (Nary). Ainsi, l'atome de carbone ylurique est considéré comme étant de type (C2) selon la nomenclature de Tripos avec une charge négative formelle de -1. En effet, l'atome de carbone ylurique a été trouvé selon les données de la diffraction des rayons X (Y. Karzazi *et al*, a) dans une configuration trigonale. L'atome d'azote aromatique ylurique est quant à lui considéré comme étant de type (Nar) selon la nomenclature de Tripos avec une charge positive formelle de +1. En effet, l'atome d'azote aromatique ylurique est hybridé sp^2 (Y. Karzazi *et al*, a). Nous notons que les valeurs de chaque distance et de chaque angle ont été prises, quand cela était possible, comme étant une moyenne des valeurs correspondantes disponibles à partir des données de la diffraction des rayons X. Les valeurs de distances et d'angles correspondant aux atomes d'hydrogène ont été prises à partir de notre calcul *ab initio* pour l'ylure 2 (Y. Karzazi *et al* a et b).

Les géométries expérimentales et théoriques de l'ylure 2 sont comparées dans les tableaux 6, 7 et 8.

Tableau 6: Comparaison des distances de liaisons (Å) observés et calculés pour l'ylure 2

Atome 1	Atome 2	Distance			
		Exp.	<i>ab initio</i>	Ce travail ^a	Ce travail ^b
C2	C1	1.364	1.370	1.375	1.374
C2	N3	1.355	1.369	1.362	1.364
C1	C6	1.375	1.390	1.371	1.370
C6	C5	1.376	1.388	1.372	1.370
C5	C4	1.373	1.375	1.377	1.375
C4	N3	1.356	1.368	1.364	1.366
C8	C7	1.401	1.391	1.403	1.403
C8	N9	1.138	1.178	1.138	1.138
C10	C7	1.434	1.444	1.447	1.450
C10	N12	1.349	1.369	1.349	1.357
C10	O11	1.240	1.248	1.237	1.239
C7	N3	1.422	1.390	1.440	1.443
Déviation standard ^c			0.076	0.007	0.008

Tableau 7: Comparaison des angles de liaisons (degré) observés et calculés pour l'ylure 2

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle			
			Exp.	<i>ab initio</i>	Ce travail ^a	Ce travail ^b
C1	C2	N3	121.21	121.63	122.10	122.18
C2	C1	C6	120.91	120.61	119.54	119.60
C1	C6	C5	117.75	117.20	119.22	119.21
C6	C5	C4	120.17	121.36	119.81	119.92
C5	C4	N3	121.44	120.72	121.69	121.69
C7	C8	N9	178.21	178.55	179.98	179.89
C7	C10	N12	115.92	114.92	121.23	119.72
C7	C10	O11	123.50	124.67	129.50	128.32
N12	C10	O11	120.53	120.39	109.27	111.96
C8	C7	C10	119.23	119.83	118.77	118.73
C8	C7	N3	117.20	116.73	117.30	117.15
C10	C7	N3	122.41	123.36	123.93	124.11
C2	N3	C4	118.37	118.47	117.63	117.41
C2	N3	C7	120.27	119.68	120.42	120.40
C4	N3	C7	121.35	121.85	121.94	122.19
Déviation standard ^c				0.685	3.666	2.858

a: Les charges *ab initio* sont utilisées.

b: Les charges *ab initio* ne sont pas utilisées.

c: Déviation standard par rapport aux données de la diffraction des rayons X.

Tableau 8: Comparaison des angles de torsions (degrés) observés et calculés pour l'ylure 2

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4	Angle				
				Exp.	<i>ab initio</i>	Ce travail ^a	Ce travail ^b	Rech. ^c
N12	C10	C7	N3	-173.24	178.71	180.00	-179.99	-158.99
N12	C10	C7	C8	18.31	-4.60	0.00	-0.02	21.00
O11	C10	C7	N3	9.41	0.36	0.00	0.02	21.00
O11	C10	C7	C8	-159.04	177.05	180.00	179.99	-159.00
N3	C7	C8	N9	-154.04	126.60	179.53	180.00	-178.90
C10	C7	C8	N9	15.03	-50.30	-0.47	0.00	1.11
C10	C7	N3	C4	21.74	-0.61	180.00	-179.99	18.00
C10	C7	N3	C2	-159.77	-179.67	0.00	0.02	-161.98
C8	C7	N3	C4	-169.59	176.17	0.00	-0.02	-162.00
C8	C7	N3	C2	8.90	-2.88	180.00	179.99	18.01

a: Les charges *ab initio* sont utilisées.

b: Les charges *ab initio* ne sont pas utilisées.

c: Recherche conformationnelle.

La structure de l'ylure 2 obtenue par relaxation de mécanique moléculaire est en bon accord avec la géométrie expérimentale et est dans un meilleur accord avec la géométrie *ab initio*. Les déviations standards dans le cas de l'ylure 2 sont de 0.007 Å et 0.008 Å pour les longueurs de liaisons avec et sans l'utilisation des charges du calcul *ab initio*, respectivement. Les déviations standards entre les angles de liaisons observés et calculés dans le cas de l'ylure 2, sont meilleures dans le cas où les charges *ab initio* ne sont pas utilisées (2.858°). Cependant l'utilisation des charges de type Mulliken calculées par la technique *ab initio* donne une déviation standard de 3.666°. Cette déviation peut être

expliquée par les facteurs suivants: Le premier étant que la distance entre les atomes non liés O1-H5 trouvée par calcul *ab initio* et qui est de l'ordre de 1.827Å, ce qui suggère une grande interaction entre ces deux atomes. Ainsi les valeurs des angles X-C10-X, où X est un atome quelconque, seront différentes de l'expérience par *ab initio*. Le deuxième facteur est que nos constantes de forces correspondent à une conformation où l'ylure 2 adopte une géométrie plane. Cependant, la structure expérimentale de l'ylure 2 montre que l'angle entre le plan formé par les atomes O11C10N12 et le plan du pyridinium est de 25° (0° par *ab initio*).

L'examen des tableaux 9 et 10 montre que la géométrie de l'ylure 1 obtenue par relaxation de mécanique moléculaire est en bon accord avec la géométrie expérimentale et avec la géométrie calculée par *ab initio*.

Tableau 9: Comparaison des distances de liaisons (Å) observées et calculées pour l'ylure 1

Atome 1	Atome 2	Distance			
		Exp.	<i>ab initio</i>	Ce travail ^a	Ce travail ^b
C10	N11	1.13	1.18	1.14	1.14
C10	C7	1.41	1.39	1.40	1.40
C7	N4	1.42	1.39	1.43	1.43
C7	C8	1.41	1.39	1.40	1.40
C5	C6	1.39	1.37	1.38	1.37
C6	C1	1.39	1.39	1.37	1.37
N4	C5	1.37	1.37	1.36	1.36
N4	C3	1.37	1.37	1.36	1.36
C3	C2	1.39	1.37	1.38	1.38
C2	C1	1.39	1.39	1.37	1.37
C8	N9	1.13	1.18	1.14	1.14
Déviation standard ^c			0.026	0.011	0.011

Tableau 10: Comparaison des angles de liaisons (degré) observés et calculés pour l'ylure 1

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle			
			Exp.	<i>ab initio</i>	Ce travail ^a	Ce travail ^b
C7	C10	N11	180.00	177.22	179.42	179.97
C8	C7	C8	120.10	118.31	118.20	118.33
C8	C7	C10	119.22	123.16	123.60	123.35
N4	C7	C10	120.10	118.52	118.20	118.32
C1	C6	C5	120.29	120.65	119.59	119.66
C8	C5	C6	119.27	121.06	121.61	121.58
C3	N4	C5	120.16	118.94	118.26	118.18
C3	N4	C7	119.21	120.60	120.87	120.91
C5	N4	C7	119.21	120.46	120.87	120.91
C2	C3	N4	119.27	121.01	121.61	121.58
C1	C2	C3	120.29	120.68	119.59	119.67
C2	C1	C6	118.56	117.66	119.34	119.33
N9	C8	C3	180.00	176.39	179.42	179.98
Déviation standard ^c				1.874	1.899	1.803

a: Les charges *ab initio* sont utilisées.

b: Les charges *ab initio* ne sont pas utilisées.

c: Déviation standard par rapport aux données de la diffraction des rayons X.

La déviation standard dans le cas de l'ylure 1 (charges *ab initio* non utilisées) est de 0.011 Å et 1.803° pour les longueurs et les angles de liaisons, respectivement. Donc l'emploi ou non des charges calculées par la méthode *ab initio* conduit aux mêmes résultats, et ce pour les ylures 1 et 2. En effet, nous notons que la RMS (déviation quadratique moyenne) des géométries calculées par Tripos par rapport aux géométries de diffraction des

rayons X est de 0,206 Å et 0,205 Å (avec charges et sans charges, respectivement pour l'ylure 2). Pour l'ylure 1, les valeurs de la déviation quadratique moyenne (RMS) sont de 0,056 Å et 0,051 Å (avec charges et sans charges respectivement). La RMS trouvée pour l'ylure 2 est plus grande que celle de l'ylure 1. Ceci s'explique par le fait que nos constantes de forces ont été dérivées à partir du calcul *ab initio* qui trouve une géométrie plane pour l'ylure 2. En effet, l'angle entre le cycle du pyridinium et le plan (C8-C10-N1) dans le cas de l'ylure 2 est de 4.7° et 15° par calcul *ab initio* et par diffraction des rayons X, respectivement. Ceci est argumenté d'autant plus si l'on sait que la RMS entre la structure calculée par notre champ de forces pour l'ylure 2 et la structure calculée par *ab initio* est de (0.071 Å et 0.066 Å) avec charges et sans charges, respectivement. Dans le cas de l'ylure 1 la RMS entre la structure calculée par notre champ de forces et la structure calculée par *ab initio* est de (0.052 Å et 0.056 Å) avec charges et sans charges, respectivement. Si l'on tient compte aussi du fait que la géométrie calculée par *ab initio* est dans une RMS de 0.088 Å (ylure 1) et 0.199 Å (ylure 2) par rapport à la géométrie expérimentale, nous pouvons conclure que l'ylure 2 subit beaucoup plus de contraintes dans le cristal que l'ylure 1.

Dans la littérature, il n'existe qu'une seule structure (ylure 1) cristallographique de cycloimmonium ylures, où le pyridinium et le carbanion sont coplanaires. La résolution structurale de l'ylure 2 (Y. Karzazi *et al*, a) a donc été très importante lors de l'établissement d'un champ de forces pour cette classe de systèmes organiques. L'extension de notre champ de forces pour d'autres cycloimmonium ylures plans n'est donc possible que pour les ylures 1 et 2. Cependant, nous avons vérifié notre approche pour le cation de pyridinium; où un bon accord avec les résultats expérimentaux a été trouvé. En effet, les tableaux 11 et 12 montrent que les déviations standards pour les longueurs et les angles de liaisons sont de l'ordre de 0.010 Å et 0.780°, respectivement. La RMS par rapport à la géométrie expérimentale est de 0.030 Å. L'ensemble de ces résultats confirme la bonne adaptabilité et la capacité de nos paramètres à reproduire les structures géométriques impliquant un ou plusieurs groupes contenus dans la structure de l'ylure 2.

Tableau 11: Comparaison des distances de liaisons en (Å) observées et calculées pour le cation de pyridinium

Atome 1	Atome 2	Distance	
		Exp.	Ce travail
C5	C4	1.395	1.375
C4	C3	1.396	1.373
N1	C5	1.396	1.353
N1	C1	1.395	1.353
C1	C2	1.395	1.375
C2	C3	1.395	1.373
Déviation standard ^a			0.010

a: Déviation standard par rapport aux données expérimentales.

Tableau 12: Comparaison des angles de liaisons (en degré) observés et calculés pour le cation de pyridinium

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle	
			Exp.	Ce travail
C5	N1	C1	120.01	119.32
C2	C1	N1	120.01	121.09
C3	C2	C1	120.01	119.53
C4	C3	C2	119.99	119.44
C5	C4	C3	120.00	119.53
C4	C5	N1	119.97	121.09
Déviation standard ^a			0.780	

a: Déviation standard par rapport aux données expérimentales.

Analyse Conformationnelle

La procédure du (Systematic SEARCH) a été conduite pour l'ylure **2** avec les trois liaisons rotatoires suivantes: C2-N12 (RB1), C2-C10 (RB2), C10-N10 (RB3). En effet, la valeur de la barrière de rotation de la liaison C4-C10 n'est pas significative (0.142 kcal/mol) (tableau 4). La forme la plus stable de l'ylure **2**, parmi 4858 conformères a été déterminée par la procédure SEARCH. Le conformère de plus basse énergie a pour énergie 26.375 kcal/mol et est dans une RMS de 0.442 Å par rapport à la structure expérimentale. Le conformère suivant, celui de plus basse énergie (tableau 8), a pour énergie 26.387 kcal/mol et est dans une RMS de 0.123 Å par rapport à la structure expérimentale de l'ylure **2**. Cette valeur est meilleure que celle obtenue par relaxation de mécanique moléculaire: 0.205 Å. Comme la différence d'énergie entre les deux conformères de plus basse énergie est de 0.012 kcal/mol, le conformère juste au dessus du conformère le plus stable, sur l'échelle de l'énergie, sera considéré comme étant le plus stable du moment où il est presque le même que celui obtenu par rayons X (il n'y a que 0.724 kcal/mol de différence d'énergie entre ces deux conformères). Les angles de torsion du conformère de plus basse énergie sont comparés avec la structure de l'ylure **2** trouvée par le minimiseur MAXIMIN2 (tableau 8).

Dans le but de comparer l'énergie de la structure cristallographique de l'ylure **2** avec celle de la structure prédite par MM, nous avons calculé l'énergie (sans optimisation de la géométrie) de la structure expérimentale de l'ylure **2**. La différence d'énergie calculée entre le conformère de plus basse énergie résultant de la procédure SEARCH et le conformère correspondant à la structure expérimentale de l'ylure **2** (voir tableau 13), est $\Delta E = 11.256$ Kcal/mol. Dans le cas de l'ylure **1** $\Delta E = 2.678$ Kcal/mol. Concernant la structure expérimentale de l'ylure **2**, la plus grande contribution dans l'énergie totale est contenue dans sa majeure partie dans l'énergie des angles de torsions (12.093 Kcal/mol) et dans l'énergie des angles de liaisons (3.811 Kcal/mol). La même distribution d'énergie a été retrouvée dans la distribution d'énergie pour le conformère de plus basse énergie dans le cas de l'ylure **1**.

Table 13: Comparaison des termes énergétiques et de l'énergie totale en Kcal/mol, de: ^a Structures des rayons X, ^b Structure optimisée par MAXIMIN 2 (les charges ne sont pas utilisées), ^c Structures optimisées par MAXIMIN 2 (les charges *ab initio* sont utilisées), et ^d Structures obtenues par la procédure du SYSTEMATIC SEARCH.

	Élongation	Déform.	Torsion	Déform.	vdw	vdw	Électrostatique	Électrostatique	Énergie
		dans le		hors du	1-4		1-4		totale
		plan		plan					
<u>Amidocyano-pyridinium méthylure</u>									
Structure des rayons X ^a	0.998	7.169	24.186	0.202	3.252	5.537	-	-	41.346
Conf. de basse énergie ^b	1.230	3.229	0.284	-	3.042	4.962	-	-	12.747
Conf. de basse énergie ^c	0.908	3.599	0.284	-	3.483	4.972	-16.238	1.231	-1.761
Conf. du SEARCH ^c	1.230	10.723	33.004	-	2.805	1.084	-	-	48.846
<u>Dicyano-pyridinium méthylure</u>									
Structure des rayons X ^a	3.195	10.375	1.583	0.042	1.550	0.843	-	-	17.588
Conf. de basse énergie ^b	0.429	0.747	0.568	-	2.286	1.315	-	-	5.344
Conf. de basse énergie ^c	0.422	0.641	0.568	-	2.291	1.495	7.557	1.772	14.746

IV. CONCLUSION

Les constantes de forces dérivées à partir du calcul *ab initio* de l'amidocyano-pyridinium méthylure ont été utilisées dans le but d'établir un champ de forces dérivé de la mécanique quantique *ab initio* pour les cycloimmonium ylures, où la transférabilité des constantes de forces dérivées a été testée. Ainsi, nous avons montré que notre champ de forces d'origine *ab initio* est capable de reproduire ou de prédire avec une bonne précision les structures de la classe des cycloimmonium ylures. Les meilleurs résultats sont ceux où les charges n'ont pas été utilisées. La comparaison entre les structures expérimentales et calculées du (dicyano-pyridinium méthylure, amidocyano-pyridinium méthylure et le cation de pyridinium) a validé notre approche.

Nous avons proposé pour la première fois de nouveaux centres types pour l'atome de carbone ylurique et pour l'atome d'azote ylurique, la liaison ylurique n'a jamais été paramétrée auparavant). La mise en oeuvre de nos paramètres dans une fonction énergie potentielle harmonique, TRIPOS, a été appliquée avec succès. Une paramétrisation générale harmonique pour les cycloimmonium ylures compatible avec les modèles de mécanique moléculaire a donc été proposée. Nous postulons par l'ensemble des résultats ci-dessus que l'ylure **2** subit beaucoup plus de contraintes dans le cristal que l'ylure **1**. Il est évident que l'environnement dans le cristal est différent de celui de la molécule isolée, nos calculs ont montré aussi que les conformères de plus basse énergies sont différents de ceux trouvés dans le cristal par diffraction des rayons X.

Il est intéressant de souligner que le champ de forces développé ci-dessus est recommandé pour les déterminations structurales et non pas pour une analyse vibrationnelle, du moment où dans ce dernier cas les éléments non diagonaux dans la matrice des constantes de forces sont indispensables.

I. INTRODUCTION

L'un des effets les plus restrictifs à l'élaboration d'un bon champ de forces transférable est souvent occasionné par une utilisation irrationnelle des constantes de forces non diagonales. Ceci est particulièrement vraie pour des systèmes ayant des électrons Π délocalisés comme les cycloimmonium ylures. L'utilisation de champ de forces empirique élaboré comme SPASIBA (P. Derreumaux *et al*, 1993) (M. Dauchez *et al*, 1995) développé dans notre laboratoire permet de tenir compte des interactions intramoléculaires et intermoléculaire. Le champ de forces SPASIBA permet de reproduire les fréquences expérimentales avec une déviation standard de 5 à 15 cm^{-1} .

Cependant, pour les systèmes aromatiques, la nature délocalisée des électrons Π sur le cycle ne peut pas être réellement inclus dans de tels champs de forces, et par conséquent, la détermination du jeu de constantes de forces nécessite un travail considérable. Depuis plusieurs années, l'obtention des champs de forces fiables à partir de la chimie quantique s'est révélé de plus en plus perfectionné; par exemple les fréquences harmoniques déduite du calcul Hartree-Fock aboutit généralement à des facteurs d'échelle de 0.89 à 0.9 entre les valeurs expérimentales et théoriques (A. G. Ozkabak, 1991). Avec des calculs, de plus haut niveau, utilisant un jeu de fonctions de bases avec des fonctions de polarisation tels que 6-31 G** conjointement à un traitement de perturbation du second ordre Möller Plesset MP2 on arrive à augmenter les facteurs d'échelle jusqu'à des valeurs dans le domaine 0.94 - 0.96 (J. A. Pople, 1993). Cependant, comme il a été souligné par Pople (J. A. Pople, 1993), l'erreur sur la RMS pour les fréquences est autour des 50 à 60 cm^{-1} pour un ensemble de composés organiques et inorganiques.

Dans ce travail, un champ de forces *ab initio* a été dérivé, pour l'ylure **1**, à partir de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Un échelonnement des constantes de forces exprimées en coordonnées internes, en utilisant les attributions des

vibrations, permet de prédire avec une bonne précision les fréquences de vibrations expérimentales et la distribution de l'énergie potentielle de l'ylure 1.

II. CHAMP DE FORCES DE VALENCE GÉNÉRALISÉ DE L'YLURE 1

II. 1. Méthodes et calculs

L'optimisation de la géométrie et le calcul des fréquences harmoniques, de l'ylure 1 (Figure 1), ont été calculés par la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour ce faire la base choisie est la DNP (base double numérique combinée avec fonction de polarisation). Il est à noter que l'optimisation de la géométrie de départ de l'ylure 1 a été effectuée sans contraindre l'ylure 1 à adopter la symétrie C_{2v} . Sur la station de travail Silicon Graphics 4D/340VGX l'optimisation de géométrie a duré 250 heures (CPU) alors que l'optimisation des fréquences a nécessité quelque 210 heures (CPU) de calculs. Par ailleurs, une attention particulière a été accordée à la détermination des facteurs d'échelles et à une bonne reproduction de la distribution de l'énergie potentielle (PED).

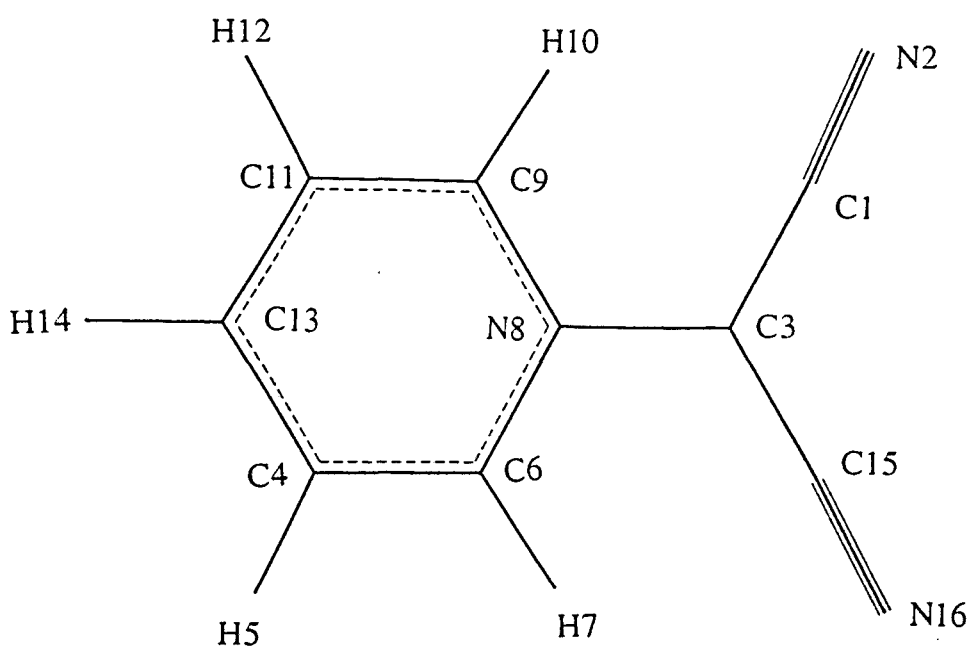
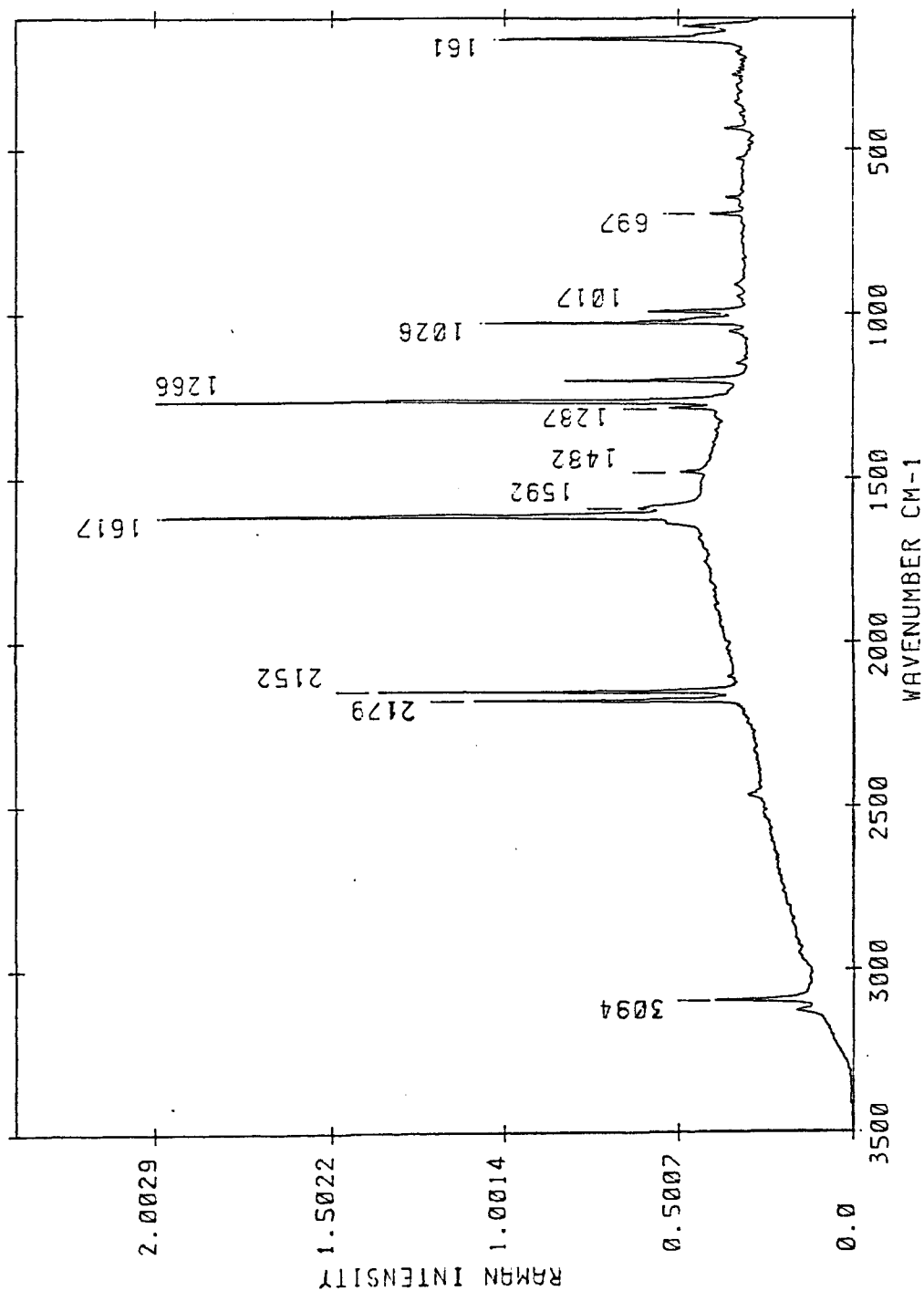
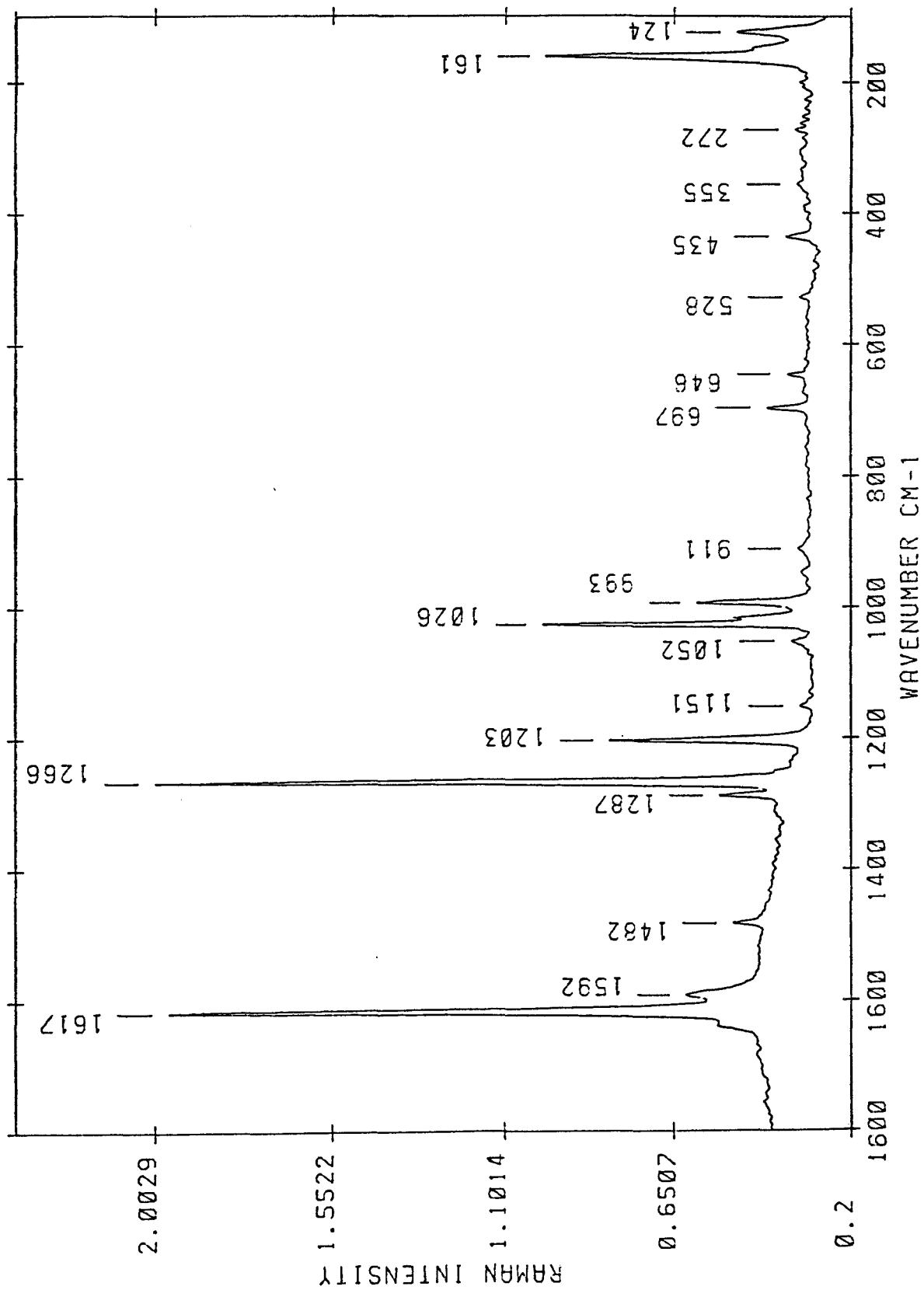


Figure 1: Numérotation des atomes pour l'ylure 1

Le spectre FT Raman (ci-dessous) de l'ylure 1 a été réalisé à l'état solide sur un spectrophotomètre de type Bruker IFS 88 couplé à un accessoire Bruker FRA 106. La longueur d'onde du laser utilisé (Nd-YAG) est de $1.06\mu\text{m}$. Le spectre FT Raman a été enregistré dans le domaine $3500\text{ cm}^{-1} - 100\text{ cm}^{-1}$ à l'aide de 400 accumulations et avec une résolution de 4 cm^{-1} . La puissance du laser utilisé est de 100 mw.





Les Coordonnées cartésiennes de l'ylure **1** comme elles ont été obtenues par le calcul de la DFT sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Coordonnées cartésiennes de l'ylure **1**.

Atome	M	X	Y	Z
1	12.000000	2.272247	-1.020024	-1.208843
2	14.003074	3.330605	-0.699057	-1.609383
3	12.000000	1.012744	-1.336277	-0.710213
4	12.000000	-0.079478	1.995232	0.327068
5	1.007825	0.322256	3.013775	0.275004
6	12.000000	0.672620	0.980028	-0.207832
7	1.007825	1.650465	1.128583	-0.681677
8	14.003074	0.234210	-0.314124	-0.175766
9	12.000000	-0.975412	-0.588702	0.397912
10	1.007825	-1.264674	-1.646507	0.387848
11	12.000000	-1.743142	0.410518	0.942005
12	1.007825	-2.702479	0.131911	1.393188
13	12.000000	-1.307468	1.730087	0.921696
14	1.007825	-1.912718	2.533526	1.356214
15	12.000000	0.495497	-2.627457	-0.713697
16	14.003074	-0.005272	-3.691511	-0.693525

La matrice des constantes de forces *ab initio* a été transformé à partir des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes après élimination des redondances. Les fréquences théoriques sont obtenues à partir d'un échelonnement directe des constantes de forces en minimisant les différences relative entre les fréquences expérimentales et calculées en utilisant le programme REDONG [9]. La définition des coordonnées internes de l'ylure **1** utilisée dans le traitement des coordonnées normales est donnée dans le tableau 2.

Tableau 2: coordonnées internes de l'ylure 1

Coordonnée interne	Attribution	Coordonnée interne	Attribution ^a
R1	C1-N2	R40	C1 DHP
R2	C15-N16	R41	C15 DHP
R3	C1-C3	R42	C3 DHP
R4	C3-N15	R43	H14 DHP
R5	C3-N8	R44	H5 DHP
R6	C6-N8	R45	H12 DHP
R7	N8-C9	R46	H7 DHP
R8	C4-C6	R47	H10 DHP
R9	C9-C11	R48	C1-C3 TOR
R10	C4-C13	R49	C3-C15
R11	C11-C13	R50	C3-N8
R12	C4-H5	R51	C4-C6
R13	C11-H12	R52	C9-C11
R14	C6-H7	R53	C11-C13
R15	C9-H10	R54	C4-C13
R16	C13-H14	R55	C6-N8
R17	N2-C1-C3	R56	N8-C9
R18	C3-C15-N16		
R19	C1-C3-N8		
R20	N8-C3-C15		
R21	C1-C3-C15		
R22	C3-N8-C6		
R23	C3-N8-C9		
R24	C4-C6-N8		
R25	N8-C9-C11		
R26	C4-C6-H7		
R27	H10-C9-C11		

R28	H5-C4-C6
R29	C9-C11-H12
R30	H5-C4-C13
R31	H12-C11-C13
R32	C4-C13-H14
R33	C11-C13-H14
R34	C4-C13-C11
R35	C9-C11-C13
R36	C6-C4-C13
R37	C6-N8-C9
R38	H7-C6-N8
R39	N8-C9-H10

^a DHP: déformation hors du plan, TOR: torsion.

II. 2. Attributions des Vibrations

Le nombre des facteurs d'échelle utilisés pour les constantes de forces lors de l'échelonnement des fréquences théoriques est au nombre de 23. Chacun de ces facteurs d'échelle est relié à un type de coordonné interne (tableau 3). Cependant, seulement 6 facteurs d'échelle parmi les 23 ont été retenus après ajustement des fréquences théoriques par rapport aux fréquences expérimentales (tableau 3).

Tableau 3: Facteurs d'échelle de l'ylure 1

Coordonnées internes	DFT
ν_{CN}	0.95
ν_{CC^-}	0.92
$\nu_{\text{N}^+\text{C}^-}$	1
$\nu_{\text{N}^+\text{C}}$	1
ν_{C4C6}	0.93
ν_{C4C13}	1
ν_{CH}	0.98
δ_{NCC^-}	0.90
$\delta_{\text{CC-N}^+}$	1
$\delta_{\text{CC-C}}$	1
$\delta_{\text{C-N}^+\text{C}}$	1
δ_{CCN^+}	1
δ_{CCH}	1
δ_{CCC}	1
$\delta_{\text{CN}^+\text{C}}$	1
$\delta_{\text{N}^+\text{CH}}$	1
π_{C1}	1
π_{C^-}	1
π_{H}	1
τ_{CC^-}	1
$\tau_{\text{C-N}^+}$	1
τ_{CC}	0.95
$\tau_{\text{N}^+\text{C}}$	1

Notations pour les coordonnées internes: ν : élongation, δ : déformation d'angle dans le plan, π : déformation d'angle hors du plan, τ : torsion.

Tableau 4: Constantes de forces échelonnées. Les élongations sont exprimées en $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$, mdyn pour les élongations-déformations dans le plan et $\text{mdyn}\text{\AA}$ pour les déformations dans le plan et autres. Les numéros des lignes et des colonnes correspondent aux coordonnées internes données dans le tableau 2.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	16.165													
2	0.070	16.172												
3	0.485	-0.115	6.301											
4	-0.113	0.483	0.331	6.305										
5	-0.193	-0.202	0.454	0.446	6.444									
6	0.054	0.034	-0.044	-0.018	0.566	5.107								
7	0.034	0.055	-0.011	-0.043	0.549	-0.290	5.142							
8	0.006	0.004	0.026	-0.011	-0.013	-0.312	0.582	5.282						
9	0.002	0.010	-0.013	0.030	-0.009	0.582	-0.270	2.014	5.309					
10	0.004	0.009	-0.017	-0.004	0.035	0.490	1.995	-0.198	0.556	5.204				
11	0.012	0.006	0.015	-0.011	0.061	2.003	0.470	0.568	-0.222	-0.190	5.190			
12	0.004	0.000	0.007	0.003	0.021	0.005	0.001	0.070	0.005	0.046	-0.004	5.202		
13	0.003	0.001	0.008	0.003	0.019	0.005	0.007	0.005	0.063	0.001	0.047	0.000	5.201	
14	-0.027	-0.005	0.005	0.002	-0.063	0.053	-0.021	0.036	0.005	-0.013	0.016	0.002	0.001	5.207
15	-0.005	-0.026	0.004	0.007	-0.052	-0.027	0.078	0.003	0.038	0.014	-0.022	0.000	0.001	-0.002
16	0.000	-0.002	0.004	0.002	0.004	0.005	0.004	-0.008	-0.007	0.052	0.049	0.002	0.002	-0.001
17	0.045	0.000	-0.029	0.016	0.008	0.010	0.005	0.024	-0.012	-0.001	0.006	0.008	0.003	-0.007
18	0.001	0.049	0.027	-0.043	0.008	0.024	0.014	-0.002	0.040	-0.006	0.012	0.003	0.006	0.002
19	-0.018	0.008	0.190	-0.247	0.245	0.019	-0.009	0.025	-0.037	0.005	-0.015	0.014	0.000	-0.024

20	0.006	-0.028	-0.246	0.157	0.249	0.023	0.043	-0.005	0.067	-0.031	0.011	-0.003	0.010	0.015
21	0.012	0.020	0.056	0.090	-0.494	-0.042	-0.034	-0.020	-0.029	0.026	0.004	-0.011	-0.010	0.009
22	0.036	0.002	-0.037	0.035	0.243	0.496	-0.042	-0.045	0.088	-0.245	-0.333	0.015	-0.015	-0.055
23	-0.003	0.027	0.017	-0.058	0.202	-0.008	0.529	0.119	-0.004	-0.332	-0.238	-0.011	0.016	0.026
24	0.002	0.003	-0.007	0.014	0.054	-0.359	-0.097	-0.470	0.562	-0.123	0.567	0.025	0.014	-0.058
25	0.004	-0.003	0.011	-0.018	0.033	-0.098	-0.391	0.550	-0.504	0.579	-0.103	0.018	0.027	-0.004
26	-0.014	-0.003	0.012	-0.012	-0.043	-0.007	0.073	0.326	-0.263	0.048	-0.302	-0.018	-0.007	-0.011
27	0.002	-0.009	-0.001	0.023	0.007	0.062	0.013	-0.266	0.343	-0.318	0.020	-0.009	-0.019	-0.001
28	-0.006	-0.008	-0.002	0.010	-0.071	0.046	-0.288	0.326	-0.256	0.154	0.054	0.044	-0.007	-0.014

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----

29	-0.001	-0.001	0.023	0.009	-0.014	-0.295	0.095	-0.241	0.400	0.063	0.119	-0.009	0.044	-0.005
30	-0.003	-0.008	0.007	0.006	-0.049	0.065	-0.247	0.145	-0.297	0.322	0.055	0.033	0.001	-0.005
31	-0.014	-0.009	-0.005	-0.004	-0.119	-0.230	0.018	-0.311	0.061	0.036	0.349	0.001	0.033	-0.005
32	-0.002	-0.001	0.000	-0.001	-0.054	-0.287	-0.254	0.038	0.040	0.328	0.129	-0.020	-0.009	0.001
33	-0.001	-0.003	0.001	-0.001	-0.053	-0.244	-0.298	0.050	0.026	0.129	0.328	-0.010	-0.024	-0.004
34	0.003	0.004	-0.001	0.001	0.107	0.531	0.553	-0.088	-0.066	-0.457	-0.458	0.030	0.032	0.003
35	0.015	0.010	-0.018	-0.004	0.133	0.525	-0.113	0.552	-0.460	-0.099	-0.468	0.008	-0.077	0.010
36	0.009	0.016	-0.005	-0.016	0.119	-0.111	0.535	-0.471	0.553	-0.476	-0.109	-0.078	0.005	0.019
37	-0.033	-0.030	0.019	0.023	-0.446	-0.488	-0.487	-0.074	-0.084	0.577	0.571	-0.004	-0.001	0.030
38	0.012	0.000	-0.005	-0.003	-0.012	0.366	0.024	0.144	-0.299	0.075	-0.264	-0.008	-0.007	0.069
39	-0.006	0.012	-0.011	-0.004	-0.041	0.036	0.378	-0.284	0.161	-0.261	0.083	-0.008	-0.008	0.005
40	-0.004	0.006	-0.003	0.011	-0.026	-0.013	0.004	-0.003	-0.007	0.000	0.000	-0.007	0.002	0.003

20	-0.013	0.004	-0.035	0.032	-0.528	0.785								
21	0.003	-0.005	0.007	0.003	-0.270	-0.256	0.527							
22	0.018	-0.008	0.070	-0.056	0.235	-0.197	-0.039	0.933						
23	-0.042	0.000	-0.074	0.058	-0.215	0.236	-0.021	-0.553	0.949					
24	-0.001	0.003	-0.020	0.013	-0.035	0.057	-0.022	-0.030	0.047	0.710				
25	-0.069	0.003	0.008	-0.026	0.051	-0.045	-0.007	0.040	-0.037	-0.221	0.721			
26	-0.002	0.002	0.007	-0.009	0.001	-0.024	0.023	-0.019	0.010	-0.315	0.129	0.407		
27	-0.013	0.001	-0.002	0.029	-0.030	0.035	-0.005	-0.013	0.016	0.133	-0.330	-0.069	0.403	
28	-0.007	-0.008	-0.003	-0.007	-0.007	-0.002	0.009	-0.009	-0.068	-0.017	0.170	0.008	-0.081	0.416

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

29	-0.016	-0.010	-0.004	0.019	-0.016	0.036	-0.021	-0.097	0.044	0.177	-0.024	-0.083	0.009	-0.093
30	-0.008	-0.021	0.001	0.003	-0.004	0.003	0.000	-0.056	-0.077	-0.021	0.165	0.016	-0.078	-0.068
31	-0.007	-0.020	0.001	-0.022	0.017	-0.049	0.032	-0.054	-0.107	0.144	-0.016	-0.066	0.011	-0.049
32	-0.006	0.039	0.000	-0.006	0.004	-0.009	0.005	-0.075	-0.093	0.063	0.133	-0.006	-0.050	0.016
33	-0.002	0.035	-0.001	-0.003	0.001	-0.007	0.005	-0.082	-0.086	0.126	0.070	-0.046	-0.011	0.008
34	0.008	-0.074	0.002	0.009	-0.005	0.016	-0.011	0.156	0.179	-0.189	-0.203	0.052	0.060	-0.024
35	0.022	0.030	0.004	0.003	-0.002	0.013	-0.011	0.151	0.063	-0.321	0.040	0.150	-0.020	0.142
36	0.015	0.029	0.002	0.003	0.011	-0.001	-0.009	0.064	0.146	0.038	-0.335	-0.024	0.160	-0.349
37	0.025	0.008	0.004	-0.003	-0.020	-0.040	0.060	-0.381	-0.397	-0.016	-0.002	0.009	-0.003	0.077
38	0.004	-0.005	0.012	-0.004	0.034	-0.034	-0.001	0.050	-0.057	-0.394	0.092	-0.092	-0.064	0.008
39	0.082	-0.004	-0.006	-0.003	-0.021	0.009	0.012	-0.027	0.022	0.088	-0.391	-0.060	-0.073	-0.088
40	0.010	0.001	-0.015	-0.017	-0.013	-0.006	0.019	-0.001	-0.010	-0.004	-0.008	-0.002	0.009	0.008

34	-0.011	-0.011	-0.010	-0.336	-0.336	0.672									
35	-0.363	0.085	-0.337	-0.013	-0.008	0.021	0.700								
36	0.168	-0.351	0.060	-0.014	-0.020	0.035	-0.227	0.700							
37	0.053	0.133	0.161	0.167	0.168	-0.336	-0.213	-0.210	0.778						
38	-0.093	0.005	-0.077	-0.058	-0.080	0.137	0.171	-0.014	0.007	0.486					
39	0.015	-0.087	0.005	-0.083	-0.059	0.142	-0.020	0.176	0.005	-0.028	0.464				
40	-0.005	-0.007	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.006	-0.001	0.074			
41	0.005	0.007	-0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.012	-0.006	0.001	-0.074	0.073		
42	0.013	0.021	-0.012	0.001	0.002	-0.003	-0.001	0.004	-0.034	-0.014	0.015	-0.056	0.056	0.476	
43	-0.001	-0.002	0.008	0.003	-0.007	0.003	-0.007	-0.002	0.007	-0.002	-0.002	0.007	-0.007	-0.046	
44	0.005	-0.001	0.019	0.008	0.008	-0.017	-0.024	0.018	0.024	-0.005	0.007	-0.001	0.001	0.004	
45	-0.022	0.008	0.017	0.004	0.000	-0.003	0.004	-0.006	-0.007	-0.001	-0.004	-0.002	0.002	0.010	
46	-0.014	0.020	0.003	0.001	0.000	-0.001	0.012	-0.016	-0.015	-0.012	-0.010	-0.019	0.019	0.024	
47	0.015	0.000	-0.018	-0.004	-0.005	0.009	0.003	0.000	-0.009	-0.008	0.013	-0.001	0.001	-0.005	
48	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.001	-0.001	
49	0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.004	-0.004	-0.004	
50	0.071	-0.024	-0.081	-0.019	-0.017	0.036	0.011	-0.017	0.044	-0.004	0.047	0.067	-0.066	-0.171	
51	0.023	-0.007	-0.002	0.001	-0.001	0.000	-0.021	0.003	0.022	-0.003	0.010	0.017	-0.017	0.015	
52	0.020	-0.008	-0.016	-0.006	-0.003	0.009	-0.005	0.000	0.010	0.003	-0.006	0.006	-0.006	-0.076	
53	-0.016	0.006	0.010	0.001	-0.003	0.002	0.006	-0.010	-0.003	0.000	-0.009	-0.003	0.003	-0.020	
54	-0.010	0.007	-0.007	0.001	0.004	-0.004	0.017	-0.002	-0.020	0.000	-0.002	-0.013	0.013	0.055	
55	-0.002	0.017	-0.001	0.002	-0.003	0.001	0.003	-0.003	-0.017	-0.014	-0.006	-0.043	0.043	0.135	
56	-0.017	-0.013	0.015	0.002	0.006	-0.008	0.002	0.010	0.007	0.013	0.012	0.036	-0.036	-0.109	

	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
43	0.218													
44	-0.008	0.198												
45	-0.006	-0.009	0.244											
46	-0.030	0.005	0.041	0.275										
47	-0.010	-0.021	-0.011	-0.006	0.212									
48	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001								
49	0.001	0.000	-0.001	-0.002	0.000	0.000	0.002							
50	0.065	0.014	-0.052	-0.080	-0.018	-0.003	0.005	0.024						
51	0.067	-0.008	-0.037	-0.045	0.035	0.000	0.002	0.118	0.212					
52	-0.040	-0.019	-0.010	-0.044	0.020	0.000	0.001	0.042	0.039	0.192				
53	0.004	-0.046	0.000	0.025	-0.055	0.000	0.000	0.011	-0.001	-0.102	0.161			
54	-0.019	0.008	-0.033	0.093	-0.024	-0.001	-0.002	-0.099	-0.132	-0.022	-0.072	0.192		
55	-0.014	0.037	0.029	0.034	0.030	0.000	-0.003	-0.131	-0.111	-0.021	-0.002	0.048	0.196	
56	0.003	0.022	0.046	-0.051	-0.012	0.000	0.002	0.057	-0.006	-0.085	0.020	-0.009	-0.113	0.189

Il est à noter que deux facteurs d'échelles ont été utilisés pour l'élongation et la torsion de la liaison CC. En effet, les distances calculés pour les liaisons C4C6 et C4C13 par la DFT sont 1.37 Å et 1.39 Å, respectivement.

Les constantes de forces, calculées par la théorie de la fonctionnelle de densité, exprimées en coordonnées internes sont rassemblées dans le tableau 4. Cependant, les constantes de forces correspondant aux très faibles interactions entre les mouvements dans le plan et hors du plan ont été éliminés.

En utilisant les facteurs d'échelle donnés dans le tableau 3, la distribution de l'énergie potentielle de l'ylure **1** en fonction des coordonnées internes et pour l'ensemble des fréquences calculées par la DFT est représentée dans le tableau 5. Un bon accord entre les fréquences calculées par la DFT et les fréquences théoriques est obtenu. En effet, la RMS trouvée est de 4 cm⁻¹.

Tableau 5: Distribution de l'énergie potentielle de l'ylure **1** à partir du calcul de la DFT.

Exp.	Calc.	Attribution
	73	$\delta\text{C}^-\text{CN}(31) + \tau\text{C}^-\text{C}(23) + \pi\text{C1}(16) + \tau\text{N}^+\text{C}^-(8) + \delta\text{N}^+\text{C}^-\text{C}(7) + \delta\text{CC}^-\text{C}(5)$
124	146	$\delta\text{C}^-\text{CN}(50) + \delta\text{CC}^-\text{C}(19) + \delta\text{N}^+\text{C}^-\text{C}(15)$
161	156	$\delta\text{C}^-\text{CN}(43) + \delta\text{N}^+\text{C}^-\text{C}(34) + \delta\text{CN}^+\text{C}^-(12)$
	169	$\tau\text{N}^+\text{C}^-(33) + \pi\text{H}(18) + \tau\text{CC}(16) + \delta\text{C}^-\text{CN}(13) + \pi\text{C1}(8) + \delta\text{CC}^-\text{C}(5)$
272	239	$\tau\text{N}^+\text{C}^-(32) + \pi\text{C1}(30) + \tau\text{CC}^-(12)$
355	346	$\delta\text{CN}^+\text{C}^-(42) + \delta\text{C}^-\text{CN}(41)$
	402	$\tau\text{CC}(44) + \pi\text{H}(31) + \tau\text{CN}^+(13) + \pi\text{C}^-(5)$
435	430	$\nu\text{N}^+\text{C}^-(13) + \pi\text{C}^-(12) + \delta\text{CN}^+\text{C}(11) + \delta\text{C}^-\text{CN}(8) + \nu\text{C}^-\text{C}(7) + \delta\text{CCH}(7) + \delta\text{CCC}(7) + \delta\text{CN}^+\text{C}^-(7) + \delta\text{N}^+\text{CC}(5)$

	468	$\tau\text{CC}^-(64) + \pi\text{C}^-(11)$
	486	$\tau\text{CC}^-(55) + \pi\text{C}^-(24) + \pi\text{H}(8)$
528	538	$\delta\text{C}^-\text{CN}(39) + \delta\text{N}^+\text{C}^-\text{C}(32) + \nu\text{C}^-\text{C}(9) + \nu\text{N}^+\text{C}(5)$
	584	$\delta\text{NCC}^-(30) + \nu\text{C}^-\text{C}(23) + \delta\text{CC}^-\text{C}(18) + \delta\text{N}^+\text{C}^-\text{C}(13) + \tau\text{CC}^-(8)$
	593	$\tau\text{CC}^-(60) + \pi\text{C}1(20) + \pi\text{H}(6) + \pi\text{C}^-(5)$
	628	$\pi\text{H}(35) + \delta\text{CCC}(16) + \delta\text{N}^+\text{CC}(15) + \tau\text{CC}(7)$
646	641	$\pi\text{H}(20) + \delta\text{CCC}(16) + \delta\text{N}^+\text{CC}(15) + \delta\text{CCH}(11) + \tau\text{CC}(13)$
697	696	$\delta\text{CCC}(27) + \nu\text{CC}^-(16) + \delta\text{CCH}(14) + \nu\text{N}^+\text{C}^-(14) + \nu\text{N}^+\text{C}(8)$ $+ \delta\text{CN}^+\text{C}(5)$
	733	$\pi\text{H}(55) + \pi\text{C}^-(24) + \tau\text{CC}(14)$
	777	$\pi\text{H}(77) + \tau\text{CN}^+(11) + \tau\text{CC}(9)$
	859	$\pi\text{H}(68) + \pi\text{C}^-(14) + \tau\text{CC}(13)$
	888	$\pi\text{H}(69) + \tau\text{CC}(25)$
911	924	$\pi\text{H}(77) + \tau\text{CC}(21)$
993	996	$\nu\text{CC}(31) + \nu\text{N}^+\text{C}(26) + \nu\text{C}^-\text{C}(21) + \delta\text{CC}^-\text{C}(5)$
1017	1012	$\delta\text{CCC}(28) + \delta\text{N}^+\text{CC}(19) + \delta\text{CCH}(13) + \delta\text{CN}^+\text{C}(8) + \nu\text{N}^+\text{C}(8)$ $+ \nu\text{C}^-\text{C}(6)$
1026	1045	$\nu\text{CC}(40) + \delta\text{CCH}(30) + \nu\text{N}^+\text{C}(10) + \delta\text{N}^+\text{CH}(8)$
1052	1073	$\delta\text{CCH}(40) + \nu\text{CC}(35) + \delta\text{N}^+\text{CH}(8) + \nu\text{N}^+\text{C}(7)$
1151	1123	$\delta\text{CCH}(88) + \nu\text{CC}(5)$
1203	1168	$\delta\text{CCH}(57) + \delta\text{N}^+\text{CH}(24) + \nu\text{CC}(9) + \nu\text{N}^+\text{C}(8)$
1266	1267	$\nu\text{C}^-\text{C}(50) + \delta\text{N}^+\text{CH}(16) + \delta\text{CCH}(12) + \nu\text{N}^+\text{C}(9)$
1287	1304	$\delta\text{CCH}(57) + \nu\text{C}^-\text{C}(18) + \delta\text{N}^+\text{CH}(12)$
	1326	$\nu\text{N}^+\text{C}^-(61) + \nu\text{C}^-\text{C}(11) + \delta\text{CCH}(7)$
	1356	$\nu\text{N}^+\text{C}(41) + \nu\text{CC}(36) + \nu\text{C}^-\text{C}(6)$
	1451	$\delta\text{CCH}(35) + \nu\text{CC}(19) + \delta\text{N}^+\text{CH}(15) + \nu\text{N}^+\text{C}(12) + \nu\text{N}^+\text{C}^-(11)$
1482	1469	$\nu\text{CC}(44) + \delta\text{CCH}(28) + \delta\text{N}^+\text{CH}(11)$
1592	1566	$\nu\text{CC}(50) + \nu\text{N}^+\text{C}(19) + \delta\text{CCH}(18)$
1617	1622	$\nu\text{CC}(56) + \delta\text{CCH}(16) + \nu\text{N}^+\text{C}(11) + \delta\text{N}^+\text{CH}(9)$

2152	2156	$\nu_{\text{CN}}(81) + \nu_{\text{C}^-\text{C}}(19)$
2179	2177	$\nu_{\text{CN}}(86) + \nu_{\text{C}^-\text{C}}(14)$
	3073	$\nu_{\text{CH}}(99)$
	3078	$\nu_{\text{CH}}(99)$
	3085	$\nu_{\text{CH}}(99)$
	3087	$\nu_{\text{CH}}(99)$
3094	3093	$\nu_{\text{CH}}(99)$

Notations pour les coordonnées internes: ν : élongation, δ : déformation d'angle dans le plan, π : déformation d'angle hors du plan, τ : torsion.

Lors des attributions des modes normaux de l'ylure **1**, nous nous sommes basés sur les attributions de la pyridine (C. H. Kline *et al*, 1944) (L. Coursin *et al*, 1953) et du dicyano méthane (T. Shimanoushi, 1972).

Dans le domaine des hautes fréquences, l'élongation des CH dans le cycle aromatique est identifiée expérimentalement à 3094 cm^{-1} . Suite à l'échelonnement des fréquences de la DFT, la fréquence correspondante est trouvée à 3093 cm^{-1} . Pour les deux liaisons CN on distingue deux modes d'élongation: ν_{aCN} : mode d'élongation asymétrique et ν_{sCN} : mode d'élongation symétrique. Expérimentalement, les deux modes sont trouvés à 2152 cm^{-1} et 2179 cm^{-1} , respectivement. Après échelonnement ces deux fréquences sont trouvées à 2156 cm^{-1} et 2177 cm^{-1} , respectivement. Les fréquences de vibrations correspondants aux modes d'élongations CC du cycle aromatique sont trouvés expérimentalement à 1482 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} et 1617 cm^{-1} . Cependant, l'échelonnement des fréquences calculées par la DFT donne: 1469 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} et 1622 cm^{-1} , respectivement. Les déformations dans le plan δ_{CCH} sont attribuées en Raman aux fréquences suivantes: 1052 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} , 1203 cm^{-1} et 1287 cm^{-1} . Cependant, l'échelonnement des fréquences calculées par la DFT donne: 1073 cm^{-1} , 1123 cm^{-1} , 1168 cm^{-1} et 1303 cm^{-1} . Le mode d'élongation de la liaison C^-C trouvé expérimentalement à

1266 cm^{-1} est bien reproduit après échelonnement (1267 cm^{-1}). Les déformations dans le plan δCCC sont attribuées en Raman aux fréquences suivantes: 1017 cm^{-1} et 697 cm^{-1} . Cependant, l'échelonnement des fréquences correspondantes donne: 1012 cm^{-1} et 696 cm^{-1} . Le mode correspondant à l'élongation des liaisons CC dans le cycle aromatique est identifiée expérimentalement à 1026 cm^{-1} et 993 cm^{-1} . Suite à l'échelonnement des fréquences de la DFT, les fréquences correspondantes trouvées sont 1045 cm^{-1} et 996 cm^{-1} , respectivement. Les déformations hors du plan des hydrogènes du cycle aromatique (πH) correspondent expérimentalement à la fréquence 911 cm^{-1} (916 cm^{-1} par Redong). Le mode correspondant à la fréquence 646 cm^{-1} (calculée à 641 cm^{-1}) est composé de déformations hors du plan des hydrogènes du cycle aromatique et de déformations dans le plan δCCC , $\delta\text{N}^+\text{CC}$ et δCCH .

Dans le domaine des basses fréquences les déformations dans le plan $\delta\text{C}^-\text{CN}$ sont attribuées expérimentalement aux fréquences 124 cm^{-1} , 161 cm^{-1} , 355 cm^{-1} et 528 cm^{-1} . Les fréquences obtenues après échelonnement correspondant au même mode de vibration $\delta\text{C}^-\text{CN}$ sont 146 cm^{-1} , 156 cm^{-1} , 345 cm^{-1} et 538 cm^{-1} , respectivement. Par ailleurs, la fréquence de 272 cm^{-1} est attribuée à la torsion $\tau\text{N}^+\text{C}$ (239 cm^{-1} après échelonnement). La fréquence obtenue en Raman à 435 cm^{-1} (239 cm^{-1} après échelonnement) est attribuée à un couplage de plusieurs modes comme le montre le tableau 5.

En conclusion, en utilisant des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), nous avons correctement calculé la distribution de l'énergie potentielle correspondant aux fréquences harmoniques du dicyano-pyridinium méthylure. Ainsi, nous avons montré qu'on peut obtenir un bon champ de forces reproduisant les fréquences expérimentales avec une bonne précision. Les fréquences prédites, obtenues après échelonnement sont dans une RMS de 4 cm^{-1} par rapport aux fréquences expérimentales.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A. Allouch, J. Pourcin, *Spectrochimica Acta.*, 49A (4) (1993) 571.
- C. Bugg, R. Desiserato, R. L. Sass, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3157.
- M. Clark, R. D. Cramer III, N. Van Opdenbosch, *J. Comp. Chem.*, 10 (8) (1989) 982.
- L. Coursin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1170.
- M. Dauchez, P. Derreumaux, P. Lagant, G. Vergoten, *J. Comp. Chem.*, 16/2 (1995) 188.
- P. Derreumaux, M. Dauchez, G. Vergoten, *J. Mol. Struct.*, 295 (1993) 203.
- K. B. Dillon, J. Halfpenny, A. Marshall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1399.
- a. Y. Karzazi, G. Surpateanu, N. C. Lungu, G. Vergoten, accepté dans *J. Mol. Struct.*
- b. Y. Karzazi, G. Vergoten, G. Surpateanu, accepté dans *J. Mol. Struct.*
- C. H. Kline Jr, J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, 12 (1944) 300.
- A. G. Ozkabak, S. N. Thakur, L. Goodman *Int. J. Quantum. Chem.* 34 (1991) 411.
- J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Radou, *Israel J. of Chemistry*, 33 (1993) 345.
- T. Shimanoushi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, NSRDS-NBS 39, (1972).
- G. Surpateanu, N. Avarvari, D. Scutaru, D. Hurduc, P. Decock, sous presse dans *Die Makromolekulare Chemie*.
- Sybyl, Tripos Associates, 1699 South Hanley Road, Suite 303, St. Louis, Missouri 63144.
- I. Zugravescu, M. Petrovanu, *N-Ylide Chemistry*, Mc Graw Hill, New York, (1976).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Connaissant les structures cristallines du dicyano-pyridinium méthylure et de l'amidocyano-pyridinium méthylure, l'étude comparative par calculs *ab initio* et semi-empiriques qui a été développée a permis d'élucider certaines propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures plans. En effet, nous montrons que la charge positive de l'atome d'azote ylurique est délocalisée sur le cycle du pyridinium et que l'atome de carbone ylurique est doté d'une charge non significative. Ceci prouve que la charge négative souvent acceptée pour le carbanion ylurique est délocalisée. Les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone adjacents à l'atome d'azote ylurique excluent toute addition nucléophile sur l'atome de carbone en α de l'hétérocycle. Ceci est en bon accord avec l'expérience, où aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée. Ainsi, contrairement à ce qui a été statué précédemment sur la base des calculs semi-empiriques, l'interaction de résonance entre le carbanion ylurique et le cycle aromatique chargé positivement est un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures plans.

Parmi les six méthodes semi-empiriques utilisées lors de l'étude comparative, la méthode AM1 est la plus appropriée pour l'étude des cycloimmonium ylures plans dans la mesure où elle reproduit les observables expérimentales avec une précision parfois supérieure à celle des calculs *ab initio*. Toute fois la faiblesse de toute méthode semi-empirique est la reproduction d'une bonne qualité de charge, à ce niveau ci seul la méthode *ab initio* est incontestablement la meilleure.

En tenant compte des données de diffractions des rayons X du 2-méthylamino-pyridinium dinitrométhylure et du di-trifluoroacétyl-pyridinium méthylure, l'étude comparative *ab initio* et semi-empirique qui a été développée a permis d'élucider certaines propriétés électroniques et structurales des cycloimmonium ylures non plans. En effet, de la même façon que pour les cycloimmonium ylures plans, nous trouvons que l'atome de carbone ylurique est chargé d'une façon non significative. Ceci prouve que la

charge formelle négative souvent acceptée pour le carbanion ylurique est délocalisée. Les charges négatives trouvées pour les atomes de carbone adjacents à l'atome d'azote ylurique, excluent toute addition nucléophile sur l'atome de carbone en α de l'atome d'azote ylurique. Ceci est en bon accord avec l'expérience, où aucune addition nucléophile sur de tels atomes n'a été observée. Dans le cas du 2-méthylamino-pyridinium dinitrométhylure et du pyridinium dinitrométhylure l'accourtement de la liaison ylurique et la nature négative des charges portées par les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique sont dus à la force d'attraction coulombienne. Ainsi, nous pouvons conclure contrairement à ce qui a été statué précédemment sur la base des calculs semi-empiriques, que la force d'attraction coulombienne entre le carbanion et le cycle aromatique chargé positivement est un facteur dominant dans la stabilité des cycloimmonium ylures non plans.

Par ailleurs, les charges négatives trouvées sur les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique dans le cas du di-trifluoroacétyl-pyridinium méthylure s'expliquent par un effet de champ s'effectuant à travers l'espace entre les dipôles engendrés par les hétéroatomes attracteurs des substituants portés par le carbone ylurique et les atomes de carbone en α de l'atome d'azote ylurique.

Parmi les méthodes semi-empiriques utilisées dans cette étude, la méthode MNDO reproduit le mieux les structures expérimentales du 2-méthylamino-pyridinium dinitrométhylure et du dinitrométhylure-pyridinium. Cependant, la méthode PM3 permet de mieux reproduire la structure expérimentale du di-trifluoroacétyl-pyridinium méthylure.

Les résultats du troisième chapitre avec ceux de la résolution structurale de l'amidocyano-pyridinium méthylure par diffraction des rayons X ont été utilisés dans le quatrième chapitre pour développer un champ de forces empirique et un champ de forces *ab initio* échelonné pour la classe des cycloimmonium ylures.

En effet, les constantes de forces dérivées à partir du calcul de DFT de l'amidocyano-pyridinium méthylure ont été utilisées dans le but d'établir un champ de forces de mécanique moléculaire pour les cycloimmonium ylures, où la transférabilité des constantes de forces dérivées a été testée. Ainsi, nous avons montré que notre champ de forces est capable de reproduire ou de prédire avec une bonne précision les structures de la classe des cycloimmonium ylures. Les meilleurs résultats sont ceux où le terme électrostatique de l'énergie potentielle n'a pas été utilisé. La comparaison entre les structures expérimentales et calculées du (dicyano-pyridinium méthylure, amidocyano-pyridinium méthylure et le cation de pyridinium) a validé notre approche. Ainsi, nous avons proposé pour la première fois de nouveaux centres types pour l'atome de carbone ylurique et pour l'atome d'azote ylurique (la liaison ylurique n'a jamais été paramétrée auparavant). La mise en oeuvre de nos paramètres dans une fonction énergie potentielle harmonique (TRIPOS) a été appliquée avec succès. Une paramétrisation générale harmonique pour les cycloimmonium ylures consistante avec les modèles de mécanique moléculaire a donc été proposée.


Il est intéressant de souligner que le champ de forces développé ci-dessus est recommandé pour les déterminations structurales et non pas pour une analyse vibrationnelle, du moment où dans ce dernier cas les éléments non diagonaux dans la matrice des constantes de forces sont indispensables. En utilisant des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle densité, nous avons correctement calculé la distribution de l'énergie potentielle correspondant aux fréquences harmoniques du dicyano-pyridinium méthylure. Ainsi, nous avons montré qu'on peut obtenir un bon champ de forces reproduisant les fréquences expérimentales avec une bonne précision. Les fréquences prédites, obtenues après échelonnement sont dans une déviation quadratique moyenne de 4 cm^{-1} par rapport aux fréquences expérimentales.

ABSTRACT

Because of the carbanion, the cycloimmonium ylides are high nucleophilic compounds. They are very important intermediates of reactions and have been characterized as pesticides, analytical reactants (acido-basic indicators) and as possessing semiconductor properties. Taking into account the X-ray diffraction patterns of some cycloimmonium ylides, a comparative *ab initio* and semi-empirical study has been developed. The aim of this study is to elucidate, for these compounds, some electronic and structural properties. In fact, we have demonstrated the existence of the coulombic attractive strength and the interaction resonance between the heterocyclic aromatic ring and the carbanion as the main factors of stability of such compounds. Among six semi-empirical methods, the AM1 method is the most appropriate in the study of planar cycloimmonium ylides. This method is found to reproduce the experimental observables with good accuracy, and sometimes more than the ones given by *ab initio* calculations. The results of the study of the electronic structure of the cycloimmonium ylides connected with those of the structural resolution of the amidocyano-pyridinium méthylide by X-ray diffraction allowed us to develop an empirical force field and a scaled *ab initio* force field within the class of cycloimmonium ylides. Thus, a general harmonic parameterization for the cycloimmonium ylides consistent with the available molecular mechanics models has been proposed. Other one, we have shown that we can obtain a good force field who reproduce the experimental frequencies with a good accuracy. The predicted frequencies, obtained after scaling are in a root mean square of 4 cm^{-1} with respect to the experimental frequencies.

Keywords:

Cycloimmonium ylide
DFT
Semi-empirical methods
DMol
Force field



Resonance interaction
Coulombic strength
TRIPOS
REDONG
Scaling of frequencies