

Université des Sciences et Technologies de Lille  
U.F.R. de Physique

N°D'ORDRE : 3902

**THESE**

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**  
en  
**STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS**

Présentée et soutenue publiquement par

**Juan-Ramón AVILES-MORENO**

le 8 décembre 2006



**Flexibilité conformationnelle dans les amines, les  
sucres et leurs complexes hydratés étudiée par  
spectroscopie à impulsions microondes et  
calculs de chimie quantique.**

Jury

<b>Mme C. DOMINGO</b>	Directrice de Recherche CSIC, Madrid	Examinatrice
<b>M. R. GEORGES</b>	Professeur à l'Université Rennes I	Examinateur
<b>Mme T. HUET</b>	Professeure à l'Université Lille I	Directrice de thèse
<b>Mme N. LACOME</b>	Professeure à l'Université Paris VI	Rapporteur
<b>M. J.-C. MERLIN</b>	Professeur à l'Université Lille I	Examinateur
<b>M. M. MONS</b>	Directeur de Recherche CNRS, CEA Saclay	Rapporteur
<b>M. D. PETITPREZ</b>	Professeur à l'Université Lille I	Co-directeur de thèse
<b>M. G. WLODARCZAK</b>	Professeur à l'Université Lille I	Président du jury

# Remerciements

## Remerciements

Commençons par le début, il était une fois un étudiant d'origine espagnol (moi-même) qui est arrivé en France en 2001 au sein du laboratoire PhLAM grâce à un contrat européen appelé SPHERS. Après une année d'apprentissage de la langue française et de travail au laboratoire, ce même étudiant a effectué un DEA (MASTER 2 maintenant) en 2002-2003. Après une année très dure, il a obtenu une bourse de thèse de l'état (MENRT) en 2003.

C'est là le premier point à remarquer ! Je remercie infiniment Thérèse HUET pour m'avoir fait confiance pendant cette période et m'avoir encadré au sein du contrat européen et avoir continué à m'encadrer pendant la thèse. Sans elle la thèse, telle qu'on la connaît aujourd'hui, n'aurait pas été possible. Merci beaucoup Thérèse !!!

Continuons la petite histoire !!! Une fois le DEA fini, une nouvelle étape commençait dans la vie de cet étudiant : La THESE ! Même si les débuts ne sont jamais simples, ils ont (Thérèse et l'étudiant en thèse) rejoint l'équipe de Spectroscopie Microonde menée par Denis PETITPREZ. Denis a co-encadré pendant la première et une partie de la deuxième année de thèse avec beaucoup d'enthousiasme. Il a montré à son étudiant comment se servir du spectromètre.

Je remercie énormément Denis PETITPREZ pour sa confiance et savoir faire ! Merci Denis !

L'histoire n'est pas finie ! L'étudiant était un expérimentateur, mais les systèmes étudiés étaient très complexes et l'aide de calculs de chimie quantique était indispensable. C'est là où Jean DEMAISON fait partie de l'histoire. Je remercie beaucoup pour Jean son savoir faire au niveau théorique. Merci Jean pour tous tes petits secrets !!!

On ne peut pas oublier de remercier Jean-Michel ROBBE (ancien directeur du laboratoire PhLAM) pour nous avoir fait confiance concernant le développement du nouveau projet d'étude de biomolécules. Au même temps, je veux remercier Georges WLODARCZAK (nouveau directeur du laboratoire PhLAM) pour avoir continué à nous faire confiance.

Je remercie vivement tous les membres qui ont fait partie du jury de thèse. Merci beaucoup d'avoir accepté, merci pour les questions (parfois compliquées) et pour vos mots sincères.

Je ne peux pas oublier de remercier les ateliers de mécanique, électronique et optique pour leur apport au développement expérimental.

Merci à tous ceux qui ont participé tout au long de cette thèse : merci Arnaud CUISSET pour son apport pendant la première année de thèse et surtout son apport comme un vrai ami, je te promets qu'un jour on aura urée-eau !!! Merci à Thomas DELEPORTE pour ces moments passés dans et en dehors du labo. Merci à toi aussi Michael REY.

Je voudrais souhaiter bon courage aux nouveaux arrivants dans le groupe : le tout nouveau MCF Manuel GOUBET et l'étudiant en MASTER 2 Justin HABINSHUTI. Vous avez du boulot les gars... tenez moi au courant !!!

Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui un peu partout dans le monde, m'ont encouragé !!!

J'espère n'oublier personne !...

La suite est en espagnol, donc vous pouvez vous servir du dictionnaire. Bueno, lo que sigue es en español, así que el que no lo entienda que no siga leyendo o que se busque un traductor.

Quiero agradecer muchísimo a todos mis familiares que se han desplazado mas de 2000 km para ver mi tesis aunque no se enteraran de nada !!! que valor !! Muchas gracias a mis padres (normalmente les digo mis viejos, la PEPA y el MANUEL), gracias a mis hermanos (PATRI o raspa, JOSE o cabezón y MANUEL o barrigón), gracias a sus respectivas parejas (JOSE el que se pierde en el metro y ANA por soportar el frío de Lille), y gracias a mi prima BEGO. Gracias a todos por « soportar » la tesis y sobretodo por haber traído ese jamoncito y ese turroncito tan rico !!!

Como olvidar a toda la comunidad latina de Lille que me ha dado tantos ánimos !!! Gracias FEDE (te queda un rato en Lille !), gracias GRABRIEL (que tal en Buenos aires mariquiiiiita ?), gracias NICO el argentino (nos vemos en Jaén !), muchas gracias a ti NICO el chileno (por todo ! me has ayudado mucho). Gracias a MIGUEL y HELENE, a BENOIT, MELANIE, JULIEN, MANUEL, DAVID, SALIYA, SEBASTIEN, ARNAUD (el gabacho), MANUEL (le fumier)... A todos estos les agradezco todas esas noches en las que nos hemos cagado de risa y que me hacían olvidar un poco toda la presión que tenía encima. Viva el pisco !!! (sobretodo el chileno !).

Como olvidar al pelotón de la muerte, gracias a PACO (el rojo), a TOMAS (el embarazado), MANUEL (EUM, te eche de menos...) y JOSE CARLOS (el cameraman!). Vaya viaje os pegasteis para venir !! Pero que nos quiten la bailado!

El final es siempre lo mejor, es para ti LAURA (comúnmente denominada mofletillos! me vas a matar !). Nena te tengo que agradecer muchas cosas. Primero el haberte conocido, segundo que te vinieras un año entero a Lille, tercero que soportaras todos los altibajos durante la tesis, y lo cuarto no lo puedo decir...pero te lo imaginas... Laura te quiero un montón y eres el amor de mi vida, sin ti no hubiera llegado aquí. Te con!

# Table des matières

---

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

**PARTIE 1 : Eléments théoriques et expérimentaux**

**CHAPITRE 1 :**

<b>Spectroscopie de rotation</b>	<b>9</b>
1. Introduction à la spectroscopie de rotation	11
2. Hamiltonien de rotation	12
a. Séparation des mouvements nucléaire et électronique	12
b. Le rotateur semirigide	15
3. Transitions électriques dipolaires	21
4. Structure hyperfine des niveaux et des transitions rotationnelles	24
a. Introduction	24
b. Hamiltonien d'interaction quadripolaire électrique	25
c. Moment cinétique F	25
d. Tenseur du couplage quadripolaire électrique	27
e. Calcul de la structure énergétique	28
5. Détermination des structures moléculaires	30
6. Références bibliographiques du chapitre 1	31

**CHAPITRE 2 :**

<b>Notions générales sur les calculs de chimie quantique</b>	<b>33</b>
1. Introduction : utilité des calculs de chimie quantique	35
2. Résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode Hartree-Fock (HF)	36
a. Généralités et solution de l'équation pour l'état fondamental	36
b. Simplification du hamiltonien $\hat{H}$ : méthodes monoélectroniques	37
c. Simplification de la fonction d'onde $\Psi$ : méthode Hartree-Fock (HF)	37
1) Principe variationnel	37
2) Equations de Hartree-Fock	38
d. Résolution pratique des équations : la méthode L.C.A.O	40
e. Calcul des intégrales et choix des bases	40
f. Organisation d'un programme SCF	42
3. Méthodes post Hartree-Fock monoréférence	44
a. Introduction	44
b. Méthodes d'interaction de configuration	45
c. Méthodes de perturbation Møller-Plesset (MPn)	46
d. Méthodes Clusters couplés CC	47

---

## Table des matières

---

4.	Méthodes de la fonctionnelle de la densité	48
a.	Introduction	48
b.	Description des fonctionnelles	50
5.	Méthodes de calcul des énergies relatives	52
a.	Introduction	52
b.	Description des méthodes d'intérêt	52
6.	Précision de la méthode et de la taille de la base	54
7.	Conclusion	57
8.	Références bibliographiques du chapitre 2	58

### **CHAPITRE 3 :**

#### **Le spectromètre à impulsions microondes à transformée**

#### **de Fourier couplé à un jet supersonique** \_\_\_\_\_ **61**

1.	Introduction aux spectromètres à impulsions microondes	63
2.	Principe de fonctionnement	63
a.	Phase d'excitation et de détection	63
b.	La cavité Pérot-Fabry : un amplificateur	66
c.	Synoptique du spectromètre	68
3.	Production des molécules en phase gazeuse	69
a.	Jet supersonique	69
b.	Signal moléculaire : effet Doppler	70
c.	Injecteur chauffé et ligne à vide	73
4.	Pilotage et performances	76
a.	Environnement Labview	76
b.	Performances du spectromètre	77
5.	Conclusion	78
6.	Références bibliographiques du chapitre 3	78

---

**PARTIE 2 : Flexibilité conformationnelle dans les amines, les sucres, et leurs complexes hydratés**

**CHAPITRE 4 :**

<b>Les sucres C<sub>n</sub> (n = 2 – 4) et leurs complexes hydratés</b>	<b>79</b>
1. Introduction et motivations générales	81
2. Complexe hydraté du glycolaldéhyde	83
a. Mise en évidence expérimentale	83
b. Etude conformationnelle théorique	86
c. Flexibilité conformationnelle dans le complexe glycolaldéhyde-eau	89
d. Discussion	92
3. Structure hyperfine des sucres en C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub>	94
a. Introduction	94
b. Mise en évidence expérimentale	94
c. La molécule de glycolaldéhyde	95
d. La molécule de 1,3-Dihydroxyacétone	99
e. Conclusion	100
4. Des sucres C <sub>3</sub> à leurs complexes hydratés	101
a. Test de faisabilité sur les sucres C <sub>3</sub>	101
b. Etude structurale des sucres C <sub>3</sub> hydratés	102
5. Etude structurale des sucres C <sub>4</sub> : érythrose, thréose et érythrulose	106
a. Méthodologie de calcul	106
b. Structures les plus stables	107
6. Références bibliographiques du chapitre 4	117

**CHAPITRE 5 :**

<b>Etude d'amines et de leurs complexes hydratés</b>	<b>119</b>
1. Introduction et motivations générales	121
2. Etude d'une amine secondaire : le N-phénylformamide	122
a. Introduction et études précédentes	122
b. Résultats expérimentaux	123
1) Conditions expérimentales	123
2) Conformère Z : une structure plane	125
3) Conformère E : une structure non plane	126
4) Concentration et énergie relative Z/E	128
c. Calculs <i>ab initio</i> : controverse Z/E	128
1) Une méthodologie pour la spectroscopie haute résolution	128

---

## Table des matières

---

2)	Calcul des structures et paramètres spectroscopiques	129
d.	Conclusion	131
3.	Etude d'une amine primaire : le benzamide	132
a.	Introduction et études précédentes	132
b.	Calculs <i>ab initio</i>	133
1)	Calcul d'une structure d'équilibre	133
2)	Calcul des paramètres spectroscopiques	134
c.	Spectres et analyse : structure expérimentale	136
d.	Mouvements de grande amplitude	139
1)	Configurations équivalentes	140
2)	Etude à deux coordonnées de la torsion-inversion	140
e.	Conclusions	142
4.	Complexe hydraté urée-eau	143
a.	Introduction et étude de la molécule d'urée	143
b.	Etude théorique de la micro-solvatation de la molécule d'urée	145
c.	Résultats expérimentaux : le complexe ammoniac-eau	150
d.	Conclusions et perspectives	153
5.	Références bibliographiques du chapitre 5	153

## **CHAPITRE 6 :**

	<b>Etude de la molécule chirale CHClFI</b>	<b>157</b>
1.	Introduction et motivations	159
2.	Expérience : synthèse et spectres	161
a.	Synthèse de la molécule chirale CHClFI	161
b.	Spectres microondes et millimétriques	161
c.	Identification et analyse	164
3.	Calculs <i>ab initio</i>	167
a.	Calcul d'une structure précise à l'équilibre	167
b.	Calcul des paramètres spectroscopiques	168
4.	Discussion	170
a.	Constantes de rotation et distorsion centrifuge quartique	170
b.	Structure hyperfine des atomes d'iode et de chlore	171
c.	Moment dipolaire électrique	173
5.	Conclusion	173
6.	Références bibliographiques du chapitre 6	173

	<b>Conclusion générale</b>	<b>175</b>
--	----------------------------	------------

---

---

<b>Annexes</b>	<b>181</b>
<b>Annexe 1 :</b>	
<i>Tableaux de constantes et de facteurs de conversion</i>	183
<b>Annexe 2 :</b>	
<i>Conformational Flexibility in Hydrated Sugars: the Glycolaldehyde-Water Complex</i>	187
<b>Annexe 3 :</b>	
<i>The hyperfine structure of sugars investigated by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations</i>	197
<b>Annexe 4 :</b>	
<i>Structures à l'équilibre issues des calculs B3LYP/ 6-311++G(2df,p) pour les conformères les plus stables des complexes glycéraldéhyde-eau et DHA-eau</i>	205
<b>Annexe 5 :</b>	
<i>The conformational flexibility in N-phenylformamide: An ab initio approach supported by microwave spectroscopy</i>	209
<b>Annexe 6 :</b>	
<i>The trans-isomer of formamide studied by microwave Fourier transform spectroscopy</i>	217
<b>Annexe 7 :</b>	
<i>Transitions expérimentales des isotopologues <math>C_7H_7^{14}N</math> et <math>C_7H_7^{15}N</math> du benzamide</i>	223
<b>Annexe 8 :</b>	
<i>The Chiral Molecule CHClFI: First Determination of Its Molecular Parameters by Fourier Transform Microwave and Millimeter-Wave Spectroscopies Supplemented by ab Initio Calculations</i>	231
<b>Annexe 9 :</b>	
<i>Chlorofluoroiodomethane as a potential candidate for parity violation measurements</i>	243
<b>Annexe 10 :</b>	
<i>Structural and Conformational Properties of 2-Propenylgermane (Allylgermane) Studied by Microwave and Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations</i>	259
<b>Annexe 11 :</b>	
<i>Microwave Spectrum, Structure, and Quantum Chemical Studies of a Compound of Potential Astrochemical and Astrobiological Interest : Z-3-Amino-2 propenenitrile</i>	269

---

# Introduction générale

### 1. Introduction générale

Le succès de la vie sur la terre est lié à la stabilité de briques modèles qui constituent les biomolécules<sup>1</sup>. La compréhension de la vie au niveau moléculaire est un véritable challenge pour les scientifiques. C'est un vaste sujet de recherche qui motive fortement la communauté des biologistes, biochimistes, biophysiciens, physiciens et chimistes. Même si les processus biologiques ont surtout lieu en phase condensée, l'étude de briques modèles et du processus de microsolvation en phase gaz pourrait apporter des réponses aux phénomènes biologiques. Plusieurs questions peuvent être posées :

- *Quelles sont les structures des différents conformères de biomolécules ?*
- *Comment les liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires stabilisent-elles les différents conformères ?*
- *Quel est le rôle du solvant, notamment l'eau ?*
- *Les structures des briques isolées sont-elles transposables en phase condensée ?*
- *Quel est le rôle et la dynamique des mouvements de grande amplitude ?*

Grâce à la spectroscopie, qui étudie l'interaction entre la matière et le rayonnement, nous pouvons remonter aux structures moléculaires à partir de la cartographie des niveaux énergétiques. Nous pouvons sonder les forces *intra-* et *intermoléculaires* qui stabilisent ces systèmes, notamment les liaisons hydrogène ou les interactions de van der Waals.

De plus, la phase gazeuse permet d'étudier les molécules isolées et leurs complexes hydratés, ce qui est très intéressant dans le cadre de systèmes d'intérêt biologique. La phase gaz permet de caractériser les molécules en absence de solvant (notamment l'eau) et d'ajouter, ensuite, un nombre limité de molécules du solvant pour sonder le rôle de l'environnement. Les calculs de chimie quantique sont au rendez-vous, ils sont une aide précieuse pour l'analyse des données expérimentales car ils permettent de prédire les structures les plus stables. L'analyse de ces données permet une caractérisation précise des liaisons *intra-* et *intermoléculaires* pour les structures les plus stables.

A la fin des années 1970, apparaît une nouvelle technique de spectroscopie microonde appelée « **Spectroscopie à transformée de Fourier** »<sup>2</sup>. Au début des années 1980, cette technique est couplée à un « **jet supersonique** »<sup>3</sup>. Elle permet d'obtenir une résolution fréquentielle et une sensibilité qui dépassent celles des spectromètres d'absorption de l'époque. Cette technique va s'imposer dans de nombreux groupes de spectroscopie dans le monde. Aussi la technique du jet supersonique a très vite été proposée pour l'étude de complexes (van der Waals ou liaisons hydrogène)<sup>4</sup>. Cette méthode permet de caractériser des complexes très faiblement liés et non-stables à température ambiante en sondant des niveaux de rotation à très basse température (quelque Kelvins).

De nos jours les investigations des équipes de spectroscopie micro-onde portent sur :

- des spectres difficiles à modéliser :
  - mouvements de grande amplitude.
  - états de vibration excités en interaction.
- des espèces chimiques difficiles à produire :
  - espèces instables ou très réactives (radicaux, ions ...).
  - espèces qui sont faiblement liées entre elles (**complexes à liaison hydrogène ou complexes de van der Waals**).
  - espèces à très faible tension de vapeur à température ambiante, notamment les **molécules d'intérêt biologique**. Des techniques de vaporisation doivent être mises en œuvre.

Les signatures spectrales des molécules, enregistrées en laboratoire, sont aussi essentielles pour la recherche et l'identification de ces espèces aussi bien dans l'atmosphère terrestre (transparente aux micro-ondes) que dans l'univers à travers l'enregistrement de leurs spectres micro-onde et millimétrique. Concernant l'étude des sucres en phase gazeuse par spectroscopie à haute résolution, nous pouvons citer les travaux de H. Møllendal<sup>5</sup> et S. L. W. Weaver et al.<sup>6</sup> concernant la détection du glycolaldéhyde (le plus petites sucre) par spectroscopie microonde et millimétrique, ainsi que le travail de F. J. Lovas et al.<sup>7</sup> et S. L. Widicus et al.<sup>8</sup> concernant la détection du glyceraldéhyde et 1,3-dihydroxypropanone dans la région microonde et millimétrique. Le milieu interstellaire est le siège de réactions chimiques complexes. La découverte récente de molécules prébiotiques telles que des sucres monosaccharides, le glycolaldéhyde ( $C_2H_4O_2$ ) dans le nuage interstellaire SgrB2<sup>9,10,11,12</sup> et de la cétone 1,3-dihydroxy-2-propanone ( $C_3H_6O_3$ ) dans le météorite Murchinson<sup>13</sup>, encourage la communauté des radioastronomes et des spectroscopistes. Par ailleurs, un travail récent sur la détection sensible de gaz très toxiques tel que le sarin<sup>14</sup> a été fait par une équipe américaine du NIST. Ce travail illustre les possibilités de détection sensible de gaz hostiles par spectroscopie micro-ondes à transformée de Fourier.

Nous pouvons également citer les travaux récents du groupe de W. Jäger et A.R.W. McKellar sur l'étude de molécules piégées dans des nano-gouttes d'hélium. Leurs études sur les molécules  $OCS^{15}$  et  $N_2O^{16}$  permettent d'aborder les propriétés de superfluidité.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux molécules d'intérêt biologique telles que les sucres, les amines et leurs complexes hydratés. Les expériences par spectroscopie microonde permettent surtout la détermination des structures les plus stables de biomolécules. Les liaisons hydrogène stabilisent les biomolécules et jouent un rôle très important dans les processus d'hydratation. Plusieurs équipes dans le monde se sont intéressées à ce type d'études. Le groupe de J. P. Simons<sup>17</sup> étudie par spectroscopie laser en phase gazeuse couplée à un jet supersonique les mono- et disaccharides et leur complexes hydratés. Ils utilisent une technique de double résonance UV/IR qui permet d'obtenir le spectre UV et ensuite de sélectionner une conformation donnée pour obtenir le spectre IR dans la région infrarouge (autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) et infrarouge moyen (autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  grâce à la source à électrons

libres FELIX). Ces derniers travaux portent sur l'étude de dimanosides<sup>18</sup>, et de fucopyranoside et de leurs complexes hydratés<sup>19</sup>. Le groupe de M. Mons<sup>20</sup> travaille sur le même principe, mais cette fois appliqué à la caractérisation de chaînes peptidiques avec un nombre d'acides aminés réduit<sup>21,22</sup>. Le groupe de G. Meijer et G.V. Helden<sup>23</sup> étudie, par la même technique, les biomolécules en phase gaz et leurs complexes hydratés. Leurs derniers travaux portent sur l'étude d'une protéine formée par 104 acides aminés<sup>24</sup> et l'étude de chaînes peptidiques<sup>25</sup>. Le groupe de T. S. Zwier<sup>26</sup> travaille sur l'analyse conformationnelle des molécules d'intérêt biologique et de leurs complexes hydratés telles que les éthynylstyènes, tryptophane ou tryptamine en utilisant des techniques UV/IR ainsi que la détection de spectres de fluorescence. Le lecteur peut consulter les références<sup>27,28</sup> pour plus d'information.

Concernant la spectroscopie microonde, plusieurs équipes dans le monde se sont intéressées à l'étude de biomolécules et de leurs complexes hydratés. Nous pouvons citer par exemple le groupe de W. Caminati<sup>29</sup> qui travaille depuis peu avec une expérience microonde à transformée de Fourier couplée à un jet supersonique en complément de spectromètres dédiés à la région millimétrique. Leurs derniers travaux portent sur l'étude des complexes hydratés du pyrrolidine-eau<sup>30</sup>, pyrimidine-eau<sup>31</sup> ou l'étude de l'acétylacétone<sup>32</sup>. Avec la même démarche expérimentale, le groupe de J. L. Alonso<sup>33</sup> s'intéresse aux acides aminés, aux neurotransmetteurs et à leurs complexes hydratés. Nous pouvons citer leurs derniers travaux sur la bêta alanine<sup>34</sup> et l'hydroxyproline<sup>35</sup>. Enfin le groupe de Y. Endo<sup>36</sup> s'intéresse aux molécules et radicaux d'intérêt atmosphérique et à leurs complexes avec de l'eau ou des gaz rares comme l'argon. Nous pouvons citer à titre d'exemple leurs derniers travaux concernant la caractérisation du radical HOOO<sup>37</sup> et le complexe HO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sup>38</sup>.

Une autre approche utilisée pour l'étude de systèmes moléculaires d'intérêt biologique est la spectroscopie térahertz. Cette fois l'étude est centrée sur le spectre d'une molécule dans l'infrarouge lointain. Le groupe de Plusquellic<sup>39</sup> utilise un spectromètre térahertz à haute résolution pour l'étude des biomolécules telles que la biotine<sup>40</sup> ou des chaînes d'acides aminés telle que la trialanine<sup>41</sup> pour analyser les modes basse fréquences.

Enfin depuis l'explosion des performances informatiques, les calculs de chimie quantique de haute qualité sont disponibles pour des molécules de taille moyenne comportant de l'ordre de la dizaine d'atomes. Plus que la comparaison calcul-expérience, c'est la combinaison des données, non accessibles par l'expérience, issues de calculs de chimie quantique, avec des données expérimentales qui permet d'augmenter les connaissances fondamentales sur la géométrie de certaines molécules ou sur la caractérisation de nouvelles liaisons chimiques et des nouveaux conformères.

Le manuscrit que nous allons présenter est divisé en deux parties :

La **Partie 1** est intitulée "**Eléments théoriques et expérimentaux**". Elle vise à donner au lecteur les outils de base, autant théoriques qu'expérimentaux, permettant une meilleure compréhension des résultats présentés. Le **chapitre 1** est consacré à la spectroscopie de rotation. Nous allons présenter les hamiltoniens utilisés, les règles de sélection dans le cadre de transitions électriques dipolaires et la structure hyperfine des niveaux et transitions rotationnelles. Le **chapitre 2** vise à donner au lecteur les principes de base des calculs de chimie quantique, notamment les méthodes *ab initio* (HF, MPn, CC et IC) et les méthodes DFT (B3LYP par exemple) utilisées. Le **chapitre 3** présente les principes de fonctionnement de notre spectromètre à impulsions microondes, nous allons détailler notamment la production des molécules (complexées ou non) en phase gazeuse et la ligne à vide.

La **Partie 2** est intitulée "**Flexibilité conformationnelle dans les amines, les sucres, et leurs complexes hydratés**". Elle résume le travail effectué dans le cadre de cette thèse. Cette partie est divisée en trois chapitres. Le **chapitre 4** est consacré aux résultats obtenus pour l'étude des petits sucres et de leurs complexes hydratés. Nous allons présenter les résultats concernant le complexe hydraté du glycolaldéhyde, la structure hyperfine des molécules de glycolaldéhyde et de dihydroxyacétone, les complexes hydratés du glycéraldéhyde et du dihydroxyacétone, nous finirons par l'étude structurale des sucres érythrose, thréose et érythrose. Le **chapitre 5** est consacré aux résultats obtenus dans l'étude des amines et de leurs complexes hydratés. Les études menées sur le N-phénylformamide et le benzamide seront d'abord présentées suivi par les résultats sur le complexe urée-eau. Le **chapitre 6** est entièrement consacré à l'étude de la molécule chirale CHCIFI, le premier système étudié dans le cadre de cette thèse. Les publications associées à ces travaux sont présentées en **annexe**.

L'équipe **BioSimo** a bénéficié de plusieurs contrats pendant la durée de cette thèse. Nous pouvons nommer le contrat PCMI (Physico-Chimie du Milieu Interstellaire), un contrat Mi-lourd du CNRS, plusieurs contrats IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) et le contrat ANR NCPMOL (Non-Conservation de la Parité Moléculaire).

Enfin, j'ai personnellement contribué, mais de manière ponctuelle, à des travaux menés dans le cadre de collaborations internationales. Les publications dont je suis co-auteur sont présentées en annexe. Elles concernent la caractérisation du cis-amino-propènenitrile et de l'allylgermane.

**Références bibliographiques de l'introduction générale**

---

- <sup>1</sup> R. Weinkauff, J.P. Schermann, M.S. deVries, K. Kleinermanns, *Eur. Phys. J. D*, **20**, 309 (2002).
- <sup>2</sup> J. Ekkers and W.H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 448 (1976).
- <sup>3</sup> J. Ekkers and W.H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.*, **52(1)**, 33 (1981).
- <sup>4</sup> D.H. Levy, "The spectroscopy of very cold gases", *Science*, **214**, 263 (1981).
- <sup>5</sup> K.M. Marstokk, H. Mollendal, *J. Mol. Struct.*, **5**, 205 (1970).
- <sup>6</sup> S.L. Weaver, R.A.H. Butler, B.J. Drouin, D.T. Petkie, K.A. Dyl, F.C. De Lucia, G.A. Blake, *AP. J. Supp. Ser.*, **158**, 188 (2005).
- <sup>7</sup> F.J. Lovas, R.D. Suenram, D. Plusquellic, and H. Mollendal, *J. Mol. Spect.*, **222**, 263 (2003).
- <sup>8</sup> Susanna L. Widicus, Rogier Braakman, David R. Kent IV and Geoffrey A. Blake, *J. Mol. Spect.*, **224**, 101 (2004).
- <sup>9</sup> D.T. Halfen, A.J. Apponi, N. Woolf, R. Polt, L.M. Ziurys, *Ap. J.*, **639**, 237 (2006).
- <sup>10</sup> J.M. Hollis, P.R. Jewell, F.J. Lovas, A. Remijan, *Ap. J.*, **613**, L45-L48 (2004).
- <sup>11</sup> J.M. Hollis, S.N. Vogel, L.E. Snyder, P.R. Jewell, F.J. Lovas, *Ap.J.*, **554**, L81-L85 (2001).
- <sup>12</sup> J.M. Hollis, F.J. Lovas, P.R. Jewell, *Ap. J.*, **540**, L107-L110 (2000).
- <sup>13</sup> G. Cooper, N. Kimmich, W. Bellsle, J. Sarinanna, K. Brabham, L. Garrel, *Nature*, **414**, 879 (2001).
- <sup>14</sup> A. R. H. Walker, R. D. Suenram, A. Samuels, J. Jensen, M. W. Ellzy, J. M. Lochner, and D. Zeroka, *J. Mol. Spectrosc.*, **207**, 77, (2001).
- <sup>15</sup> J. Tang, Y. Xu, A.R.W. McKellar, and W. Jäger, *Science*, **297**, 2030 (2002).
- <sup>16</sup> Y. Xu, W. Jäger, J. Tang, and A.R.W. McKellar, *Nature*, **425**, 914 (2003).
- <sup>17</sup> <http://physchem.ox.ac.uk/~jps/>.
- <sup>18</sup> P. Çarçabal, I. Huenig, D. P. Gamblin, B. Liu, R. A. Jockusch, R. T. Kroemer, L. C. Snoek, A. J. Fairbanks, B. G. Davis, J.P. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **128(6)**, 1976 (2006).
- <sup>19</sup> P. Çarçabal, T. Patsias, I. Hunig, B. Liu, C. Kaposta, L.C. Snoek, D. P. Gamblin, B. G. Davis, J. P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8(1)**, 129 (2006).
- <sup>20</sup> <http://www-lfp.cea.fr/>.
- <sup>21</sup> W. Chin, F. Piuzzi, I. Dimicoli, M. Mons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1033 (2006).
- <sup>22</sup> W. Chin, F. Piuzzi, J.P. Dognon, I. Dimicoli, B. Tardivel, M. Mons, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11900 (2005).
- <sup>23</sup> <http://www.fhi-berlin.mpg.de/mp/helden/>.
- <sup>24</sup> J. Oomens, N. Polfer, D.T. Moore, L. van der Meer, A.G. Marshall, J.R. Eyler, G. Meijer, G. von Helden, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 1345 (2005).
- <sup>25</sup> I. Compagnon, J. Oomens, G. Meijer, G. von Helden, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3592 (2006).
- <sup>26</sup> <http://www.chem.purdue.edu/zwier/>
- <sup>27</sup> Talitha M. Selby, Jasper R. Clarkson, Diane Mitchell, James A. J. Fitzpatrick, Hsiupu D. Lee, David W. Pratt, and Timothy S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4484 (2005).
- <sup>28</sup> Jaime A. Stearns, Alope Das, and Timothy S. Zwier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2605 (2004).
- <sup>29</sup> <http://www.ciam.unibo.it/free-jets/>
- <sup>30</sup> W. Caminati, A. Dell'Erba, G. Maccaferri, P. G. Favero, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2616 (1998).

<sup>31</sup> S. Melandri, M. E. Sanz, W. Caminati, P. G. Favero, Z. Kisiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11504 (1998).

<sup>32</sup> W. Caminati, Jens-Uwe Grabow, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 854 (2006).

<sup>33</sup> <http://www3.uva.es/gem/>

<sup>34</sup> M. Eugenia Sanz, A. Lessari, M. Isabel Peña, V. Vaquero, V. Cortijo, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3812 (2006).

<sup>35</sup> A. Lessari, E. J. Cocinero, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2572 (2005).

<sup>36</sup> <http://dbs.c.u-tokyo.ac.jp/labs/endo/index.html.en>

<sup>37</sup> K.Suma, Y.Sumiyoshi, Y.Endo, *Science*, **308**, 1885 (2005).

<sup>38</sup> K.Suma, S. Yoshihiro, Y.Endo, *Science*, **311**, 1278 (2006).

<sup>39</sup> <http://physics.nist.gov/Divisions/Div844/staff/Gp6/plusquellic.html>

<sup>40</sup> T.M. Korter and D.F. Plusquellic, *Chem. Phy. Lett.*, **385**, 45 (2004).

<sup>41</sup> K. Siegrist, C.R. Bucher, I. Mandelbaum, A.R. Hight Walker, R. Balu, S.K. Gregurick, D.F. Plusquellic, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5764 (2006).

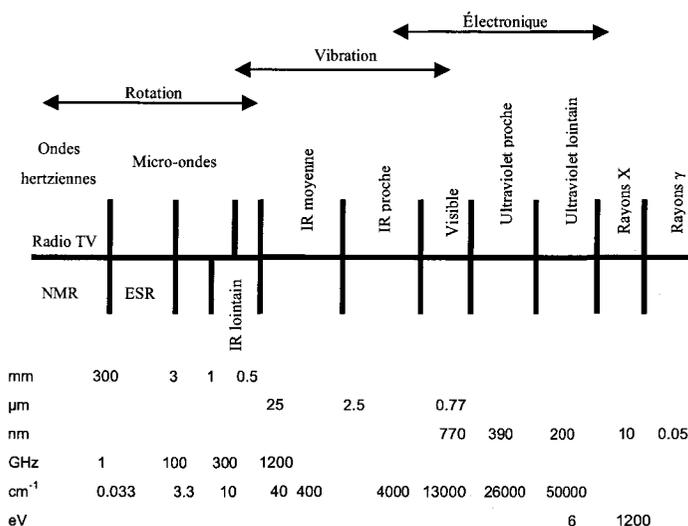
**PARTIE 1 :**  
**Eléments théoriques et**  
**expérimentaux**

**CHAPITRE 1 :**  
**Spectroscopie de rotation**

## 1. Introduction à la spectroscopie de rotation

La spectroscopie<sup>1</sup> est la science expérimentale qui permet d'analyser l'interaction entre un milieu matériel (gaz, liquide ou solide) et le rayonnement électromagnétique. Cette interaction, révélée par un « spectre » nous permet d'établir la cartographie des niveaux d'énergie du système, et ces niveaux énergétiques permettent de remonter, pour les molécules, à des données essentielles sur la structure électronique, les fréquences de vibration des liaisons et la géométrie. Ces spectres donnent aussi des informations macroscopiques sur les grandeurs thermodynamiques du milieu étudié : pression et température par exemple.

La *figure 1.1* illustre le spectre électromagnétique de la lumière. En particulier, la spectroscopie de rotation est la branche de la spectroscopie qui étudie l'interaction d'un milieu matériel avec une onde électromagnétique dans la région spectrale, radiofréquences, microondes, millimétrique et submillimétrique dont la fréquence est comprise entre des valeurs de l'ordre du GHz jusqu'à des valeurs de l'ordre du THz<sup>1</sup>. Le spectre de rotation donne des informations sur les niveaux rotationnels qui sont directement reliées à la structure moléculaire. Quelques unités d'intérêt utilisées dans ce manuscrit sont données dans l'*annexe 1*.



**Figure 1.1 :** Spectre électromagnétique de la lumière.

Les premiers travaux de spectroscopie microonde en phase gazeuse datent de 1933. Ils portaient sur la mise en évidence de la bande d'absorption correspondant à la transition d'inversion de l'ammoniac<sup>2</sup>. C'est surtout après la seconde guerre mondiale, suite aux développements technologiques sur les **RADAR**, que la spectroscopie microonde s'est développée. Les techniques expérimentales et plusieurs résultats de l'époque peuvent être trouvés dans l'ouvrage de C.H. Townes<sup>3</sup>. Les instruments de l'époque enregistraient le spectre d'absorption du gaz en interaction avec un rayonnement microonde émis par des tubes électroniques. Certains ont été remplacés plus tard par des synthétiseurs de fréquences. Grâce à des techniques de modulation utilisant l'effet Stark, une très bonne sensibilité était disponible.

<sup>1</sup> 1 THz = 10<sup>12</sup> Hz.

Dès ce moment, la spectroscopie microonde s'impose comme une technique très performante pour la détermination des propriétés physico-chimiques des molécules<sup>4</sup>, telles que:

- Géométrie : distances de liaisons et angles.
- Moment dipolaire électrique.
- Moments quadripolaires électrique et magnétique.

## 2. Hamiltonien de rotation

Cette section vise à introduire les notions indispensables à la compréhension des résultats. Plus de détails peuvent être trouvés dans les ouvrages de W.Gordy et R.L. Cook<sup>1</sup>, C.H. Townes et A.L. Schawlow<sup>3</sup>, P.R. Bunker et P. Jensen<sup>5</sup>, et H.W. Kroto<sup>6</sup>.

### a. Séparation des mouvements nucléaire et électronique

L'équation fondamentale de la mécanique quantique est l'équation d'onde de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (1.1)$$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) = E\psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) \quad (1.2)$$

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien moléculaire,  $\psi(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i)$  est la fonction d'onde (fonction propre) moléculaire dépendante de coordonnées nucléaires  $\mathbf{R}_\mu$  et électroniques  $\mathbf{r}_i$  et  $E$  est l'énergie moléculaire (énergie propre).

La relation (1.1) exprime une équation dépendante du temps, et la relation (1.2) exprime le cas stationnaire. Les états pour lesquels l'énergie a des valeurs déterminées sont des états stationnaires. L'état stationnaire avec l'énergie propre la plus petite s'appelle l'état fondamental du système. Nous travaillons dans le cadre de l'état stationnaire où la variable temps « t » est fixée et nous supposons que le problème n'évolue pas dans le temps.

Dans le cas d'un système moléculaire, l'hamiltonien  $\hat{H}$  est la somme de contributions cinétiques des noyaux  $T_n$  et des électrons  $T_e$  et des potentiels d'interaction entre les noyaux  $V_{nn}$ , entre les électrons  $V_{ee}$  et entre les noyaux et les électrons  $V_{ne}$ . Ces équations ont la forme, en unités atomiques (**u.a**) :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} \quad (1.3)$$

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{\mu} \left( \frac{\vec{\nabla}_{\mu}^2}{m_{\mu}^N} \right) \quad (1.4)$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 \quad (1.5)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu<\mu} \left( \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{R_{\mu\nu}} \right) \quad (1.6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i<j} \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (1.7)$$

$$V_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \left( \frac{-Z_\mu e^2}{r_{\mu i}} \right) \quad (1.8)$$

Où  $m_\mu^N$  est la masse des noyaux et  $m_e$ , celle des électrons,  $Z$  est le numéro atomique du noyau et  $r_{ij}$  est la distance électron-électron,  $r_{\mu i}$  la distance électron-noyau et  $R_{\mu\nu}$  la distance noyau-noyau.

La résolution exacte de l'équation (1.2) n'est pas possible pour un système de plus d'un électron et nous sommes conduits à faire des approximations pour simplifier le problème. D'abord le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux, nous pouvons séparer le problème global en deux : un concernant les noyaux et un autre concernant les électrons. Cela veut dire que le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel électronique moyen  $V$  créé par les électrons, c'est l'approximation de **Born-Oppenheimer**. D'une part l'hamiltonien peut être exprimé selon :

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{electronique}} + \hat{H}_{\text{nucléaire}} \quad (1.9)$$

$$\hat{H}_{\text{electronique}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (1.10)$$

$$\hat{H}_{\text{nucléaire}} = T_n + V_{nn} \quad (1.11)$$

D'autre part la fonction d'onde peut être exprimée selon :

$$\psi^{\text{tot}}(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) = \psi^{\text{elect}}(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) \psi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_\mu) \quad (1.12)$$

Et l'énergie s'exprime selon :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{elect}} + E_N \quad (1.13)$$

L'équation (1.2) peut être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique :

$$\hat{H}_{\text{electronique}} \psi^{\text{elect}}(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) = E_{\text{elect}} \psi^{\text{elect}}(\mathbf{R}_\mu, \mathbf{r}_i) \quad (1.14)$$

$$\hat{H}_{\text{nucléaire}} \psi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_\mu) = E_{\text{nucl}} \psi^{\text{nucl}}(\mathbf{R}_\mu) \quad (1.15)$$

L'hamiltonien total est divisé en deux contributions, électronique (1.10) et nucléaire (1.11). Il en va de même pour l'énergie. La fonction électronique dépend de façon paramétrique des coordonnées nucléaires  $\mathbf{R}_\mu$ ,  $\mathbf{r}_i$  sont les coordonnées électroniques. Nous pouvons obtenir une solution différente pour chaque configuration nucléaire. Cette séparation du mouvement des noyaux et de celui des électrons donne naissance à la notion de « **surface de potentiel** » car nous pouvons balayer l'ensemble des énergies électroniques pour chaque configuration nucléaire.

L'expression qui nous donne l'énergie totale du système pour une configuration nucléaire donnée est :

$$\hat{H}_{\text{total}} \Psi^{\text{tot}}(\mathbf{R}_{\mu}, \mathbf{r}_i) = E_{\text{tot}} \Psi^{\text{tot}}(\mathbf{R}_{\mu}, \mathbf{r}_i) \quad (1.16)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de scinder le mouvement de la molécule en une partie électronique et une partie nucléaire. Pour le problème nucléaire, il faut tenir compte des contributions de vibration, rotation, et translation. Il faut préciser que grâce aux conditions d'Eckart<sup>5</sup>, qui repère la molécule par rapport au centre de masse, la séparation de la translation et vibration-rotation est possible. Par contre le mouvement de rotation et celui de vibration sont liés par des termes non nuls, minimisés par la seconde condition d'Eckart, qui couplent les deux. En première approximation on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique pour la vibration et du rotateur rigide pour la rotation. Cela permet de séparer ces deux mouvements à l'ordre zéro :

$$\hat{H}_{\text{vr}}^0 = \hat{H}_{\text{r}}^0 + \hat{H}_{\text{v}}^0 \quad (1.17)$$

$$\Psi^0_{\text{vr}} = \Psi^0_{\text{v}} \Psi^0_{\text{r}} \quad (1.18)$$

$$\hat{H}_{\text{r}}^0 \Psi^0_{\text{r}} = E^0_{\text{r}} \Psi^0_{\text{r}} \quad (1.19)$$

$$\hat{H}_{\text{v}}^0 \Psi^0_{\text{v}} = E^0_{\text{v}} \Psi^0_{\text{v}} \quad (1.20)$$

$$E^0_{\text{vr}} = E^0_{\text{v}} + E^0_{\text{r}} \quad (1.21)$$

Toutefois, un hamiltonien de vibration-rotation<sup>5</sup> est nécessaire pour notre étude, il s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{m,n} \hat{H}_{mn} \quad (1.22)$$

$\mathbf{m}$  représente le degré des opérateurs vibrationnels  $\hat{Q}$  (coordonnées normales) et  $\hat{P}$  (moment angulaire vibrationnel) et  $\mathbf{n}$  représente le degré de l'opérateur moment angulaire rovibronique  $\hat{J}$ . Cet hamiltonien peut être exprimé d'une façon simplifiée comme :

$$\hat{H} = \left( \hat{Q}, \hat{P} \right)^{\mathbf{m}} \hat{J}^{\mathbf{n}} \quad (1.23)$$

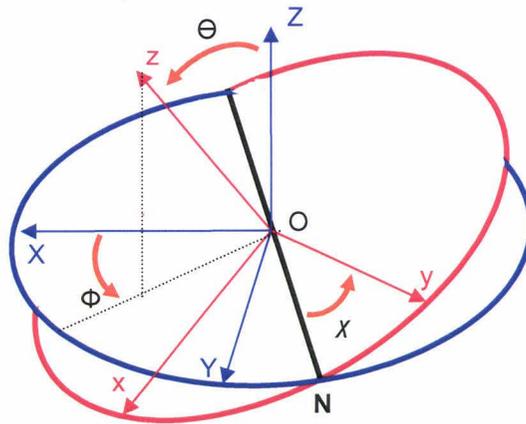
Nous pouvons distinguer différentes contributions selon la valeur de  $m$  et  $n$  :  $\hat{H}_{20}$  est l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique,  $\hat{H}_{30}, \hat{H}_{40}$  sont les corrections anharmoniques,  $\hat{H}_{02}$  est l'hamiltonien du rotateur rigide  $\hat{H}_{\text{RR}}$ ,  $\hat{H}_{12}$  est l'hamiltonien de distorsion centrifuge  $\hat{H}_{\text{DC}}$ ,  $\hat{H}_{21}$  est celui de l'interaction de Coriolis.

**b. Le rotateur semirigide**

L'hamiltonien exprimé comme une contribution du rotateur rigide plus une contribution due à la distorsion centrifuge s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{SR} = \hat{H}_{RR} + \hat{H}_{DC} \quad (1.24)$$

Nous allons détailler les hamiltoniens  $\hat{H}_{02} = \hat{H}_{RR}$  et  $\hat{H}_{12} = \hat{H}_{DC}$  et la structure énergétique associée. La rotation d'une molécule polyatomique non-linéaire peut être traitée dans un repère fixe  $(X, Y, Z)$ , avec l'origine au centre de masse (O) de la molécule. Son mouvement de rotation est caractérisé par trois coordonnées : les angles d'Euler  $(\Theta, \Phi, X)$  qui définissent la position du repère principal d'inertie  $(x, y, z)$  par rapport au système d'axes  $(X, Y, Z)$  (figure 1.2). L'orientation des axes est choisie pour obtenir un tenseur d'inertie où seuls les éléments diagonaux sont non nuls, comme expliqué ci-dessous. La transformation entre les deux repères se fait avec la matrice des cosinus directeurs  $\lambda_{\alpha\xi}$ , où  $\alpha = x, y, z$  et  $\xi = X, Y, Z$ . Les cosinus directeurs sont fonctions des angles d'Euler<sup>5,6</sup>.



**Figure 1.2 :** Définition des angles d'Euler<sup>1</sup>  $\Theta, \Phi, X$  pour le passage entre le repère fixé au centre de masse (O) du système moléculaire  $(x, y, z)$  et le repère fixé dans l'espace  $(X, Y, Z)$ . La ligne N représente l'intersection entre les plans  $xy$  et  $XY$ , elle est appelée ligne de nœuds.

Dans le repère  $(X, Y, Z)$ , le tenseur d'inertie de la molécule est défini sous la forme :

$$I_{XYZ} = \begin{pmatrix} I_{XX} & I_{YX} & I_{ZX} \\ I_{XY} & I_{YY} & I_{ZY} \\ I_{XZ} & I_{YZ} & I_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Où les éléments du tenseur sont définis par les équations :

$$\begin{aligned} I_{XX} &= \sum_i m_i (Y_i^2 + Z_i^2) & I_{YY} &= \sum_i m_i (Z_i^2 + X_i^2) & I_{ZZ} &= \sum_i m_i (X_i^2 + Y_i^2) \\ I_{XY} &= I_{YX} = -\sum_i m_i X_i Y_i & I_{ZX} &= I_{XZ} = -\sum_i m_i X_i Z_i & I_{YZ} &= I_{ZY} = -\sum_i m_i Y_i Z_i \end{aligned} \quad (1.26)$$

Où  $m_i$  est la masse de l'atome  $i$ . Pour traiter la rotation moléculaire, l'hamiltonien de rotation est exprimé dans le système moléculaire  $(x,y,z)$ . Par diagonalisation du tenseur d'inertie (1.25), nous obtenons le repère principal d'inertie (vecteurs propres) et les moments principaux d'inertie (valeurs propres). L'hamiltonien du rotateur rigide peut s'écrire en unités réduites :

$$\hat{H}_{RR} = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{J}_x^2}{I_{xx}} + \frac{\hat{J}_y^2}{I_{yy}} + \frac{\hat{J}_z^2}{I_{zz}} \right) \quad (1.27)$$

$\hat{J}_i$  ( $i=x,y,z$ ) représente les composantes de l'opérateur  $\hat{J}$  moment cinétique de rotation sur l'axe  $\mathbf{i}=\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  et  $I_{ii}$  les moments principaux d'inertie. Il existe six façons différentes d'attribuer les axes  $x, y, z$  aux axes d'inertie  $(a, b, c)$  et par convention  $I_A \leq I_B \leq I_C$ . Seules deux de ces six façons sont utilisées dans ce travail : représentation I<sup>r</sup> ( $x=b, y=c, z=a$ ) et III<sup>r</sup> ( $x=a, y=b, z=c$ ). Dans le repère  $(a,b,c)$ , l'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{RR} = \left( A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \right) \quad (1.28)$$

où l'on a introduit les constantes principales de rotation  $A, B$  et  $C$ , elles mêmes fonctions des moments principaux d'inertie ( $I_A, I_B$  et  $I_C$ ). Elles sont exprimées en unités d'énergie (Joules) sous la forme :

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_B} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_C} \quad (1.29)$$

où  $\hbar = h/2\pi$ . Dans l'analyse microonde, les constantes principales de rotation sont plus souvent exprimées en MHz, ou en  $\text{cm}^{-1}$  sous la forme<sup>2</sup> :

$$A(\text{cm}^{-1}) = \frac{16.8576314}{I_A \left( \text{amu} \text{ \AA}^2 \right)} \quad A(\text{MHz}) = \frac{5.0537907 \times 10^5}{I_A \left( \text{amu} \text{ \AA}^2 \right)} \quad (1.30)$$

Selon les valeurs de  $I_A, I_B$  et  $I_C$ , nous pouvons classer les molécules non-linéaires en trois catégories :

- 1- Les toupies sphériques :  $I_A=I_B=I_C$
- 2- Les toupies symétriques :
  - Aplatie ou oblate :  $I_A=I_B < I_C$  (représentation III<sup>r</sup>)
  - Allongée ou prolate :  $I_A < I_B=I_C$  (représentation I<sup>r</sup>)
- 3- Les toupies asymétriques :  $I_A \neq I_B \neq I_C$

<sup>2</sup>  $1 \text{ cm}^{-1} = 29979.25 \text{ MHz}$ ,  $1 \text{ MHz} = 3.33564 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$

Les nombres quantiques  $J$  et  $K$  se définissent par l'application des opérateurs  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{J}_z$  et  $\hat{J}_\pm$  sur les fonctions propres  $|J, K\rangle$ , en unités réduites, sous la forme :

$$\hat{J}^2 |J, K\rangle = J(J+1)|J, K\rangle \quad (1.31)$$

$$\hat{J}_z |J, K\rangle = K|J, K\rangle \quad (1.32)$$

$$\hat{J}_\mp |J, K\rangle = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} |J, K \pm 1\rangle \quad (1.33)$$

Le nombre quantique  $K$  est défini selon:  $-J \leq K \leq J$ . Les seules valeurs possibles de  $J$  sont les nombres entiers ou demi-entiers positifs ou nuls.

La fonction d'onde rotationnelle  $\psi_r$  est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions de base  $|J, K\rangle$ . En l'absence de champs électriques et magnétiques les niveaux sont  $(2J+1)$  fois dégénérés en énergie.

$$\psi_r = \sum_i c_i |J, K\rangle_i \quad (1.34)$$

Pour les toupies symétriques et asymétriques nous allons résoudre le problème aux valeurs propres :

i) Toupie symétrique oblate, représentation III<sup>r</sup> ( $z = c, K = K_c$ ) :

$$\hat{H}_{02} = \hat{H}_{RR} = (C - B)\hat{J}_z^2 + B\hat{J}^2 \quad (1.35)$$

$$\langle J, K_c | \hat{H}_{RR} | J, K_c \rangle = E_r^0 = BJ(J+1) + (C - B)K_c^2 \quad (1.36)$$

ii) Toupie symétrique prolata, représentation I<sup>r</sup> ( $z = a, K = K_a$ ) :

$$\hat{H}_{02} = \hat{H}_{RR} = (A - B)\hat{J}_z^2 + B\hat{J}^2 \quad (1.37)$$

$$\langle J, K_a | \hat{H}_{RR} | J, K_a \rangle = E_r^0 = BJ(J+1) + (A - B)K_a^2 \quad (1.38)$$

Les niveaux d'énergie d'une toupie symétrique sont dégénérés en  $\pm K$ .

Dans le cas d'une toupie asymétrique, nous allons diagonaliser la matrice associée à l'hamiltonien (1.28) pour obtenir les énergies (valeurs propres) et les coefficients des vecteurs propres. Pour choisir un axe de quantification ( $a$  ou  $c$ ), nous faisons un lien avec les toupies symétriques. Le paramètre de Ray  $\kappa$  exprime l'asymétrie d'une molécule :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.39)$$

Avec  $\kappa = -1$  (limite prolata),  $\kappa = +1$  (limite oblate) et  $\kappa = 0$  (grande asymétrie)

On va utiliser la représentation I<sup>f</sup> lorsque la toupie est proche du cas prolatae ( $\kappa < 0, K = K_a$ ) et la représentation III<sup>f</sup> lorsqu'il est proche du cas oblate ( $\kappa > 0, K = K_c$ ).

L'expression de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}_{RR}$  d'une toupie asymétrique proche de la limite prolatae s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{02} = \hat{H}_{RR} = \left[ \left\{ A - \frac{1}{2}(B+C) \right\} \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B+C) \hat{J}^2 + \frac{1}{4}(B-C) \left( \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) \right] \quad (1.40)$$

Dans le cas d'une toupie asymétrique proche de la limite oblate :

$$\hat{H}_{02} = \hat{H}_{RR} = \left[ \left\{ C - \frac{1}{2}(A+B) \right\} \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(A+B) \hat{J}^2 + \frac{1}{4}(A-B) \left( \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) \right] \quad (1.41)$$

Nous pouvons obtenir les éléments de matrice diagonaux et non-diagonaux pour une toupie presque prolatae (I<sup>f</sup>,  $K=K_a, z=a$ ) sous la forme :

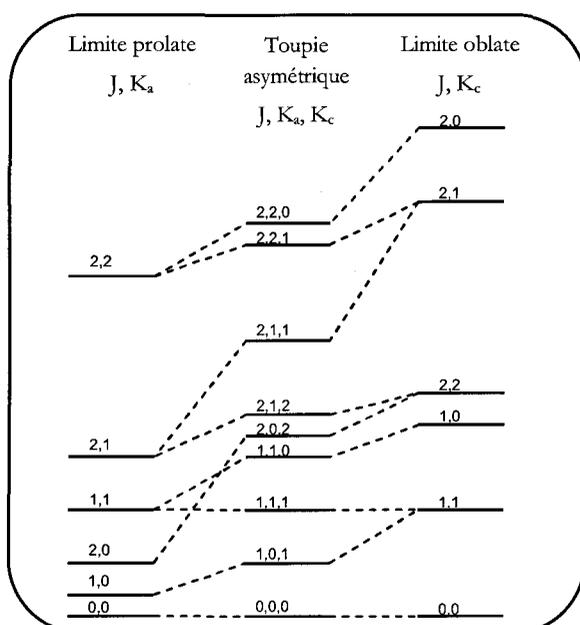
$$\langle J, K_a | \hat{H}_{RR} | J, K_a \rangle = AK_a^2 + \frac{1}{2}(B+C) [J(J+1) - K_a^2] \quad (1.42)$$

$$\langle J, K_a \pm 2 | \hat{H}_{RR} | J, K_a \rangle = \frac{1}{4}(B-C) \left[ J^2 - (K_a \pm 1)^2 \right] \left[ (J+1)^2 - (K_a \pm 1)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.43)$$

Lorsque la toupie asymétrique est plus proche de la limite oblate, on utilise la présentation III<sup>f</sup> ( $z = c$ ) et  $K = K_c$ . En utilisant les fonctions de base  $|J, K_c\rangle$  et le même raisonnement que pour le cas prolatae, on obtient les éléments diagonaux et non-diagonaux de la matrice hamiltonienne.

La présence d'éléments non-diagonaux en  $K$  ( $K_a$  ou  $K_c$ ) indique que les niveaux énergétiques pour une toupie asymétrique sont associés à une fonction d'onde qui est une combinaison linéaire de fonctions de base de valeurs de  $K$  ( $K_a$  ou  $K_c$ ) différentes.  $K_a$  ou  $K_c$  n'est plus un bon nombre quantique, et seul  $J$  est un bon nombre quantique. Cependant, la valeur relative des coefficients des vecteurs propres donne un poids prédominant à une valeur de  $K_a$  pour le cas presque prolatae et à une valeur de  $K_c$  pour le cas presque oblate.

De plus, la dégénérescence en  $K$  est levée en raison de la présence du terme  $\left( \hat{J}_+^2 - \hat{J}_-^2 \right)$  dans les équations (1.40 et 1.41) de l'opérateur hamiltonien. Il a été pris comme règle d'étiqueter les niveaux énergétiques d'une toupie asymétrique avec  $J, |K_a|, |K_c|$ . Dans la suite, pour alléger la notation, on omettra le signe de valeurs absolues et les niveaux seront notés  $J_{K_a K_c}$ . Dans le cas d'une toupie proche de la limite prolatae nous avons accès à  $J$  et  $K_a$ , et  $K_c$  sera déterminé grâce à un diagramme de corrélation (**figure 1.3**) avec les valeurs  $K_a + K_c = J, J+1$ . Dans le cas d'une toupie proche de la limite oblate, le raisonnement est le même mais on part de  $J$  et  $K_c$ .



**Figure 1.3 :** Schéma de corrélation entre les deux cas limites de toupies symétriques<sup>5</sup>.

L'expression de l'énergie des premiers niveaux de rotation exprimée en fonction des constantes de rotation A, B et C et en fonction du paramètre de Ray  $\kappa$  est donnée au **tableau 1.1** :

$J_{K_a K_c}$	$E(A, B, C)$	$E(\kappa)$
$0_{00}$	0	0
$1_{10}$	$A + B$	$\kappa + 1$
$1_{11}$	$A + C$	0
$1_{01}$	$B + C$	$\kappa - 1$
$2_{20}$	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$	$2(\kappa + \sqrt{\kappa^2 + 3})$
$2_{21}$	$4A + B + C$	$\kappa + 3$
$2_{11}$	$A + 4B + C$	$4\kappa$
$2_{12}$	$A + B + 4C$	$\kappa - 3$
$2_{20}$	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$	$2(\kappa - \sqrt{\kappa^2 + 3})$

**Tableau 1.1 :** Expression des niveaux d'énergie<sup>1</sup> en fonction de constantes de rotation A, B et C pour  $0 \leq J \leq 2$  (colonne de gauche) et de  $\kappa$  (colonne de droite). Les niveaux sont caractérisés par les nombres quantiques J,  $K_a$  et  $K_c$ .

Lorsque la molécule vibre, le tenseur d'inertie n'est plus constant et l'hypothèse du rotateur rigide n'est plus bonne. Watson<sup>7</sup> a montré que l'hamiltonien associé aux corrections de vibration-rotation peut être traité comme une série de puissances de l'opérateur  $\hat{J}$ . La forme de cet hamiltonien permet de tenir compte des corrections dues à la distorsion centrifuge. Plusieurs ouvrages peuvent être consultés par le lecteur décrivant l'hamiltonien de vibration-rotation dans les références<sup>1,5,6</sup>. Cet hamiltonien semirigide  $\hat{H}_{SR}$  s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{SR} = \sum_{p,q,r} h_{pqr} \left( \begin{matrix} \hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r \\ \hat{J}_x^r \hat{J}_y^q \hat{J}_x^p \end{matrix} \right) \quad (1.44)$$

Ou  $h_{pqr}$  est réel et représente les constantes de rotation lorsque  $p+q+r = 2$  et les constantes de distorsion centrifuge pour  $p+q+r > 2$ . Les constantes de distorsion centrifuge, sont classées en constantes d'ordre quartique, sextique...selon les puissances des opérateurs  $\hat{J}^2$  et  $\hat{J}_z$  et  $\hat{J}_\pm$ . Watson a montré que l'on peut réduire le nombre de ces constantes et obtenir un hamiltonien appelé réduit qui possède les mêmes valeurs propres que (1.44).

Il existe un grand nombre de réductions possibles de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}_{SR}$  du rotateur asymétrique, Watson a considéré deux de ces réductions: la réduction A et la réduction S.

### Réduction A

Les éléments de matrice  $\langle J, K | \hat{H}_{SR} | J, K' \rangle$  correspondant à  $|K - K'| > 2$  sont négligés. La matrice de l'opérateur hamiltonien a la même forme que celle du rotateur asymétrique rigide, la seule modification étant la présence de termes d'ordres plus élevés dans les éléments de matrice dus à la forme de  $\hat{H}_{SR}$  (eq. 1.44). L'hamiltonien de distorsion centrifuge d'ordre quartique et sextique s'écrit sous la forme<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{12}^{(A)} = \hat{H}_{DC}^{(A)} = & -\Delta_J \left( \hat{J}^2 \right)^2 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \left( \hat{J}_z^2 \right)^2 - \frac{1}{2} \left[ \left( \delta_J \hat{J}^2 + \delta_K \hat{J}_z^2 \right), \left( \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) \right]_+ \\ & + \Phi_J \left( \hat{J}^2 \right)^3 + \Phi_{JK} \left( \hat{J}^2 \right)^2 \hat{J}_z^2 + \Phi_{KJ} \left( \hat{J}_z^2 \right)^2 \hat{J}^2 + \Phi_K \left( \hat{J}_z^2 \right)^3 \\ & + \frac{1}{2} \left[ \left( \phi_J \left( \hat{J}^2 \right)^2 + \phi_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 + \phi_K \left( \hat{J}_z^2 \right)^2 \right), \left( \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) \right]_+ \end{aligned} \quad (1.45)$$

où  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$  et  $\delta_K$  représentent les constantes de distorsion centrifuge d'ordre quartique et  $\Phi_J$ ,  $\Phi_{JK}$ ,  $\Phi_{KJ}$ ,  $\Phi_K$ ,  $\phi_J$ ,  $\phi_{JK}$  et  $\phi_K$  celles d'ordre sextique.

Dans le cas d'une réduction-A, utilisée dans ce travail, les éléments de matrice s'écrivent sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle J, K | \hat{H}_{DC}^{(A)} | J, K \rangle = & -\Delta_J J^2 (J+1)^2 - \Delta_{JK} J(J+1) K^2 - \Delta_K K^4 \\ & + \Phi_J J^3 (J+1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + \Phi_{KJ} J(J+1) K^4 + \Phi_K K^6 \end{aligned} \quad (1.46)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K \pm 2 | \hat{H}_{DC}^{(A)} | J, K \rangle = & \left\{ -\delta_J J(J+1) - \frac{1}{2} \delta_K [(K \pm 2)^2 + K^2] + \phi_J J^2 (J+1)^2 + \right. \\ & \left. \frac{1}{2} \phi_{JK} J(J+1) [(K \pm 2)^2 + K^2] + \frac{1}{2} \phi_K [(K \pm 2)^4 + K^4] \right\} \\ & \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \}^{1/2} \end{aligned} \quad (1.47)$$

Les termes de distorsion centrifuge d'ordre supérieur (ordre huit, dix...), diagonaux et non-diagonaux ont une influence très faible et sont souvent négligés.

### Réduction S

Tous les éléments impliquant l'opérateur  $\hat{J}_z$  sont éliminés dans les éléments de matrice non-diagonaux de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}_{SR}$  du rotateur asymétrique. L'hamiltonien concernant les corrections en distorsion centrifuge d'ordre quartique et sextique s'écrit sous la forme<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{12}^{(S)} = \hat{H}_{DC}^{(S)} = & -D_j \left( \hat{J}^2 \right)^2 - D_{jk} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - D_K \left( \hat{J}_z^2 \right)^2 + d_1 \hat{J}^2 \left( \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) + d_2 \left( \hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4 \right) \\ & + H_j \left( \hat{J}^2 \right)^3 + H_{jK} \left( \hat{J}^2 \right)^2 \hat{J}_z^2 + H_{KJ} \left( \hat{J}_z^2 \right)^2 \hat{J}^2 + H_K \left( \hat{J}_z^2 \right)^3 \\ & + h_1 \left( \hat{J}^2 \right)^2 \left( \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) + h_2 \hat{J}^2 \left( \hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4 \right) + h_3 \left( \hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6 \right) \end{aligned} \quad (1.48)$$

où  $D_j$ ,  $D_{jK}$ ,  $D_K$ ,  $d_1$  et  $d_2$  représentent les constantes de distorsion centrifuge d'ordre quartique et  $H_j$ ,  $H_{jK}$ ,  $H_{jK}$ ,  $H_K$ ,  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_3$  celles d'ordre sextique.

### 3. Transitions électriques dipolaires

Le lecteur pourra trouver une information détaillée sur les règles de sélection dans les références<sup>1,5,8</sup>. Il est nécessaire de définir l'opérateur moment électrique dipolaire dans les référentiels du laboratoire et de la molécule sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \sum_r q_r (X_r \vec{e}_x + Y_r \vec{e}_y + Z_r \vec{e}_z) \\ \vec{\mu} &= \sum_r q_r (x_r \vec{e}_x + y_r \vec{e}_y + z_r \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (1.49)$$

où  $q_r$  sont les charges (électroniques et nucléaires) des  $N$  atomes de la molécule,  $M_f$  sont les composantes du moment dipolaire électrique du repère associé au laboratoire ( $f = X, Y, Z$ ) et  $\mu_\alpha$  celles associées aux axes principaux d'inertie de la molécule ( $\alpha = x, y, z$ ). Il est plus intéressant de travailler dans le repère moléculaire, le lien entre les deux bases se fait grâce à la matrice des cosinus directeurs  $\lambda_{f\alpha}$  :

$$\vec{M}_f = \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_{f\alpha} \mu_\alpha \quad (1.50)$$

La théorie des groupes permet de déterminer les règles de sélection pour une transition donnée dans un spectre d'émission ou absorption, et pour soit une transition électronique, vibrationnelle ou rotationnelle<sup>1,13</sup>. Les états initial et final de la molécule sont caractérisés par les

fonctions d'ondes  $\Phi''$  et  $\Phi'$  respectivement, donc la transition sera permise si l'élément de matrice associé au moment dipolaire électrique est non-nul :

$$\left\langle \Phi' \left| \vec{M} \cdot \vec{e} \right| \Phi'' \right\rangle \neq 0 \quad (1.51)$$

L'élément de matrice associé à une composante f s'écrit :

$$\left\langle \Phi' \left| M_f \right| \Phi'' \right\rangle = \sum_{\alpha} \left\langle \Phi' \left| \lambda_{f\alpha} \mu_{\alpha} \right| \Phi'' \right\rangle \quad (1.52)$$

On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer et on tient compte des conditions d'Eckart qui permettent de découpler les mouvements électronique, de vibration et de rotation. Nous négligeons le couplage entre la rotation et vibration. La fonction d'onde vibronique  $\Phi_{\text{evr}}$  est factorisée selon :

$$\Phi_{\text{evr}} = \Phi_e \Phi_{\text{vib}} \Phi_{\text{rot}} \quad (1.53)$$

Il faut aussi tenir compte de l'hamiltonien de spin électronique dû à l'interaction entre les moments magnétiques des électrons et le champ intramoléculaire ainsi que de l'hamiltonien de spin nucléaire dû à l'interaction des moments magnétiques ou quadripolaires des noyaux avec le champ intramoléculaire. La fonction d'onde totale  $\Phi_{\text{tot}}$  s'écrit :

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_{\text{sc}} \Phi_{\text{sn}} \Phi_e \Phi_{\text{vib}} \Phi_{\text{rot}} \quad (1.54)$$

Le moment dipolaire électrique n'agit pas sur les spins, l'équation (1.52) reste :

$$\left\langle \Phi'_{\text{tot}} \left| M_f \right| \Phi''_{\text{tot}} \right\rangle = \left\langle \Phi'_{\text{sc}} \left| \Phi''_{\text{sc}} \right\rangle \left\langle \Phi'_{\text{sn}} \left| \Phi''_{\text{sn}} \right\rangle \sum_{\alpha} \left\langle \Phi'_{\text{rot}} \left| \lambda_{f\alpha} \right| \Phi''_{\text{rot}} \right\rangle \left\langle \Phi'_{\text{vib}} \Phi'_e \left| \mu_{\alpha} \right| \Phi''_{\text{vib}} \Phi''_e \right\rangle \quad (1.55)$$

Nous pouvons réécrire l'expression, après intégration sur les coordonnées électroniques :

$$\left\langle \Phi'_{\text{tot}} \left| M_f \right| \Phi''_{\text{tot}} \right\rangle = \left\langle \Phi'_{\text{sc}} \left| \Phi''_{\text{sc}} \right\rangle \left\langle \Phi'_{\text{sn}} \left| \Phi''_{\text{sn}} \right\rangle \sum_{\alpha} \left\langle \Phi'_{\text{rot}} \left| \lambda_{f\alpha} \right| \Phi''_{\text{rot}} \right\rangle \left\langle \Phi'_{\text{vib}} \left| \mu_{\alpha} (e', e'') \right| \Phi''_{\text{vib}} \right\rangle \quad (1.56)$$

où  $\mu_{\alpha} (e', e'')$  peut être exprimé en fonction des coordonnées normales de vibration  $Q_i$  sous la forme :

$$\mu_{\alpha} (e', e'') = \mu_{\alpha}^{\text{eq}} (e', e'') + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \mu_{\alpha} (e', e'')}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 \mu_{\alpha} (e', e'')}{\partial Q_i \partial Q_k} \right)_0 Q_i Q_k + \dots \quad (1.57)$$

Le premier terme est le moment dipolaire électrique permanent, les autres termes sont les moments de transition induits dus à l'anharmonicité électrique.

De l'orthogonalité des fonctions d'onde, nous pouvons tirer les règles de sélection sur les nombres quantiques de spin nucléaire, I et de spin électronique, S :  $\Delta I=0$ ,  $\Delta S=0$ .

Dans le cas de la vibration dans un état électronique donné, c'est une variation du moment dipolaire électrique induit en fonction de la coordonnée normale qui donne l'élément de matrice non-nul et donc les transitions vibrationnelles permises. Pour les transitions fondamentales  $v_i \leftarrow 0$  c'est la première dérivée non-nulle qui donne les transitions permises  $\Delta v_i = \pm 1$ , et pour les harmoniques et bandes de combinaison, ce sont des dérivées d'ordre supérieur  $\Delta v_i = \pm 2, 3, 4, \dots$ . Traduit en symétrie, cela revient à dire que l'élément de matrice sera non-nul si le comportement

de l'opérateur  $\mu_\alpha$  a la même symétrie qu'une des translations  $T_i$  ( $i = a, b, c$ ) du groupe ponctuel de la molécule.

Concernant la rotation, les transitions de rotation pure ont lieu au sein d'un même niveau électronique et d'un même niveau de vibration. Dans ce cas la molécule doit posséder un moment dipolaire électrique permanent avec une composante non-nulle sur au moins un de ses axes d'inertie. L'élément de matrice associé s'écrit :

$$\left\langle \Phi'_{\text{vib}} \left| \Phi''_{\text{vib}} \right\rangle \sum_{\alpha} \left\langle \Phi'_{\text{rot}} \left| \lambda_{\text{f}\alpha} \right| \Phi''_{\text{rot}} \right\rangle \mu_{\alpha}^{\text{eq}}(\mathbf{e}', \mathbf{e}'') \neq 0 \quad (1.58)$$

La plupart des molécules d'intérêt biologique ont un moment dipolaire électrique permanent non-nul, donc la spectroscopie de rotation est un outil adapté à leur étude.

Pour déterminer les conditions pour lesquelles  $\left\langle \Phi'_{\text{rot}} \left| \lambda_{\text{f}\alpha} \right| \Phi''_{\text{rot}} \right\rangle \neq 0$ , il faut analyser le comportement des fonctions  $|J, K\rangle$  par rapport aux opérations de symétrie du groupe ponctuel  $D_2$  (*tableau 1.2*) :

$D_2$	E	$C_2^a$	$C_2^b$	$C_2^c$	$K_a$	$K_c$	Type de bande
A	1	1	1	1	pair	pair	
$B_a$	1	1	-1	-1	pair	impair	a ( $\hat{J}_a$ )
$B_b$	1	-1	1	-1	impair	impair	b ( $\hat{J}_b$ )
$B_c$	1	-1	-1	1	impair	pair	c ( $\hat{J}_c$ )

**Tableau 1.2:** Table de caractères<sup>5</sup> du groupe  $D_2$ . Parité des nombres quantiques  $K_a$  et  $K_c$ .

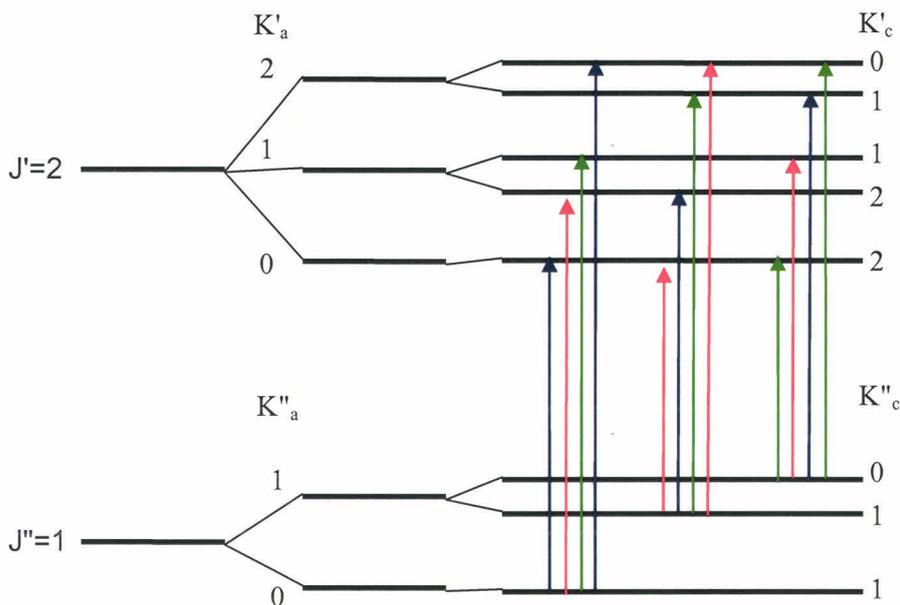
En se basant sur la condition  $\Gamma(\Phi') \otimes \Gamma(J_\alpha) \otimes \Gamma(\Phi'') = \Gamma_{t,s}$  (t,s = totalement symétrique, c'est-à-dire A), on obtient les règles de sélection pour une toupie asymétrique, résumées dans le *tableau 1.3* :

$\Delta K_a$	$\Delta K_c$	Type de bande
pair	impair	a ( $\mu_a \neq 0$ )
impair	impair	b ( $\mu_b \neq 0$ )
Impair	pair	c ( $\mu_c \neq 0$ )

**Tableau 1.3:** Transitions rotationnelles permises par les règles de sélection.

A ces règles obtenues par la théorie des groupes, il convient d'ajouter la règle de sélection  $\Delta J = 0, \pm 1$ , obtenue lorsqu'on développe l'élément de matrice (1.52).

La **figure 1.4** présente toutes les transitions permises pour  $J = 2 \leftarrow 1$  :



**Figure 1.4 :** Exemple de transitions rotationnelles  $\Delta J = J' - J'' = +1$ . Selon les règles de sélection sur  $K_a$  et  $K_c$  nous retrouvons les transitions de *type-a*, *-b* ou *-c*.

La transition de rotation du niveau  $J''$ ,  $K''_a$ ,  $K''_c$  vers le niveau  $J'$ ,  $K'_a$ ,  $K'_c$  est notée :

$$J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c}$$

#### 4. Structure hyperfine des niveaux et des transitions rotationnelles

##### a. Introduction

Le lecteur pourra trouver une information plus détaillée sur la structure hyperfine dans les articles en référence<sup>9,10,11</sup> ainsi que dans les ouvrages en référence<sup>1,6</sup>. Il existe des effets physiques qui vont lever la dégénérescence des niveaux  $J_{K_a K_c}$ , et générer une nouvelle structure énergétique appelée « **Structure hyperfine** ». L'hamiltonien associé s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{\text{HFS}} = \hat{H}_Q + \hat{H}_{\text{SS}} + \hat{H}_{\text{SR}} \quad (1.59)$$

$\hat{H}_Q$  est l'hamiltonien d'interaction quadripolaire électrique, dû au couplage d'un spin nucléaire I avec le gradient du champ électrique intramoléculaire.  $\hat{H}_{\text{SS}}$  est l'hamiltonien d'interaction spin-spin dû à l'interaction des deux spins nucléaires.  $\hat{H}_{\text{SR}}$  est l'hamiltonien d'interaction spin-rotation dû au couplage entre le spin d'un noyau avec le champ magnétique moléculaire dû à la rotation moléculaire. Ces interactions se traduisent par un éclatement des transitions moléculaires observées. Le couplage quadripolaire électrique donne typiquement un éclatement des transitions de quelque MHz jusqu'à plusieurs GHz. Par contre les interactions spin-spin et spin-rotation vont se traduire par un éclatement beaucoup moins marqué des transitions, d'environ quelques kHz

ou dizaines de kHz. Cette section est entièrement consacrée au couplage quadripolaire électrique car c'est l'interaction la plus couramment observée dans le cadre de cette thèse.

### b. Hamiltonien d'interaction quadripolaire électrique

De nombreux atomes, notamment dans les molécules d'intérêt biologique, sont dotés d'un spin nucléaire. Le **tableau 1.4** illustre la valeur de spin nucléaire des atomes considérés dans ce travail :

Espèce	Spin (I)	Espèce	Spin (I)
<sup>14</sup> N	1	<sup>127</sup> I	5/2
<sup>15</sup> N	1/2	<sup>1</sup> H	1/2
<sup>35,37</sup> Cl	3/2	<sup>16</sup> O	1/2
<sup>79,81</sup> Br	3/2	<sup>12</sup> C	1/2

**Tableau 1.4:** Valeur du spin nucléaire I des atomes considérés dans ce travail.

L'interaction entre le quadripôle électrique nucléaire et le gradient du champ électrique moléculaire conduit à « **la structure hyperfine de couplage quadripolaire électrique** ». Pour arriver à cet effet, il faut un spin nucléaire supérieur à 1/2 où la distribution de charge est non-sphérique et peut interagir avec les gradients de champs intramoléculaires.

L'hamiltonien quadripolaire peut être écrit sous la forme :

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij}^N Q_{ij}^n \quad (1.60)$$

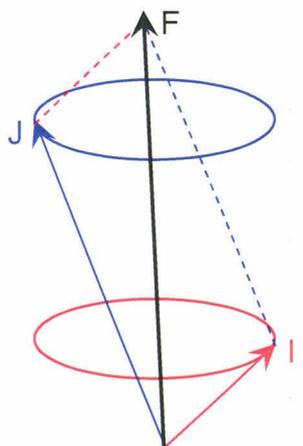
Où N est l'atome avec spin nucléaire > 1/2, i, j = x, y, z,  $V_{ij}^N$  est le tenseur du gradient de champ électrique moléculaire et  $Q_{ij}^n$  est le tenseur du moment quadripolaire électrique nucléaire.

### c. Moment cinétique F

L'interaction entre le quadripôle électrique nucléaire Q et le gradient de champ moléculaire V se manifeste par un alignement et une précession des spins nucléaires suivant la direction du gradient électrique moléculaire, par exemple suivant une liaison inter-atomique (*voir chapitre 6, CHCIF1*). Ce mouvement de précession est quantifié.

Dès lors, en présence d'un spin nucléaire I, le moment cinétique total de la molécule est la somme du moment cinétique de rotation  $\vec{J}$  et du moment cinétique de spin  $\vec{I}$  (*figure 1.4*). Cette somme vectorielle, notée  $\vec{F}$ , s'écrit :

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (1.61)$$



**Figure 1.5 :** Schéma simplifié du couplage<sup>1</sup> entre le spin nucléaire ( $\vec{I}$ ) et le moment cinétique de rotation ( $\vec{J}$ ).

On suppose que les moments cinétiques  $\vec{J}$  et  $\vec{I}$  tournent autour de l'axe défini par  $\vec{F}$ .  $M_F$  est la projection de  $\vec{F}$  sur l'axe de quantification. Les « **bons nombres quantiques** » sont donc  $F$  et  $M_F$ . Les nombres  $F$  et  $M_F$  peuvent prendre les valeurs :

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I|$$

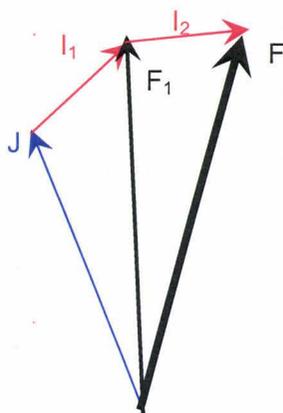
$$M_F = F, F - 1, F - 2, \dots, -F$$

Les nombres quantiques  $F$  et  $M_F$  sont issus de l'application des opérateurs  $\hat{F}^2$  et  $\hat{F}_z$  sur les fonctions propres du système  $|FM_F\rangle$ . Les valeurs propres, en unités réduites, valent :

$$\langle FM_F | \hat{F}^2 | FM_F \rangle = F(F + 1) \quad (1.62)$$

$$\langle FM_F | \hat{F}_z | FM_F \rangle = M_F \quad (1.63)$$

Dans le cas où plus d'un atome dans la molécule possède un spin nucléaire, la structure hyperfine se complique car nous devons coupler tous les vecteurs  $\vec{I}$  avec le moment cinétique de rotation  $\vec{J}$ . Le cas le plus simple est le couplage de deux noyaux dont les structures hyperfines sont d'ordre de grandeur différente avec  $\chi_{\alpha\beta}(\vec{I}_1) \gg \chi_{\alpha\beta}(\vec{I}_2)$  ( $\chi_{\alpha\beta}$  sont définis plus loin, eq. 1.66). Dans ce cas le couplage se fait séquentiellement entre  $\vec{J}$  et  $\vec{I}_1$  pour obtenir  $\vec{F}_1$  et après on couple  $\vec{F}_1$  avec  $\vec{I}_2$  pour obtenir  $\vec{F}$  (**figure 1.6**). Nous supposons que le mouvement de précession de  $\vec{I}_1$  par rapport à  $\vec{J}$  est nettement plus rapide que  $\vec{I}_2$  par rapport à  $\vec{J}$ , donc nous pouvons séparer leurs mouvement et les coupler séquentiellement. Dans le cas du couplage de deux spins nucléaires dont la contribution à la structure hyperfine est comparable (exemple de la molécule d'urée  $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{14}\text{NH}_2$ ), on fera plutôt :  $\vec{I}_1 + \vec{I}_2 = \vec{I}_{\text{tot}}$  et  $\vec{I}_{\text{tot}} + \vec{J} = \vec{F}$ .



**Figure 1.6 :** Schéma simplifié du couplage séquentiel<sup>1</sup> entre deux spins nucléaires et le moment cinétique de rotation  $\vec{J}$ .

Les nombres quantiques associés sont :

$$F_1 = J + I_1, J + I_1 - 1, J + I_1 - 2, \dots, |J - I_1| \quad (1.64)$$

$$F = F_1 + I_2, F_1 + I_2 - 1, F_1 + I_2 - 2, \dots, |F_1 - I_2| \quad (1.65)$$

#### d. Tenseur du couplage quadripolaire électrique

L'étendue spectrale de la structure hyperfine de couplage quadripolaire électrique dépend du moment quadripolaire électrique  $Q$  de l'atome en jeu (eq.1.60). Quelques valeurs de  $Q$  sont présentées dans le **tableau 1.5** :

Espèce	Q(Barn)	Espèce	Q(Barn)	Espèce	Q(Barn)
<sup>37</sup> Cl	-0.062	<sup>127</sup> I	-0.79	<sup>81</sup> Br	0.26
<sup>35</sup> Cl	-0.079	<sup>14</sup> N	0.01	<sup>79</sup> Br	0.31

**Tableau 1.5:** Valeurs du moment quadripolaire des atomes traités dans ce travail. L'étendue spectrale de la structure hyperfine dépend directement de cette constante. 1Barn= $10^{-24}$ cm<sup>2</sup>.

Le paramètre moléculaire associé au couplage quadripolaire électrique est le tenseur quadripolaire électrique  $\chi$  dont les éléments dans le repère a, b et c sont définis par :

$$\chi_{\alpha\beta}^N = eQ^N \frac{\partial V^N}{\partial \alpha \partial \beta} \quad \alpha, \beta = a, b, c \quad (1.66)$$

La valeur de chaque élément  $\chi_{\alpha\beta}$  est proportionnelle aux gradients de champ électrique  $V$ . La charge globale moyenne autour du noyau est nulle.

Dans le repère principal d'inertie de la molécule, le tenseur (symétrique et de trace nulle)  $\chi$  s'écrit sous la forme :

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ab} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ac} & \chi_{bc} & \chi_{cc} \end{pmatrix} \quad (1.67)$$

$$\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0 \quad (1.68)$$

Il y a seulement deux constantes de couplage diagonales indépendantes et d'habitude on fait aussi référence au paramètre d'asymétrie  $\eta$  défini par :

$$\eta = \frac{\chi_{aa} - \chi_{bb}}{\chi_{cc}} \quad (1.69)$$

### e. Calcul de la structure énergétique

Toutes les molécules présentant une structure hyperfine, que nous avons traitées, sont des **toupies asymétriques**. Dans le cas général, la structure des niveaux d'énergie dépend à la fois des valeurs diagonales et hors diagonale du tenseur quadripolaire  $\chi$  (1.67). Le recours à des méthodes numériques est nécessaire. Au premier ordre du calcul de perturbation, la contribution  $E_Q$  définie par :

$$E_Q = \langle FM_F | \hat{H}_Q | FM_F \rangle \quad (1.70)$$

dépend uniquement des constantes  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  et  $\chi_{cc}$ . Evidemment ceci n'est qu'une approximation, car la matrice  $\hat{H}_Q$  n'est pas diagonale. Souvent la contribution de ces éléments non-diagonaux est négligeable, mais il existe des cas où ces corrections d'ordre supérieur sont importantes. Celles peuvent être évaluées numériquement à l'aide d'un ordinateur. Le lecteur peut trouver plus d'informations concernant le formalisme mathématique dans les références<sup>9,10</sup>.

La structure hyperfine se traduit par un éclatement des niveaux d'énergie, avec une contribution majeure à l'ordre 1. Pour illustrer ce phénomène, il faut introduire la fonction de Casimir<sup>1</sup> :

$$Y(J, I, F) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J-1)(2J+3)I(2I-1)} \quad (1.71)$$

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) \quad (1.72)$$

Les valeurs de la fonction  $Y(J, I, F)$  et les intensités relatives des composantes hyperfines sont, par commodité, tabulées<sup>1</sup>.

On peut montrer que l'expression générale de l'énergie de couplage quadripolaire s'écrit :

$$E_Q = \left[ \frac{eQq_j(2J+3)}{J} \right] Y(J, I, F) \quad (1.73)$$

Où  $q_j$  prends la valeur appropriée selon que le rotateur soit linéaire, symétrique ou asymétrique.

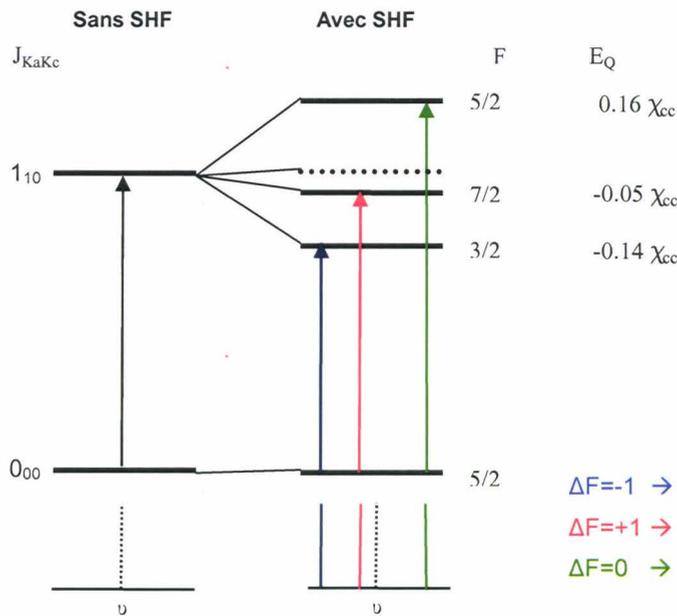
Dans le cas particulier d'un tenseur quadripolaire diagonal d'une toupie asymétrique dans le repère principale d'inertie, l'énergie de couplage quadripolaire électrique s'écrit :

$$E_Q = \frac{1}{J(J+1)} \left\{ \begin{aligned} &\chi_{aa} \left[ J(J+1) + E(\kappa) - (\kappa+1) \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right] \\ &+ 2\chi_{bb} \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \\ &+ \chi_{cc} \left[ J(J+1) - E(\kappa) + (\kappa-1) \frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right] \end{aligned} \right\} Y(J, I, F) \quad (1.74)$$

Où  $E(\kappa)$  est l'énergie réduite d'un niveau  $J_{\kappa a \kappa c}$  (**tableau 1.1**).

Par ailleurs, il faut tenir compte de la nouvelle règle de sélection  $\Delta F = 0, \pm 1$ . Les transitions les plus intenses sont celles pour lesquelles  $\Delta F = \Delta J$ , suivies de celles où  $\Delta F = 0$  et enfin  $\Delta F = -\Delta J$  sont les transitions moins intenses.

La **figure 1.7** montre un exemple de transition  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  (type c) avec une structure hyperfine associée à un spin nucléaire  $I = 5/2$  (par exemple l'atome d'iode).



**Figure 1.7 :** Structure hyperfine de la transition rotationnelle pour  $I=5/2$  et  $\chi_{cc} > 0$ . Schéma du spectre avec et sans structure hyperfine en bas de la figure.

L'énergie du niveau de rotation  $0_{00}$  n'est pas affectée puisque  $Y(0, I, F) = 0$ . L'énergie de rotation du niveau  $1_{10}$  est donnée par :

$$E(\kappa) = \kappa + 1 \quad (1.75)$$

La dérivée par rapport à  $\kappa$  vaut :

$$\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} = 1 \quad (1.76)$$

L'énergie de couplage quadripolaire s'écrit :

$$E_Q = \frac{1}{2} \{2\chi_{aa} + 2\chi_{bb}\} Y(J, I, F) = -\chi_{cc} Y(J, I, F) \quad (1.77)$$

La transition  $J=1_{10}-0_{00}$  est éclatée en trois transitions qui dépendent exclusivement de  $\chi_{cc}$ . On peut montrer, avec le même raisonnement, que les transitions de type  $\mu_a$  et  $\mu_b$  dépendent respectivement de  $\chi_{aa}$  et  $\chi_{bb}$ . Les transitions de type  $J=1-0$  sont donc les candidates parfaites pour une première détermination rapide des constantes de couplage quadripolaire diagonales. Ce résultat reste vrai même dans le cas où le tenseur quadripolaire n'est pas diagonal.

Enfin, la connaissance de  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  et  $\chi_{cc}$  permet de prédire la plupart des niveaux hyperfins du niveau  $J=2$ . Les écarts entre ces prédictions et la réalité permettent de déterminer, le cas échéant, les valeurs de  $\chi_{ab}$ ,  $\chi_{ac}$ ,  $\chi_{bc}$ .

Les transitions se subdivisent en de nombreux niveaux pour des valeurs de  $J$  plus élevées. A cette multiplication des niveaux due au couplage quadripolaire électrique, il faut ajouter l'entrelacement des niveaux de  $K_a$  et  $K_c$  différents. Le spectre de rotation devient très compliqué puis pour les hautes valeurs de  $J$ , le spectre se simplifie à nouveau car la structure hyperfine est de plus en plus resserrée et à la limite non résolue.

Une discussion plus complète est présentée au **chap.6 section 5b** pour la molécule chirale CHCIFL.

## 5. Détermination des structures moléculaires

Déterminer la structure géométrique d'une molécule revient à calculer l'ensemble des paramètres géométriques permettant de connaître sans ambiguïté la disposition spatiale des atomes. Pour une molécule non linéaire de  $N$  atomes ( $N > 2$ ), ces paramètres, seront au nombre de  $3N-6$  incluant les distances interatomiques, les angles de liaison et les angles dièdres. Parmi les techniques expérimentales permettant d'accéder aux structures moléculaires, la spectroscopie microonde est celle qui permet d'atteindre la meilleure précision. A titre d'exemple on estime que certaines longueurs de liaisons peuvent être déterminées à quelques  $10^{-3}$  Å près<sup>12</sup>. Les atomes sont soumis à des mouvements de vibration dont les fréquences, très largement supérieures aux fréquences de rotation, dépendent du type de liaison mais aussi de l'énergie interne de la molécule. C'est pourquoi on considère différentes définitions pour calculer ces paramètres structuraux. Une étude détaillée des structures moléculaires peut être trouvée en référence<sup>13,14</sup>.

La **structure à l'équilibre** ( $r_e$ ) est la structure idéale, celle qu'aurait la molécule si elle était dans un milieu à température nulle. Les constantes de rotation expérimentales sont perturbées par tous les phénomènes de mouvements internes (vibrations en particulier). Cette structure peut être accessible par les calculs *ab initio*.

La **structure effective** ( $r_0$ ) est la structure la plus couramment déterminée à partir des résultats expérimentaux. Cette fois-ci la molécule ne peut plus être considérée comme étant rigide. Les positions des atomes seront donc des positions moyennées sur les états de vibration,

donc nous aurons accès à une structure dans un état vibrationnel donné et dans le cas de la spectroscopie microonde, cela sera souvent l'état fondamental.

La **structure de substitution** ( $r_s$ ) permet de déterminer, à l'aide des équations de Kraitchman<sup>15</sup>, les coordonnées cartésiennes des atomes substitués dans un repère fixe lié à la molécule.

Dans les études menées dans le cadre de cette thèse, la détermination des structures expérimentales n'a pas été une priorité. Cependant, il est utile de déterminer quelques paramètres structuraux d'intérêt, par exemple pour les groupements fonctionnels. En comparant les structures à l'équilibre issues des calculs *ab initio* et les paramètres spectroscopiques issus de l'expérience, notamment à partir du défaut d'inertie  $\Delta = (1/C - 1/B - 1/A) \times 505379.07$  (amu.Å<sup>2</sup>), nous avons accès à des estimations des angles de torsion, géométrie des liaisons d'hydrogène *intra-* et *intermoléculaires*, à la planéité des structures, par exemple.

### 6. Références bibliographiques du chapitre 1

---

<sup>1</sup> W.Gordy and R.L. Cook, "*Microwave Molecular Spectra*", John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> edition, (1984).

<sup>2</sup> C. E. Cleeton, N. H. Williams, *Phys. Rev.*, **45**, 234 (1934).

<sup>3</sup> C.H. Townes and A.L. Schawlow, "*Microwave Spectroscopy*", Dover Publications, New York (1975).

<sup>4</sup> Landolt – Börnstein Series (Numerical Data and Functional Relationship in Science et Technology), "*Molecular Constants Mostly from Microwave, Molecular beam and sub-doppler Laser spectroscopy*", Spinger-Verlag, mise à jour régulière.

<sup>5</sup> P.R. Bunker and P. Jensen, "*Molecular Symmetry and Spectroscopy*", Second Edition, NR-CNRC, Ottawa (1998).

<sup>6</sup> H.W. Kroto, "*Molecular Rotation Spectra*", Dover Publications (1992).

<sup>7</sup> J.K.G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **46(5)**, 1935 (1967).

<sup>8</sup> T. Huet, "*Cours de Spectroscopie Moléculaire*", Master Sciences et Techniques, Université de Lille 1 (2004).

<sup>9</sup> I.C. Bowater, J.M. Brown and A. Carrington, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **333**, 265 (1973).

<sup>10</sup> H.P. Benz, A. Bauder and Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 156 (1966).

<sup>11</sup> P. Thaddeus, L.C. Krisher and J.H.N. Loubser, *J. Chem. Phys.*, **40(2)**, 257 (1964).

<sup>12</sup> J. Demaison, G. Wlodarczak, J. Burie, and H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.*, **140**, 322 (1990).

<sup>13</sup> J. Demaison, dans J. Laane et al (eds), «Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules», Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 239 (1993).

<sup>14</sup> J. Demaison, G. Wlodarczak, H.P. Rudolph, *Advances in Molecular Structure Research*, **3**, 1 (1997).

<sup>15</sup> J.Kraitchman, *Am.J.Phys.*, **21**, 17 (1953).



## **PARTIE 1 :**

# **Eléments théoriques et expérimentaux**

## **CHAPITRE 2 :**

# **Notions générales sur les calculs de chimie quantique**

### 1. Introduction : utilité des calculs de chimie quantique

Les calculs de chimie quantique ont des applications très larges, et grâce aux progrès des stations de calcul et le développement de programmes d'application comme par exemple **Gaussian**<sup>1</sup> et **Molpro**<sup>2</sup>, un grand nombre de propriétés moléculaires peuvent être calculées. Nous pouvons trouver dans la littérature de nombreux ouvrages<sup>3,4,5</sup> sur les applications des calculs de chimie quantique. Quelques propriétés qui peuvent être calculées sont :

- Les structures et énergies des systèmes stables et des états de transitions.
- La surface d'énergie potentielle.
- Les énergies de liaisons et de réaction.
- Les charges atomiques, potentiels électrostatiques et moments multipolaires.
- Les fréquences vibrationnelles harmoniques et anharmoniques.
- Les spectres IR, Raman et propriétés RMN.

Les calculs peuvent être menés pour des molécules en phase gazeuse, liquide et solide, et dans leur état fondamental ou excité. Il y a deux grandes approches pour le traitement de systèmes avec les calculs de chimie quantique :

- **Les méthodes « Mécanique moléculaire »** (en anglais Molecular mechanics, **MM**) : elles sont basées sur les lois de la physique classique et sont plutôt optimisées pour le traitement de gros systèmes avec des milliers d'atomes. Il existe plusieurs programmes disponibles tels que **MM3**, **HyperChem**, **Quanta**...il existe aussi une grande variété de méthodes caractérisées chacune pour le champ de force qu'elles utilisent. Ces méthodes ne traitent pas les électrons de façon explicite, donc leurs limitations sont le fait de ne pas pouvoir définir un champ de forces général et de ne pas traiter les processus avec une implication directe des électrons tels que la formation de liaisons.
- **Les méthodes « Structure électronique »** : elles sont basées sur les lois de la mécanique quantique, donc une résolution approchée de l'équation de Schrödinger. Elles sont optimisées pour leur application à des petits systèmes (quelques dizaines d'atomes). Il y a trois familles fondamentales de méthodes de structure électronique :
  - **Méthodes semiempiriques** : comme **AM1**, **MINDO**...implémentées dans des programmes tels que **MOPAC**, **AMPAC**, **Gaussian**, etc. Ce sont des méthodes hybrides où l'équation de Schrödinger est résolue avec une partie de paramètres issus de l'expérience. L'intérêt est le temps de calcul très raisonnable, mais le désavantage est la difficulté du choix de bons paramètres empiriques.
  - **Méthodes *ab initio*** : elles n'utilisent aucune donnée issue de l'expérience. Elles utilisent seulement la vitesse de la lumière  $c$ , la constante de Planck  $h$ , la charge et masse de l'électron. L'intérêt est la précision de calcul, mais le désavantage est le coût computationnel élevé.
  - **Méthodes de la fonctionnelle de densité (DFT)** : ces méthodes traitent la corrélation électronique sous forme d'une densité électronique. L'intérêt est le bas coût computationnel et les résultats de bonne qualité, comparables aux méthodes *ab initio*. Le désavantage est que nous ne pouvons pas attendre un comportement systématique dû

au traitement non explicite de la corrélation électronique et la comparaison avec d'autres résultats est, parfois, délicate.

Ce chapitre vise à donner au lecteur les notions générales sur l'application des méthodes *ab initio* et **DFT** pour des problèmes liés à la spectroscopie, tels le calcul des structures les plus stables, les énergies relatives des conformations, ainsi que le traitement des mouvements de torsion et de grande amplitude très présents dans les molécules auxquelles nous nous sommes intéressés.

Dans la suite, les développements théoriques présentés sont adaptés au calcul des propriétés dans un état électronique fondamental et isolé. Les traitements des états électroniques excités ne seront pas traités. Dans le cadre de ce travail de thèse, seuls des calculs de chimie quantique dans un état électronique fondamental ont été menés.

### 2. Résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode Hartree-Fock (HF)

Pour la conception de cette section, plusieurs ouvrages ont été consultés, notamment les ouvrages en référence<sup>3,4,5,6</sup>. La finalité de cette section est de donner au lecteur les aspects les plus importants de l'approche Hartree-Fock car les méthodes exposées ultérieurement sont basées sur les principes de la méthode **HF**.

#### a. Généralités et solution de l'équation pour l'état fondamental

Dans toutes les approches que nous allons développer par la suite, nous nous plaçons dans l'approximation de **Born-Oppenheimer** (*chap.1 section 2a*). La difficulté principale est le calcul du terme d'interaction potentiel électron-électron  $V_{ee}$ . Il faut faire des hypothèses concernant deux points :

1. La prise en compte de la corrélation électronique → **la méthode de calcul.**
2. L'espace actif de mouvement des électrons → **la base.**

Un des buts des méthodes *ab initio* est la confrontation aux résultats expérimentaux, donc il faut bien comprendre le problème physique auquel nous nous intéressons pour ensuite définir la méthodologie appropriée. La qualité de la solution de l'équation de Schrödinger dépend de trois facteurs :

- La forme de l'Hamiltonien  $\hat{H}$ .
- La forme de la fonction d'onde  $\Psi$ .
- La technique numérique pour résoudre l'équation.

Nous avons un grand nombre de choix pour  $\hat{H}$ ,  $\Psi$  et la technique numérique, et donc pour les méthodes et les bases. Nous allons développer par la suite les méthodes et les bases les plus couramment utilisées, et que nous avons choisies pour le traitement de nos problèmes physiques.

**b. Simplification du hamiltonien  $\hat{H}$  : méthodes monoélectroniques**

Si on néglige le terme potentiel coulombien  $V_{ee}$ , on peut écrire l'hamiltonien  $\hat{H}$  comme une somme d'opérateurs monoélectroniques  $\hat{h}(\mathbf{r})$  sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_{r=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

$N$  représente le nombre total d'électrons du système,  $\hat{h}(\mathbf{r})$ , où  $\mathbf{r}$  est le vecteur position, est l'hamiltonien monoélectronique défini par un terme d'énergie cinétique électronique  $T_e$  et un terme d'énergie potentielle d'interaction électron-noyau  $V_{ne}$ .

La fonction d'onde totale  $\Psi$  peut être séparée comme un produit des fonctions monoélectroniques  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , chacune d'entre elles ne dépendant que des coordonnées  $\mathbf{r}$  d'un électron :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\mathbf{r}) = |\varphi_1(1), \varphi_2(2), \dots, \varphi_n(N)\rangle \quad (2.2)$$

$n$  représente le nombre total des fonctions monoélectroniques  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Il faut noter que  $n \neq N$  car nous pouvons introduire des orbitales virtuelles. Ensuite l'action du hamiltonien monoélectronique sur la fonction d'onde monoélectronique peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{h}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Où  $E = \sum_i^n \varepsilon_i$  représente l'énergie totale du système.

La fonction totale d'un électron  $\psi_i(\mathbf{r}, \omega)$  est composée d'une fonction spatiale  $\varphi_i(\mathbf{r})$  et d'une fonction de spin (base orthonormale)  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$  (spin  $+1/2$  et  $-1/2$ ). A partir d'une seule fonction spatiale nous pouvons construire deux fonctions spin-orbitales  $\psi_i(\mathbf{r}, \omega)$ .

D'un point de vue physique, cette solution est mauvaise parce qu'on néglige totalement les interactions électron-électron  $V_{ee}$ .

**c. Simplification de la fonction d'onde  $\Psi$  : méthode Hartree-Fock (HF)**

**1. Principe variationnel**

Nous allons utiliser une fonction de même nature, avec un produit de fonctions à un électron. La différence, cette fois, est que le terme Coulombien  $V_{ee}$  sera retenu dans l'hamiltonien, c'est le point clé de la méthode Hartree-Fock (notée **HF** par la suite). L'hamiltonien monoélectronique appelé opérateur de Fock  $\hat{F}(\mathbf{r})$  s'écrit, en unités atomiques, sous la forme :

$$\hat{F}(\mathbf{r}) = -\frac{\Delta_r}{2} + \sum_{\mu=1}^M \left( -\frac{Z_\mu}{r_{\mu r}} \right) + V^{HF}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + V^{HF}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

où  $V^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \sum_{s \neq r}^N \frac{1}{r_{rs}}$  tient compte de l'interaction électron-électron. L'approximation HF remplace un problème à N électrons par un problème monoélectronique dans lequel chaque électron est soumis à un « **potentiel moyen** » créé par les N-1 autres électrons. La méthode HF va décrire la fonction totale  $\Phi^{\text{HF}}$  sur la base des fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$ .

Les électrons sont des fermions et la fonction totale  $\Phi^{\text{HF}}$  doit être antisymétrique si on échange les coordonnées de deux électrons (principe de Pauli). L'introduction des fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$  ne permet pas l'indiscernabilité des électrons. Pour que la fonction totale soit antisymétrique, on bâtit un déterminant à partir des fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , qui porte le nom de « **déterminant de Slater** » et s'écrit sous la forme:

$$\Phi^{\text{HF}}(1, \dots, N) = \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \right) \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_n(N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Où  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$  où  $\delta_{ij}$  est le delta de Kronecker, la base des fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$  est orthonormale avec  $(1/\sqrt{N!})$  comme constante de normalisation.

La détermination de fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$  (*sect. 2d*) se fait en utilisant le principe variationnel. Nous partons d'une fonction d'essai  $\Psi_{\text{essai}}$  dépendant des fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , et un système décrit par un hamiltonien  $\hat{H}$ . L'énergie propre du système est  $E_0$ , correspondant à la fonction propre  $\Psi_{\text{essai}} = \Psi_0$ , E est l'énergie associée à la fonction d'essai et la base de fonctions  $\Psi_{\text{essai}}$  est orthonormale,  $\int \Psi_{\text{essai}}^* \Psi_{\text{essai}} = 1$ . L'énergie du système s'écrit :

$$E = \int \Psi_{\text{essai}}^* \hat{H} \Psi_{\text{essai}} \quad (2.6)$$

Le principe variationnel implique que  $E \geq E_0$  et l'égalité n'est vérifiée que lorsque  $\Psi_{\text{essai}} = \Psi_0$ .

## 2. Equations de Hartree-Fock

L'énergie du système peut être trouvée grâce aux multiplicateurs de Lagrange qui permettent de trouver un point stationnaire (maximum, minimum...) d'une fonction dérivable par rapport à une ou plusieurs de ses variables. La fonction totale  $\Phi^{\text{HF}}$  est un déterminant de Slater composé des fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$  orthonormées. Un cas particulier est celui où la fonction  $\Phi^{\text{HF}}$  contient des orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$  identiques deux à deux, l'une occupée par un électron  $\alpha$  et l'autre par un électron  $\beta$ . Cette forme ne s'applique que dans le cas où le nombre des électrons est pair et on parle alors d'une fonction Hartree-Fock à couches fermées où « **Restricted Hartree Fock** » (**RHF**)<sup>7</sup>. Nous pouvons écrire l'énergie sous la forme :

$$\left\langle \Phi^{\text{HF}} \left| \hat{H} \right| \Phi^{\text{HF}} \right\rangle = E = \sum_{i=1}^{n/2} 2I_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.7)$$

Il faut noter que la somme va de  $i=1$  à  $n/2$  ou  $n$  représente le nombre total des orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Dans le cadre d'un système à couche fermée, chaque orbitale est occupée par deux électrons.  $I_i$  est l'**intégrale monoélectronique**,  $J_{ij}$  est l'**intégrale Coulombienne**,  $K_{ij}$  est l'**intégrale d'échange**. Elles sont définies par :

$$I_i = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \left| \hat{h}(\mathbf{r}) \right| \varphi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.8)$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{s}) \left| \frac{1}{r_{rs}} \right| \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{s}) \right\rangle \quad (2.9)$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{s}) \left| \frac{1}{r_{rs}} \right| \varphi_j(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{s}) \right\rangle \quad (2.10)$$

Les équations de **Hartree-Fock** se définissent comme :

$$\hat{F}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, n/2 \quad (2.11)$$

et  $\hat{F}$  l'**opérateur de Fock** est défini par :

$$\hat{F}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{n/2} \left( 2\hat{J}_i(\mathbf{s}) - \hat{K}_i(\mathbf{s}) \right) \quad (2.12)$$

Où  $\hat{h}_i$  est l'**opérateur monoélectronique** (2.1),  $\hat{J}_i$  est l'**opérateur Coulombien**, qui décrit l'interaction d'un électron avec les  $(N-1)$  autres électrons, et  $\hat{K}_i$  est l'**opérateur d'échange** dont l'interprétation n'est pas simple en raison de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde.

L'action de  $\hat{J}_i$  et  $\hat{K}_i$  est définie par :

$$\hat{J}_i(\mathbf{s})|\varphi_j(\mathbf{s})\rangle = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{1}{r_{rs}} \right| \varphi_j(\mathbf{s}) \right\rangle |\varphi_j(\mathbf{s})\rangle = \left( \int \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \frac{1}{r_{rs}} d\mathbf{r} \right) |\varphi_j(\mathbf{s})\rangle \quad (2.13)$$

$$\hat{K}_i(\mathbf{s})|\varphi_j(\mathbf{s})\rangle = \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{1}{r_{rs}} \right| \varphi_j(\mathbf{r}) \right\rangle |\varphi_j(\mathbf{s})\rangle = \left( \int \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}) \frac{1}{r_{rs}} d\mathbf{r} \right) |\varphi_j(\mathbf{s})\rangle \quad (2.14)$$

Dans le cas où le spin électronique total n'est pas nul (nombre impair d'électrons), on définit deux jeux d'équations : un pour les électrons  $\alpha$  et un autre pour les électrons  $\beta$ , nous travaillons alors dans l'approche « **Unrestricted Hartree-Fock** » (UHF)<sup>8</sup>.

L'**opérateur de Fock** est construit à partir des solutions  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , donc une « **méthode itérative** » appelée **méthode du champ autocohérent** est nécessaire (en anglais Self-consistent-field, SCF). La dimension des équations **Hartree-Fock** croît comme  $n^2$ , conformément au caractère biélectronique de l'opérateur Coulombien. Deux électrons de même spin ne peuvent pas être simultanément au même endroit, par contre cette situation est possible pour deux électrons de spins opposés.

**d. Résolution pratique des équations : la méthode L.C.A.O**

La résolution pratique des équations de **HF** se fait en définissant les orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$  comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $\chi_p$ , appelée **L.C.A.O** (en anglais **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals) :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^{N_{\text{bas}}} C_i^p \chi_p \quad (2.15)$$

$N_{\text{bas}}$  est le nombre d'orbitales atomiques  $\chi_p$ . Les fonctions  $\chi_p$  sont choisies pour être une base orthonormale. La résolution de l'équation (2.15) passe par la détermination des coefficients  $C_i^p$ , c'est-à-dire la solution d'un système d'équations linéaires. D'après les travaux de Roothan<sup>8</sup>, si on remplace  $\varphi_i(\mathbf{r})$  dans l'équation (2.11), on obtient une équation matricielle :

$$\hat{F}C = \varepsilon SC \quad (2.16)$$

Où  $C$  est la matrice des coefficients  $C_i^p$ ,  $S$  la matrice de recouvrements dans la base  $\chi_p$  ( $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$  est l'intégrale de recouvrement) et  $\varepsilon$  la matrice de valeurs propres. L'opérateur  $\hat{F}$  s'exprime dans la base  $\chi_p$  selon :

$$\hat{F}_{pq} = \hat{h}_{pq} + \sum_{r=1}^{N_{\text{bas}}} \sum_{s=1}^{N_{\text{bas}}} [\rho_{rs} (\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s) - \frac{1}{2} (\chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s)] \quad (2.17)$$

$$\rho_{rs} = \sum_{i=1}^{n/2} C_i^r C_i^s \quad (2.18)$$

$$\hat{h}_{pq} = \int \chi_p(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

$$(\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s) = \iint \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(\mathbf{s}) \chi_s(\mathbf{s}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.20)$$

Le choix des fonctions  $\chi_p$  est arbitraire, mais les molécules sont formées par des atomes et une solution qui semble logique est que le choix des fonctions soit le plus proche possible des orbitales atomiques. Le temps de calcul pour une méthode HF croît comme  $N_{\text{bas}}^4$ . Pour la méthode HF le temps de calcul est relativement court par rapport aux méthodes post-HF. Nous verrons par la suite que le choix des fonctions atomiques est un paramètre important à régler, nous devons arriver à une solution de compromis entre le temps de calcul et une bonne description de l'espace actif des électrons.

**e. Calcul des intégrales et choix des bases**

Il est naturel de choisir des fonctions  $\chi_p$  bien adaptées à la forme des orbitales atomiques, plusieurs choix sont possibles :

- **Orbitales de Slater**<sup>9</sup> : elles décrivent bien la forme des orbitales atomiques, mais leur intégration numérique est complexe, due au terme  $\exp(-\xi r)$ . Une orbitale de Slater  $\chi_{nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi)$  (STO = Slater Type Orbital) est typiquement écrite sous la forme :

$$\chi_{nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = R_n^{\text{STO}}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.21)$$

Où  $R_n^{\text{STO}}(r)$  représente la partie radiale, fonction de la distance  $r$  de l'électron et du nombre quantique principal  $n$  (couche électronique,  $n=1, 2, \dots$ ) sous la forme :

$$R_n^{\text{STO}}(r) = \frac{(2\xi)^{3/2}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)}} (2\xi r)^{(n-1)} \exp(-\xi r) \quad (2.22)$$

Où  $\xi$  est le coefficient à optimiser.  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  est la partie angulaire appelée harmonique sphérique, fonction des angles  $\theta$  et  $\varphi$  et des nombres quantiques secondaire ou azimutal  $l$  ( $l=0, \dots, n-1$ ) et tertiaire ou magnétique  $m$  ( $m=-l, \dots, l$ ).

- **Fonctions Gaussiennes**<sup>10</sup> : elles définissent moins bien la forme des orbitales atomiques mais leur intégration numérique est beaucoup plus simple que pour les orbitales de Slater, grâce au terme  $\exp(-\alpha r^2)$ . Si l'on utilise une seule fonction on l'appelle « **primitive** », mais pour bien définir une orbitale de Slater on fait souvent des combinaisons linéaires de plusieurs gaussiennes appelées alors « **orbitales contractées** ». Une orbitale Gaussienne  $\chi_{nlm}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi)$  est typiquement écrite sous la forme :

$$\chi_{nlm}^{\text{GTO}}(r, \theta, \varphi) = R_n^{\text{GTO}}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.23)$$

La partie angulaire  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  a la même forme que pour les orbitales de Slater et la partie radiale  $R_n^{\text{GTO}}(r)$  s'écrit :

$$R_n^{\text{GTO}}(r) = \frac{2(2\alpha)^{3/4}}{\Gamma^{1/4}} \sqrt{\frac{2^{2n-1-2}}{(4n-2l-3)!!}} (\sqrt{2\alpha})^{2(n-1-2)} \exp(-\alpha r^2) \quad (2.24)$$

Où  $\alpha$  est le paramètre à optimiser. Un type de fonctions très utilisé sont les **fonctions de Dunning** : elles se notent **cc-pVnZ**<sup>11</sup> (en anglais, correlation-consistent and polarized valence n-zeta), les orbitales sont décrites par plusieurs fonctions contractées. La valeur de  $n=2, 3, 4$ , etc. nous donne des informations sur la taille des fonctions polarisées utilisées. Si nous voulons aussi ajouter des fonctions diffuses (plus étendues dans l'espace), le mot **aug**<sup>12</sup> est ajouté. Ces fonctions reproduisent très bien la forme des orbitales atomiques, mais sa résolution numérique est très coûteuse.

Le choix de la dimension de la base est aussi important :

**Bases minimales** : il s'agit de prendre le même nombre de fonctions que d'orbitales dans le système. Elles donnent des résultats qualitatifs car elles ne dépendent pas du nombre d'électrons, ce sont des bases isotopiques. La dimension de la base est la même pour tous les atomes de la même ligne. Un exemple est la base STO.

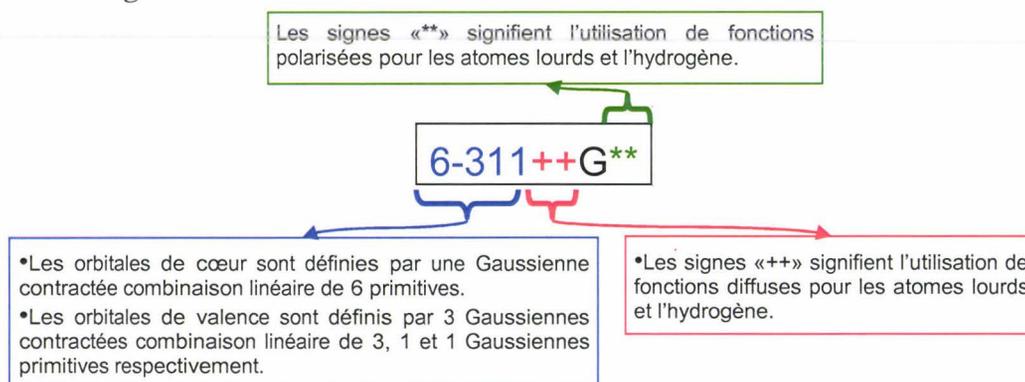
**Bases étendues** : il s'agit d'ajouter une base dite double zêta, dans laquelle chaque orbitale est représentée par deux fonctions contractées. Cela permet de dilater et de contracter l'orbitale de

valence (orbitale de la dernière couche électronique) pour tenir compte de l'anisotropie du système. Ce sont, par exemple les bases 3-21G et 6-31G.

**Bases polarisées :** la présence de fortes charges à l'intérieur des systèmes conduit à ce que des bases centrées sur les atomes ne soient pas très bien adaptées. Dans ce cas il faut ajouter des bases polarisées pour tenir compte de cet effet. Ce sont, par exemple les bases 6-31G(d) ou 6-31G(d,p).

**Bases diffuses :** en plus de fonctions polarisées, il faut parfois ajouter des fonctions qui laissent bouger les électrons dans un espace actif plus étendu, ce sont les fonctions diffuses. Ceci revient à introduire des coefficients  $\xi$  plus grands. Elles sont particulièrement efficaces pour reproduire des interactions à longue portée comme par exemple dans l'étude de complexes de van der Waals et les liaisons hydrogène *intra-* ou *intermoléculaires*. Ce sont, par exemple les bases 6-31+G(d) ou 6-31++G(d).

Un exemple de base gaussienne typiquement utilisée dans le programme Gaussian est présenté sur la **figure 2.1** montre :



**Figure 2. 1 :** Définition des codes d'une fonction Gaussienne (G) couramment utilisée.

#### f. Organisation d'un programme SCF

Le programme va résoudre les équations (2.16) de Hartree-Fock (soit **RHF** ou **UHF**) d'une façon itérative appelée **méthode du champ autocohérent**. Nous introduisons comme point de départ une géométrie et une base d'orbitales atomiques. Le programme va résoudre les équations (2.16) et faire un test de convergence pour continuer ou non l'optimisation des coefficients. La **figure 2.2** montre un schéma de programmes **SCF** et **SCF direct**<sup>13,14</sup>. La différence principale est que dans le **SCF** direct certaines intégrales sont calculées au fur et à mesure, spécialement les intégrales biélectroniques, au lieu d'être stockées systématiquement sur le disque (cas du SCF classique).

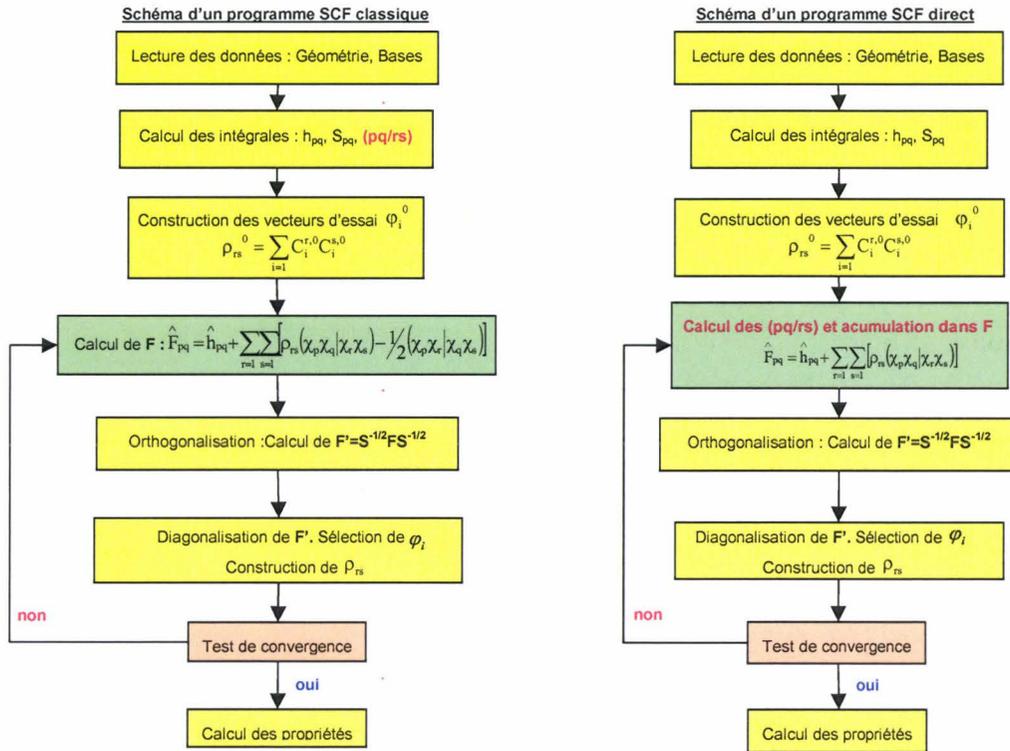


Figure 2. 2 : Schéma de principe des programmes SCF et SCF direct.

Nous pouvons résumer la résolution de l'équation (2.16) en quelques étapes :

- 1) Introduire une géométrie de départ : coordonnées cartésiennes, internes ...
- 2) Définir la base des fonctions atomiques  $\chi_p$  : orbitales de Slater, fonctions Gaussiennes ...
- 3) A partir d'ici commence le vrai calcul SCF. La première étape est d'évaluer les intégrales monoélectroniques  $h_{pq}$ , biélectroniques  $(\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s)$  (c'est la partie plus coûteuse) et de recouvrement  $\rho_{rs}$ .
- 4) Construction des vecteurs d'essai  $\varphi_i^0$  et de la matrice de recouvrement  $S^0$ .
- 5) Calcul des éléments de la matrice de Fock  $\hat{F}_{pq}$ . La matrice de Fock  $F$  n'est pas diagonale. Nous avons un problème d'orthogonalisation des matrices.
- 6) Orthogonalisation de la matrice de Fock  $F$  grâce à la matrice  $S$  pour obtenir la matrice de Fock orthogonale  $F'$ . Une fois que la matrice  $F'$  est obtenue, nous pouvons résoudre l'équation  $F'C' = \epsilon C'$  qui est une équation aux vecteurs et valeurs propres.
- 7) Construction des nouveaux vecteurs d'essai  $\varphi_i$ . Nous avons obtenu les valeurs propres  $\epsilon$  et les vecteurs propres  $C_i^p$  à partir desquels nous pouvons construire la nouvelle base  $\varphi_i$ .
- 8) Le premier cycle est complété, le test de convergence consiste à comparer les coefficients  $C_i^p$  de la matrice  $C$  avec les coefficients du cycle  $n-1$ .
- 9) Si les nouveaux coefficients sont très différents des coefficients du cycle  $(n-1)$ , nous faisons un nouveau cycle jusqu'au moment où la différence entre les deux jeux de coefficients est inférieure à un paramètre  $\delta$ , tel que  $C_n - C_{(n-1)} \leq \delta$ .

10) La dernière étape est le calcul des propriétés avec le dernier jeu des paramètres obtenus.

La connaissance de l'énergie d'un système est très importante puisque beaucoup de propriétés physiques en dépendent. Pour définir la qualité d'une méthode on utilise les propriétés suivantes :

- Une méthode est dite « **séparable** » si l'énergie d'un système à M fragments est égale à la somme des énergies de chacun des fragments pour une distance égale à l'infini.
- Une méthode est dite « **size-consistante** » si l'énergie croît linéairement avec le nombre de particules.
- Une méthode est dite « **size-extensive** » si elle est à la fois « **séparable** » et « **size-consistante** ».

La méthode **HF** est **size-extensive**. Ces conditions ne sont pas satisfaites par toutes les méthodes. Les conséquences de la **non-size consistante** ne sont pas négligeables, par exemple la variation de l'énergie de liaison est faussée.

Le modèle **HF** n'est qu'une approximation de la solution exacte, donc il présente plusieurs limitations :

1. **Comportement à la dissociation** : le modèle HF définit des fonctions d'onde comme un simple produit de fonctions à un électron. C'est une forme inadéquate lorsque la distance de liaison tend vers l'infini. En effet, la fonction  $\Phi^{\text{HF}}$  représente un mélange avec des poids équivalents entre les formes ioniques et covalentes, alors que la dissociation vers deux atomes doit se faire avec la combinaison des formes covalentes. Cela s'appelle *la mauvaise dissociation de la fonction HF* et cela se produit chaque fois que l'on rompt un système à couche fermée pour former deux systèmes à couches ouvertes.
2. **Formes des puits de potentiel** : le fait qu'un électron soit placé dans le champ moyen créé par les autres électrons a des conséquences sur la forme et la position des puits de potentiel. Des électrons de spin différents peuvent se retrouver à une distance égale à zéro. Nous obtenons systématiquement des liaisons trop courtes (fréquences de vibration trop élevées). Il faudra donc introduire des effets de corrélation.

### 3. Méthodes post Hartree-Fock monoréférence

#### a. Introduction

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie HF dans une base complète (une base infinie) est appelée **énergie de corrélation** ( $\Delta E^{\text{corr}}$ ). Son estimation est un des enjeux majeurs de la chimie quantique et même si elle ne représente qu'environ 1% de l'énergie totale du système, elle joue un rôle primordial pour une bonne description physique du système. Nous allons présenter plusieurs méthodes post-Hartree-Fock. Dans la conception de cette section, plusieurs ouvrages ont été consultés, notamment les références<sup>4,6</sup> ainsi que les références données tout au long de la section.

La base des méthodes post-HF est d'utiliser des orbitales moléculaires  $\varphi_i(\mathbf{r})$  qui sont soit occupées par des électrons (i,j,k,...) soit virtuelles ou sans électrons (a,b,c,...). On peut construire d'autres déterminants en remplaçant dans  $\Phi^{\text{HF}}$  une ou plusieurs orbitales occupées par une ou

plusieurs orbitales virtuelles. On obtient ainsi un déterminant excité qui sera repéré par la notation trou-particule et classé selon l'ordre d'excitation :

- Degré zéro → référence →  $\Phi^{\text{HF}}$
- Degré un → monoexcité →  $\Phi_{i \rightarrow a}, \Phi_i^a$
- Degré deux → diexcité →  $\Phi_{i \rightarrow a, j \rightarrow b}, \Phi_{ij}^{ab}$

Ils forment une base orthonormale ( $\phi_i(\mathbf{r})$  sont orthogonales) et complète. La fonction exacte est une combinaison linéaire des déterminants  $\Phi_K$  :

$$\Psi = \sum_K D_K \Phi_K \quad (2.25)$$

La structure de la matrice de l'hamiltonien dans la base de déterminants  $\Phi_K$  est :

$$\begin{array}{cccc} & \Phi^{\text{HF}} & \Phi_i^a & \Phi_{ij}^{ab} & \Phi_{ijk}^{abc} \\ \begin{array}{l} \Phi^{\text{HF}} \\ \Phi_i^a \\ \Phi_{ij}^{ab} \\ \Phi_{ijk}^{abc} \end{array} & \left( \begin{array}{cccc} E^{\text{HF}} & 0 & \neq 0 & 0 \\ 0 & \neq 0 & \neq 0 & \neq 0 \\ \neq 0 & \neq 0 & \neq 0 & \neq 0 \\ 0 & \neq 0 & \neq 0 & \neq 0 \end{array} \right) & & \end{array} \quad (2.26)$$

Cette configuration est la conséquence des règles de Slater, appliquées dans une base de fonctions  $\phi_i(\mathbf{r})$  orthogonales. Un déterminant donné avec un degré d'excitation « n » ne peut interagir qu'avec les déterminants de degré **n-2, n-1, n+1, n+2**. Cette structuration de la matrice est la base de toutes les méthodes **post-Hartree-Fock**. La qualité de l'**énergie de corrélation** obtenue dépend du nombre d'excitations qui sont prises en compte, ainsi que de la manière dont elles sont traitées.

### b. Méthodes d'interaction de configuration

Les coefficients  $D_K$  sont déterminés en utilisant le principe variationnel. L'énergie associée à la fonction  $\Psi^{\text{IC}} = \sum_{K=1}^{N_{\text{IC}}} D_K \Phi_K$  est :

$$E^{\text{IC}} = \left\langle \Psi^{\text{IC}} \left| \hat{H} \right| \Psi^{\text{IC}} \right\rangle = \sum_K^{N_{\text{IC}}} \sum_L^{N_{\text{IC}}} D_K D_L \left\langle \Phi_K \left| \hat{H} \right| \Phi_L \right\rangle \quad (2.27)$$

avec la condition de normalisation  $\sum_K D_K^2 = 1$ . La minimisation de  $E^{\text{IC}}$  par rapport aux  $D_K$  se fait en introduisant les multiplicateurs de Lagrange. Comme c'est une méthode variationnelle,  $E^{\text{IC}} > E^{\text{exacte}}$ .

En pratique, la base est nécessairement finie et on parle alors de l'énergie IC totale (en anglais Full CI). Cette énergie est la meilleure approximation de l'énergie exacte que nous pouvons obtenir avec la base choisie. Seuls les termes mono- et biélectroniques sont non-nuls. Le couplage entre deux déterminants qui diffèrent par plus de deux excitations est nul. De plus, le couplage entre  $\Phi^{\text{HF}}$  et  $\Phi_i^a$  (mono-excité) est nul. Malgré tout, la diagonalisation complète est

très coûteuse et n'est possible que pour des systèmes contenant très peu d'électrons. Nous pouvons classer les méthodes IC :

- **Méthode IC totale** : on prend en compte toutes les excitations, mais la taille de la matrice (2.26) devient vite prohibitive à résoudre.
- **Méthodes ICSD** : on retient seulement les déterminants *mono-* et *diexcités*. La plus grande partie de l'énergie de corrélation est récupérée par ce type de méthodes. Le coût de calcul est réduit par rapport à la méthode **IC totale**.
- **Méthodes IC sélectionnées** : on sélectionne les déterminants et la forme de la matrice. Il existe des nombreuses variantes car le critère de sélection est difficile à définir. Ils sont **non-size-consistant**.

Les calculs **CI** sont toujours variationnels mais ont l'inconvénient majeur de ne pas être **size-extensive**. Si nous définissons  $O$  et  $V$  comme le nombre des orbitales atomiques occupées et virtuelles, le temps de calcul des méthodes IC varie comme  $\left(\frac{(O+V)!}{O!V!}\right)^2$ . Nous pouvons constater que leur application est très limitée et reste prohibitive pour des systèmes de taille importante.

### c. Méthodes de perturbation Møller-Plesset (MPn)

Les méthodes de perturbation supposent connues les solutions (fonctions propres et valeurs propres) d'un hamiltonien  $\hat{H}_0$  qui est une bonne approximation de  $\hat{H}$ . En général, la fonction  $\Phi^{\text{HF}}$  est le point de départ. Cette théorie s'applique lorsque l'hamiltonien  $\hat{H}$  du système peut se décomposer en deux termes : un hamiltonien d'ordre zéro  $\hat{H}_0$  dont les fonctions propres  $\Phi_K$  sont connues et dont les valeurs propres  $E_K$  ne sont pas éloignées des valeurs propres de  $\hat{H}$ . Le deuxième terme est un terme perturbatif  $V$  supposé petit devant  $\hat{H}_0$ .

Dans les méthodes **Møller-Plesset**<sup>15</sup> (**MPn**) nous pouvons donc écrire le hamiltonien  $\hat{H}$  en deux parties :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V \quad (2.28)$$

Avec la condition  $\hat{H}_0 \ll V$  et  $\hat{H}_0$  sous la forme :

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}_i(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

où le paramètre  $\lambda$  sert à définir l'ordre de perturbation et  $V$  est un terme correctif. Le terme  $\lambda V$  introduit l'effet de la corrélation électronique. L'hamiltonien à l'ordre zéro  $\hat{H}_0$  est l'**opérateur de Fock**  $\hat{F}_i(\mathbf{r})$ . La fonction d'onde et l'énergie exacte sont également développées en fonction de ce paramètre sous la forme :

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi^{(n)} \quad (2.30)$$

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \quad (2.31)$$

Les fonctions perturbées  $\Psi^{(n)}$  seront développées dans la base des fonctions propres  $\Phi_K$  :

$$\Psi^{(n)} = \sum_{K \neq 0} D_K^{(n)} \Phi_K \quad (2.32)$$

$$\Psi^{(0)} = \Phi_0 = \Phi_{\text{HF}} \quad (2.33)$$

Dans la méthode **MPn**, l'énergie obtenue à l'ordre  $n=0$  et  $n=1$  par la méthode des perturbations est définie comme celle calculée au niveau **Hartree-Fock** :  $E^{\text{HF}} = E^{(0)} + E^{(1)}$ . L'énergie de corrélation est déduite des ordres de perturbation suivants et donne son nom à la méthode :

$$E^{\text{MPn}} = E^{\text{HF}} + \sum_{n \geq 2} E^n \quad (2.34)$$

- Ordre 2 → **MP2** → déterminants diexcités
- Ordre 3 → **MP3** → déterminants triexcités
- Ordre 4 → **MP4** → déterminants quadriexcités

Normalement seuls les électrons de valence sont corrélés, nous travaillons dans l'approximation dite du cœur gelé (en anglais, **frozen core**). Si nous reprenons la définition des orbitales O (occupées) et V (virtuelles), le temps de calcul augmente très rapidement avec l'ordre du développement, il croit proportionnellement comme  $ON^4$  pour **MP2**, et  $O^3N^4$  pour **MP4**. La théorie des perturbations est l'une des méthodes les plus répandues pour traiter la corrélation électronique. Son succès en chimie quantique est en grande partie dû à ses résultats de bonne qualité. De plus, les propriétés de **size-consistante** sont vérifiées à tous les ordres du développement.

#### d. Méthodes Clusters couplés CC

La théorie **Clusters couplés** (en anglais **Coupled-Cluster, CC**) a été développée en physique atomique et moléculaire à partir des années 60 suite aux travaux de O. Sinanoglu<sup>16</sup> et de J. Čížek<sup>17</sup>. La méthode **CC** exprime la fonction d'onde du système en dépendance directe avec la  $\Phi^{\text{HF}}$  :

$$\Psi^{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \Phi_{\text{HF}} \quad (2.35)$$

Nous pouvons définir  $\hat{T}$  comme un paramètre de correction (un opérateur d'excitation) sur la fonction de départ  $\Phi^{\text{HF}}$ , ce paramètre peut contenir différents ordres d'excitation et nous pouvons exprimer :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots \hat{T}_i \quad (2.36)$$

$\hat{T}_i$  sont les opérateurs d'excitations d'ordre  $i$  définis sous la forme :

$$\hat{T}_n = \frac{1}{n!} \sum_{\substack{ij\dots n \\ ab\dots n}} t_{ij\dots n}^{ab\dots n} a_a^+ a_i a_b^+ a_j a_c^+ a_k \dots \quad (2.37)$$

Cette notation trou-particule est notée par les opérateurs de création  $a_a^+$  d'un électron dans l'orbitale  $a$  et de destruction  $a_i$  d'un électron d'une orbitale  $i$ , en terme d'orbitale nous pouvons écrire  $\Phi_i^a$ . En fait, nous allons déterminer les coefficients  $t_{ij\dots n}^{ab\dots n}$  et selon l'ordre de l'excitation désirée nous pouvons appliquer différentes approximations. La méthode **CCSD** utilise les excitations simples et doubles  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ . La méthode **CCSD(T)**<sup>18</sup> utilise les excitations simples, doubles et un traitement perturbatif des excitations triples  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ .

Les méthodes **CC** ont l'avantage par rapport aux méthodes **IC** d'être **size-extensives** quelle que soit la troncature sur l'opérateur  $T$ . En revanche, l'énergie ne peut pas être obtenue par un principe variationnel. Les équations sont résolues de manière itérative à partir d'un jeu initial des coefficients  $t_{ij\dots n}^{ab\dots n}$ .

La contribution la plus importante de l'énergie de corrélation provient des excitations triples, mais sa prise en compte augmente considérablement le temps de calcul. Il est montré<sup>19</sup> qu'avec un traitement perturbatif des excitations triples, les résultats sont également de bonne qualité. La méthode **CC** est, pour l'instant, celle qui donne les meilleurs résultats. A ce jour, la variante **CCSD(T)** est très utilisée. L'inconvénient principal, notamment pour la **CCSD(T)**, est le temps de calcul qui croit comme  $O^3 N^4$ .

## 4. Méthodes de la fonctionnelle de la densité

### a. Introduction

Dans cette section, nous présenterons les lignes générales des méthodes de la fonctionnelle de la densité. Pour la conception de cette section, plusieurs ouvrages ont été consultés, notamment les références<sup>3,5,6</sup>.

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à  $n$  électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte. Toutefois, ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire CPU, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Il est logique d'essayer de développer des théories moins coûteuses même au risque de perdre une partie de l'information. La théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** (en anglais, **Density Functional Theory**) a pour objet de décrire un système en considérant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  comme variable de base. Ainsi, le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho(\mathbf{r})$  de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension  $3n$  de la fonction d'onde  $\Psi$ .

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité ont été L.H. Thomas<sup>20</sup> et E. Fermi<sup>21</sup> en 1927. Ce modèle qui suppose la densité homogène a été amélioré par P.A.M. Dirac<sup>22</sup> avec un terme d'échange. En peu plus tard, J.C. Slater<sup>23</sup> propose un modèle (méthode **Hartree-Fock-Slater**) basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Les applications de ces méthodes ont envahi le domaine de la chimie quantique depuis les années 90. Les fondements de la théorie ont été posés en 1964 par Hohenberg et Kohn<sup>24</sup> (noté

**HK**), mais les premières applications n'ont pas eu de succès jusqu'au développement ultérieur de méthodes suffisamment précises.

L'idée est de calculer l'énergie du système sous la forme d'une fonctionnelle  $E_{\text{exact}}[\rho]$ , elle-même décrite par d'autres fonctionnelles plus ou moins simples à calculer sous la forme :

$$E_{\text{exacte}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.38)$$

Où  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique électronique,  $V_{\text{ne}}[\rho]$  est la fonctionnelle d'interaction potentielle noyau-électron et  $V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + K[\rho]$  celle d'interaction électron-électron.  $J[\rho]$  est la fonctionnelle d'interaction de coulomb (électron-électron) et  $K[\rho]$  celle d'échange.

**HK** ont montré par le principe variationnel que  $E[\rho'] \geq E_{\text{exacte}}[\rho]$ , similairement à la méthode HF. La méthode de W. Kohn et L.J. Sham<sup>25</sup> consiste à définir la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  en fonction des orbitales moléculaires  $\varphi_i(\mathbf{r})$  (elles mêmes fonctions des orbitales atomiques  $\chi_p$ ) :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

où  $n$  est le nombre d'orbitales. L'énergie totale d'un système peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^n \left( \int \varphi_i(\mathbf{r}) T_e \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{\text{ne}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.40)$$

Les trois premiers termes de l'équation (2.40) représentent l'énergie cinétique, leurs interactions avec les noyaux et leur énergie coulombienne. Le dernier terme est l'énergie d'**échange-corrélation**  $E_{\text{xc}}[\rho]$  qui est la conséquence de l'interaction entre les particules. L'application du principe variationnel aux fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$  donne les équations de Kohn-Sham (noté KS par la suite) en 1965 :

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} = \left[ T_e + V_{\text{ne}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}} \right] \quad (2.42)$$

$$V_{\text{xc}} = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.43)$$

Où  $\hat{h}_i^{\text{KS}}$  est l'opérateur de KS,  $\varepsilon_i^{\text{KS}}$  l'énergie propre associée à l'orbitale  $\varphi_i(\mathbf{r})$  et  $V_{\text{xc}}$  le potentiel d'échange-corrélation.

L'énergie totale du système  $E^{\text{KS}}$ , selon les équations de **KS**, est définie par :

$$E^{\text{KS}}[\rho] = T^{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{v}}^{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{j}}^{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho] \quad (2.44)$$

Où  $T^{\text{KS}}[\rho]$  est le terme d'énergie cinétique (mouvement des électrons),  $E_{\text{v}}^{\text{KS}}[\rho]$  est le terme d'énergie potentielle électron-noyau et noyau-noyau,  $E_{\text{j}}^{\text{KS}}[\rho]$  est le terme d'énergie coulombienne électron-électron, et  $E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho]$  est le terme d'énergie échange-corrélation.

Les équations de KS ressemblent à celles de Hartree-Fock, où la densité électronique du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Les programmes **DFT** emploient une méthode **L.C.A.O.**

### b. Description des fonctionnelles

La question la plus importante est de bien définir la fonctionnelle la mieux adaptée à notre système, et notamment la fonctionnelle d'**échange-corrélation**  $E^{\text{xc}}[\rho]$  qui tient compte des interactions entre les particules et qu'on peut comparer à la corrélation électronique dans les méthodes post Hartree-Fock.

Trois approximations pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation  $E^{\text{xc}}[\rho]$  ont été proposées :

#### Approximations locales :

Le seul système électronique dont nous connaissons des solutions approchées de bonne qualité est le gaz homogène où le potentiel extérieur est nul. C'est l'approximation de la densité locale (LDA en anglais pour Local Density Approximation). Elle consiste à supposer que la densité  $\rho(\mathbf{r})$  est localement uniforme, nous pouvons écrire  $E^{\text{xc}}[\rho]$  sous la forme :

$$E^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

$\varepsilon^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron, on néglige les fluctuations locales de la densité des particules.  $\varepsilon^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  est divisée en deux termes : l'énergie d'échange  $\varepsilon^{\text{x}}[\rho(\mathbf{r})]$  et l'énergie de corrélation  $\varepsilon^{\text{c}}[\rho(\mathbf{r})]$ .  $\varepsilon^{\text{x}}[\rho(\mathbf{r})]$  est donnée par l'expression de Dirac<sup>26</sup>. Pour  $\varepsilon^{\text{c}}[\rho(\mathbf{r})]$ , plusieurs approches ont été menées, notamment celle appelée **VWN**<sup>26</sup> (Vosko-Wilk-Nusair). La plupart des calculs tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle LSDA (en anglais Local Spin Density Approximation). Les résultats sont, pour un coût égal, généralement meilleurs que ceux obtenus par un calcul HF. Les résultats obtenus pour les molécules sont à traiter avec prudence car la densité électronique est loin d'être constante.

#### Approximations non-locales :

Les améliorations ont porté sur des corrections de gradient comme les méthodes **NL/LDA**<sup>27</sup> (Non Local/Local Density Approximation) par exemple. Ces méthodes contiennent une correction pour l'inhomogénéité de la densité électronique. Les fonctionnelles  $E^{\text{xc}}[\rho]$  dépendent à la fois de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et de ses dérivées. L'idée est de faire un développement en gradient de la densité. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA.

#### Méthodes hybrides :

Les méthodes les plus récentes et les plus précises dans le domaine de la chimie quantique des molécules sont les méthodes dites « **hydrides** » dans lesquelles le potentiel d'échange-corrélation est un mélange entre une partie **NL/LDA** et une partie d'**échange Hartree-Fock**. Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé DFT (comme précédemment) et un terme d'échange exact (c'est-à-dire avec l'opérateur d'échange exact appliqué sur les orbitales KS). Les paramètres de la combinaison linéaire sont optimisés sur des séries de molécules, un peu comme

les méthodes **Gn (section 5)** de Pople. Il existe une grande variété de fonctionnelles, d'**échange**, de **corrélation** ou **hybrides (échange+corrélation)**, quelques exemples sont proposés dans le **tableau 2.1**:

Fonctionnelles d'échange	Fonctionnelles de corrélation	Fonctionnelles hybrides
Slater ( <b>S</b> ).	Vosko-Wilk-Nusair ( <b>VWN</b> ) <sup>30</sup> .	Becke-Perdew et Becke-Perdew-Wang ( <b>B3P86</b> , <b>B3PW91</b> ).
Becke 88 ( <b>B88</b> ) <sup>28</sup> .	Lee-Yang-Parr ( <b>LYP</b> ) <sup>29</sup> .	Becke- Lee-Yang-Parr ( <b>BLYP</b> , <b>B3LYP</b> ).
Becke 98 ( <b>B98</b> ) <sup>30</sup>	Becke 95 ( <b>B95</b> ) <sup>31</sup> .	
Perdew-Wang 91 ( <b>PW91</b> ) <sup>32</sup> .		
Etc.	Etc.	Etc.

**Tableau 2.1** : Quelques fonctionnelles couramment utilisées et référence bibliographique associée.

Parmi les fonctionnelles les plus utilisées, nous pouvons nommer **BLYP**<sup>33</sup> et **B3LYP**<sup>34</sup>. Ainsi, **B3LYP** définit l'énergie d'échange-corrélation  $E[\rho]_{XC}^{B3LYP}$  sous la forme :

$$E[\rho]_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E[\rho]_X^{LSDA} + a_0 E[\rho]_X^{HF} + a_X \Delta E[\rho]_X^{B88} + a_C E[\rho]_C^{LYP} (1 - a_C)E[\rho]_C^{VWN} \quad (2.46)$$

$E[\rho]_X^{LSDA}$  est la fonctionnelle d'échange **LSDA (Local Spin Density Approximation)** ;

$E[\rho]_X^{HF}$  est la fonctionnelle d'échange **HF** ;

$\Delta E[\rho]_X^{B88}$  est la fonctionnelle d'échange Becke 88 (**B88**) ;

$E[\rho]_C^{LYP}$  est la fonctionnelle d'échange Lee-Yang-Parr (**LYP**) ;

$E[\rho]_C^{VWN}$  est la fonctionnelle d'échange Vosko-Wilk-Nusair (**VWN**).

Les paramètres  $a_0$ ,  $a_X$  et  $a_C$  sont déterminés à partir de l'expérience.

Les méthodes **DFT** ont eu beaucoup de succès pour différentes raisons :

- La recherche et le développement de nouvelles fonctionnelles avec des performances très élevées comme par exemple les méthodes hybrides.
- Des systèmes très larges peuvent être traités.
- Calcul précis des structures, vibrations, etc.
- Bonne précision pour la description des liaisons hydrogène et le traitement de biomolécules.
- Bonne précision pour le calcul des propriétés spectroscopiques.
- La résolution des équations de **KS** est faite avec précision.
- De nombreux programmes existent pour l'application des méthodes **DFT** comme par exemple : Gaussian, Molpro, Turbomole, etc.

La qualité des résultats (en terme de structure mais pas d'énergie) est semblable aux calculs **post-Hartree-Fock (MP2)** avec un temps de calcul nettement moins élevé car le temps de calcul croît comme  $N^4$  où  $N$  est le nombre des fonctions de base, similairement à la méthode **HF**. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. La comparaison des résultats DFT est, parfois, délicate.

## 5. Méthodes de calcul des énergies relatives

### a. Introduction

Le calcul précis des énergies relatives est indispensable pour l'analyse expérimentale des structures puisque dans le cas de systèmes très flexibles (comme les biomolécules) le nombre de conformères que nous pouvons détecter expérimentalement peut être élevé. Dans ce cas, l'analyse expérimentale peut être très compliquée et nous avons besoin de connaître quels sont les conformères les plus stables du système.

Les calculs de chimie quantique ont développé toute une méthodologie pour l'optimisation des énergies relatives, notamment on peut nommer les méthodes appelées **CBS** (Completed Basis Set)<sup>35</sup>, **Gaussian-n, Wn** (n=1, 2, 3, 4)<sup>36,37,38,39</sup> et **HEAT** (High Accuracy Extrapolated *Ab initio* Thermochemistry)<sup>40</sup> par exemple, qui par une méthodologie systématique peuvent calculer des énergies relatives de conformation (entre autres propriétés) avec une précision de l'ordre du kcal/mol (voire du kJ/mol pour certain cas) dans les meilleurs des cas. Toutes ces méthodes sont basées sur le même principe, la structure et l'énergie moléculaire sont calculées avec une méthode relativement poussée (MPn ou CC) avec une base petite (6-31G\* par exemple). Ces méthodes supposent que les effets des bases plus larges sont additifs, des lors nous pouvons faire une série de corrections de haut niveau avec des bases plus larges. L'énergie totale sera donnée par la somme de l'énergie de départ plus une série de corrections. Le calcul des énergies absolues est beaucoup plus compliqué et n'est pas traité dans le cadre de cette thèse. En général, ce dont on a besoin sont les différences d'énergie. Si l'on fait l'hypothèse que les erreurs que l'on fait pour le calcul de chaque conformère d'une structure sont comparables, la différence entre deux énergies va compenser ces erreurs et la différence sera calculée correctement. Dans le cadre de cette thèse nous avons appliqué les méthodes **Gn** (notamment **G3**) parce que le coût du calcul est moins élevé que dans les méthodes **Wn** et **HEAT**. Ces méthodes ont été développées notamment par Pople et collaborateurs dans les années 1990. Il y a toute une variété de méthodes appelées **Gn** :

- **Gaussian-1 : G1**<sup>41 42</sup>.
- **Gaussian-2 : G2**<sup>43</sup> et **G2MP2**<sup>44</sup>.
- **Gaussian-3 : G3**<sup>45</sup>, **G3MP2**<sup>46</sup>, **G3B3** et **G3MP2B3**<sup>47</sup>.

### b. Description des méthodes d'intérêt

La méthode **G3**, comme les méthodes **G2** et **G1**, est composée d'une séquence de calculs *ab initio* donnant un calcul précis de l'énergie moléculaire. Les différentes étapes peuvent être résumées :

1. Calcul d'une structure à l'**équilibre initiale** au niveau HF/6-31G\*. La méthode RHF est utilisée pour les systèmes à couche fermée et UHF pour les autres.
2. La structure du pas 1 est utilisée pour un calcul des **fréquences harmoniques** qui sont multipliées par un facteur d'échelle égal à 0.8929. Ce calcul donne l'énergie de correction au point zéro E(ZPE).
3. Calcul d'une nouvelle **structure à l'équilibre** au niveau MP2 (full)/6-31G\* où tous les électrons sont corrélés. Celle-ci est la structure finale utilisée pour des calculs consécutifs d'énergie dans le pas 4.

4. Calcul d'énergie à haut niveau, MP4/6-31G\* avec la géométrie du pas 3. Cette énergie est modifiée par une série de corrections :

a. Correction des **fonctions diffuses**, calcul de  $\Delta E(+)$  :

$$\Delta E(+) = E(\text{MP4/6-31+G}^*) - E(\text{MP4/6-31G}^*) \quad (2.47)$$

b. Correction des **fonctions polarisées** pour tous les atomes,  $\Delta E(2df)$  :

$$\Delta E(2df, p) = E(\text{MP4/6-31G}(2df, p)) - E(\text{MP4/6-31G}(d)) \quad (2.48)$$

c. Correction de la **corrélation électronique résiduelle**,  $\Delta E(\text{QCI})$  :

$$\Delta E(\text{QCI}) = E(\text{QCISD}(T)/6-31G(d)) - E(\text{MP4/6-31G}(d)) \quad (2.49)$$

d. Correction des **effets de base**,  $E(\text{combined})$  :

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{G3large}) &= E(\text{MP2}(\text{full})/\text{G3large}) \\ &- E(\text{MP2}/6-31G(2df, d)) - E(\text{MP2}/6-31+G(d)) \\ &+ E(\text{MP2}/6-31G(d)) \end{aligned} \quad (2.50)$$

5. **Correction spin-orbite**,  $\Delta E(\text{SO})$  pour les espèces atomiques seulement. A ce stade de calcul, nous pouvons écrire l'énergie sous la forme :

$$\begin{aligned} E(\text{combined}) &= E(\text{MP4/6-31G}(d)) + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) \\ &+ \Delta E(\text{QCI}) + \Delta E(\text{G3large}) + \Delta E(\text{SO}) \end{aligned} \quad (2.51)$$

6. Correction de haut niveau, « **high level correction** »  $\Delta E(\text{HLC})$ . C'est une correction portée sur les électrons  $\alpha$  et  $\beta$  pour les molécules (coefficients A et B) et les atomes (coefficients C et D) :

$$\Delta E(\text{HLC}) = A n_{\alpha} + B n_{\beta} \quad (2.52)$$

$$\Delta E(\text{HLC}) = C n_{\alpha} + D n_{\beta} \quad (2.53)$$

Le **tableau 2.2** donne les valeurs de ces coefficients. A ce stade de calcul, nous pouvons écrire l'énergie sous la forme :

$$E_e(\text{G3}) = E(\text{combined}) + \Delta E(\text{HLC}) \quad (2.54)$$

7. Finalement, l'énergie totale est obtenue par la somme de  $E(\text{ZPE})$  (pas 2) et de  $E_e(\text{G3})$  :

$$E(\text{G3}) = E_e(\text{G3}) + E(\text{ZPE}) \quad (2.55)$$

Parfois la taille du système ne permet pas l'usage de la méthode G3 « pure ». Pour réduire le coût de calcul, certaines étapes de la méthode G3 ont été allégées pour rendre accessible ces méthodes aux systèmes de taille importante. Pour certains types de systèmes que nous avons étudiés, l'application des méthodes G3 est très coûteuse et dans ces cas-là nous pouvons appliquer certaines variétés de méthodes G3 avec un coût computationnel moins élevé et une précision de calcul presque similaire à celle de la méthode G3. Le **tableau 2.2** présente une comparaison entre les différentes variétés de méthodes **G3**, certaines de ces variétés sont :

- **G3B3** : cette méthode utilise une géométrie de référence B3LYP/6-31G(d) au lieu de MP2(FU)/6-31G(d) pour G3. L'énergie ZPE est aussi calculée au niveau B3LYP/6-31G(d) au lieu de HF/6-31G(d) pour G3. Le reste du calcul est similaire à la méthode G3.
- **G3MP2** : la méthodologie de calcul est similaire à celle de la méthode G3 avec la différence que dans le point du calcul d'énergie où la méthode G3 utilise un calcul d'énergie au niveau MP4, ici on le remplace par le niveau MP2.

- **G3MP2B3** : cette méthode utilise une géométrie de référence B3LYP/6-31G(d) au lieu de MP2(FU)/6-31G(d) pour G3. L'énergie ZPE est aussi calculée au niveau B3LYP/6-31G(d) au lieu de HF/6-31G(d) pour G3. Une autre différence est que les calculs des énergies au niveau MP4 dans G3, sont ici remplacés par du B3LYP. Le reste du calcul est similaire à la méthode G3.

	G3	G3//B3LYP	G3(MP2)	G3(MP2)//B3LYP
<b>Géométrie</b>	MP2(FU)/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	MP2(FU)/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
<b>Energies</b>	MP4(FC)/6-31G(d)	MP4(FC)/6-31G(d)	...	...
	MP4(FC)/6-31+G(d)	MP4(FC)/6-31+G(d)	...	...
	MP4(FC)/6-31G(2df,p)	MP4(FC)/6-31G(2df,p)	...	...
	QCISD(T,FC)/6-31G(d)	QCISD(T,FC)/6-31G(d)	QCISD(T,FC)/6-31G(d)	QCISD(T,FC)/6-31G(d)
	MP2(FU)/G3large	MP2(FU)/G3large	MP2(FC)/G3MP2large	MP2(FC)/G3MP2large
<b>Correction Spin-Orbite (ΔSO)</b>	Espèces atomiques	Espèces atomiques	Espèces atomiques	Espèces atomiques
<b>Correction de haut niveau (ΔHLC)</b>	Molécules	Molécules	Molécules	Molécules
	A=6.386	A=6.760	A=9.279	A=10.041
	B=2.977	B=3.233	B=4.471	B=4.995
	Atomes	Atomes	Atomes	Atomes
	C=6.219	C=6.786	C=9.345	C=10.188
	D=1.185	D=1.269	D=2.021	D=2.323
<b>Energie du point-zéro (ZPE)</b>	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)

FC = approximation « cœur gelé » (frozen core), FU = approximation tous les électrons corrélés (full).

**Tableau 2. 2 :** Détail des méthodes de calcul suivies pour les méthodes G3, G3//B3LYP, G3(MP2) et G3(MP2)//B3LYP<sup>46</sup>.

## 6. Précision de la méthode et de la taille de la base

A partir de la surface de potentiel d'une molécule nous avons accès à toutes ses propriétés. Le problème est que, actuellement ceci n'est possible que pour de tout petits systèmes (3-4 atomes). Le choix de la méthode et de la base de calcul va influencer la qualité du résultat théorique. Il n'est pas possible de prendre une base de taille infinie car le temps de calcul serait aussi infini. L'objectif est de choisir la méthode et la base les plus adaptées à notre système afin d'obtenir un résultat le plus précis possible avec les moyens disponibles. L'approche suivie change beaucoup selon la taille de système étudié car l'utilisation de certaines méthodes n'est pas accessible pour les gros systèmes. Nous pouvons différencier :

### 1. **Systemes de petite taille :**

Pour les petits systèmes que nous avons étudiés (notamment CHCIF1), l'objectif des calculs de chimie quantique est double : d'une part le calcul d'une structure à l'équilibre proche de celle détectée expérimentalement et d'autre part le calcul des paramètres moléculaires pour faciliter l'analyse du spectre expérimental.

Concernant l'obtention d'une structure à l'équilibre la plus précise possible, il est important de noter que pour de petits systèmes il est possible de calculer une structure à l'équilibre avec une précision de l'ordre de 0.1 pm pour les distances de liaisons, 0.1° pour les angles et quelques degrés pour les angles dièdres.

La structure est souvent calculée au niveau CCSD(T), dans la plupart des cas elle semble être une méthode précise pour le calcul d'une structure à l'équilibre si la base est adaptée. Ce n'est pas le cas de méthodes moins poussées telles que MP2. Afin de tester la convergence, nous pouvons tester différentes tailles de bases. Pour les atomes de la première ligne les bases de type cc-pVTZ ou cc-pVQZ sont habituellement utilisées. Pour les atomes de la deuxième ligne il faut ajouter plus de fonctions polarisées et les bases de type cc-pV(T+d)Z ou cc-pV(Q+d)Z sont utilisées. Par contre, pour les atomes lourds, il faut tenir compte des effets relativistes et on introduit des potentiels effectifs de cœur comme par exemple celui de Stuttgart-Dresden-Bonn (SDB<sup>48</sup>) inséré dans une base SDB-cc-pVTZ ou SDB-cc-pVQZ.

Une approche cœur gelé est souvent choisie, où seuls les électrons de valence sont corrélés. Si la convergence n'est pas achevée au niveau triple- $\zeta$ , une base plus large VQZ doit être prise aux niveaux MP2 et CCSD(T) mais le coût computationnel devient important. Le calcul des offsets est parfois utilisé pour améliorer les résultats sur les liaisons. Cet offset est obtenu par soustraction des valeurs des distances de liaisons à l'équilibre, avec méthode/base choisie, aux valeurs expérimentales des mêmes liaisons à l'équilibre des molécules similaires, dont la structure est précisément connue. Ces valeurs sont ensuite soustraites aux valeurs obtenues pour la molécule étudiée avec la même méthode/ base.

Il est intéressant de remarquer que le niveau/base qui donne souvent la meilleure structure à l'équilibre est MP2/ VTZ. Ce résultat n'est pas accidentel et a comme origine la compensation des erreurs provenant de la troncation de l'espace actif par électron (la base) et le traitement approximatif de l'espace de N-électrons (méthode). Ce sont des erreurs allant en direction opposées. Pour chaque méthode il y a une base optimale, par exemple HF/VDZ, MP2/VTZ et CCSD(T)/VQZ. Une conclusion intéressante est que la méthode MP2/ VTZ donne les meilleurs résultats quand la méthode CCSD(T)/ VQZ est inaccessible.

L'estimation des paramètres spectroscopiques, notamment les constantes de rotation, distorsion centrifuge, et moments dipolaires électriques permanents, est une aide indispensable à l'analyse du spectre. Un niveau MP2/VTZ est suffisant pour le calcul des constantes de rotation, surtout si la molécule est rigide. La précision estimée est de l'ordre de 0.5%. Concernant les constantes de distorsion centrifuge, une méthode DFT type B3LYP/VTZ peut être choisie comme étant un compromis entre le coût computationnel et la qualité des résultats. Une autre donnée d'intérêt pour nous est le calcul de moments électriques dipolaires permanents car nous obtiendrons des informations sur l'intensité relative des transitions moléculaires. Les méthodes MP2/VTZ donnent des résultats souvent en bon accord avec l'expérience, par contre si le coût computationnel est trop élevé une méthode B3LYP/VTZ peut être utilisée. Il est plus compliqué d'estimer la précision car le calcul des charges à l'intérieur de la molécule n'est pas simple, mais souvent on peut trouver des résultats avec une précision de l'ordre de 20%. Nous pouvons améliorer les calculs de moments électriques dipolaires permanents en utilisant des bases avec des fonctions diffuses supplémentaires, comme par exemple la base aug-cc-pVTZ.

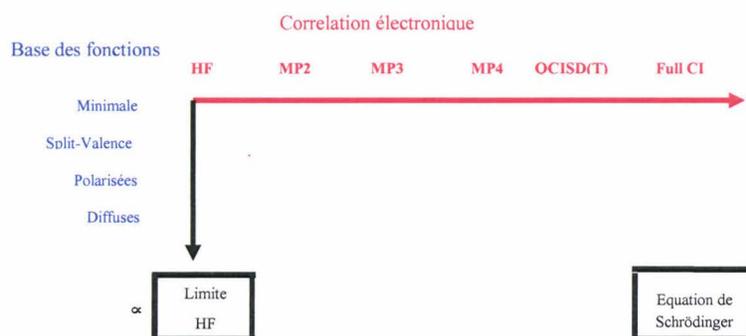
Enfin, avec une méthode CCSD(T)/VTZ (voir travaux de T. Helgaker *et al.*<sup>49,50</sup>) on peut espérer une précision de l'ordre de la fraction de % sur les constantes de rotation (quelques MHz). Toutefois, la précision expérimentale est bien supérieure (quelques kHz en rotation pure). Les limitations viennent bien sûr de la taille des molécules.

### 2. **Systemes de taille moyenne :**

Lorsqu'on s'intéresse à des molécules comportant une dizaine d'atomes, on utilise un modèle théorique beaucoup moins sophistiqué que pour les petits systèmes. La méthode CCSD(T) étant limitée à de petites molécules, la méthode MP2 permet de traiter de plus grosses molécules mais on perd en précision. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude de systèmes de taille moyenne et de leurs complexes hydratés limite le choix de méthodes de structure moléculaire que nous pouvons utiliser. Actuellement, les méthodes DFT/VTZ connaissent un grand succès pour l'étude de ces systèmes. Néanmoins l'application des méthodes DFT à l'étude, notamment, des complexes hydratés pose quelques questions. Le lecteur peut consulter les références<sup>51,52</sup> pour une information plus détaillée. Les méthodes DFT traitent plus ou moins bien les interactions à longue portée dans les complexes hydratés quand l'interaction est dominée par une composante d'énergie électrostatique, plutôt que par une composante d'énergie dispersive. Nous pouvons constater que dans la plupart des tests, les méthodes DFT reproduisent moins bien l'énergie moléculaire que les méthodes post-HF type CC. L'avantage est le temps de calcul réduit des méthodes DFT par rapport aux méthodes post-HF et pour les systèmes traités dans ce travail, l'accès à des méthodes post-HF est, parfois, interdit. Une alternative très satisfaisante est l'usage des méthodes DFT pour une optimisation de structure suivi d'un calcul d'énergie au niveau MP2.

Pour le calcul d'une structure à l'équilibre et des constantes de rotation on obtient des résultats, avec un niveau de calcul aussi bas que HF/3-21G\*, précis à 5%. Pour un résultat de meilleure qualité (précision de l'ordre de 1%) nous pouvons appliquer des méthodes B3LYP avec des bases tout à fait accessibles telles que 6-31G\*, 6-311++G(d,p), 6-311G++(2df,p) et VTZ si possible. La même approche peut être utilisée pour le calcul des constantes de distorsion centrifuge quartique. Lorsqu'une molécule possède différentes conformations, il est très important de connaître l'énergie relative des conformations et la barrière de potentiel (pour les mouvements de grande amplitude) avec une précision de l'ordre du kJ/mol. Pour les molécules de taille moyenne une méthode G3 (souvent G3MP2B3) donne des résultats cohérents et est un choix accessible. De plus, grâce à la compensation des erreurs, un calcul MP2/6-311++G(3df,2p) donne souvent de bons résultats. Aussi nous pouvons calculer une structure au niveau DFT et calculer l'énergie au niveau MP2/6-311++G(3df,2p) ou VQZ. Le calcul du moment dipolaire est un problème compliqué car sa valeur à l'équilibre (*ab initio*) et dans l'état fondamental (expérimental) peut être très différente. Une méthode MP2/aug-cc-pVTZ est souvent un bon choix.

La **figure 2.3** résume le positionnement des méthodes et bases utilisées par rapport à la solution exacte de l'équation de Schrödinger :



**Figure 2. 3 :** Schéma du positionnement du résultat en fonction de la méthode de calcul et de la base utilisée.

Pour finir, le lecteur peut trouver une information très détaillée dans le chapitre 15 de la référence<sup>4</sup> sur la calibration des modèles de structure moléculaire. Une comparaison très détaillée est faite sur différentes méthodes HF et post-HF (pas de comparaison avec les méthodes DFT) et la dimension de la base utilisée (étendue, polarisée, diffuse) pour le calcul de propriétés telles que : structure à l'équilibre, distances de liaisons moléculaires, angles moléculaires, moments dipolaires électriques, énergies moléculaires, barrières conformationnelles... Les conclusions ne sont pas étonnantes : une méthode type CCSD(T) ou CCSDTQ avec des bases type cc-pVTZ ou cc-VQZ donnent les meilleurs résultats.

## 7. Conclusion

Les calculs de chimie quantique, notamment les méthodes *ab initio* et DFT sont de grande utilité pour le calcul d'un certain nombre de propriétés physiques. Ces méthodes sont très utilisées pour l'étude autant de systèmes isolés que de complexes (hydratés par exemple) et présentent une grande aide à l'étude expérimentale des systèmes. Nous avons été très intéressés par l'étude, par spectroscopie micro-onde, des systèmes d'intérêt biologique et de leurs complexes hydratés. Dans ce cas les calculs *ab initio* de paramètres spectroscopiques donnent une aide très intéressante. Ces calculs ont été réalisés avec les programmes Gaussian03 et MolPro. On visait une précision de 0.5% pour les constantes de rotation et 1.0 kcal/mol pour les énergies relatives des conformères. La méthodologie que nous avons suivie est conventionnelle. Nous avons fait les calculs en quatre étapes :

- Un premier calcul **Hartree-Fock** utilisant une base polarisée (**HF/3-21G\***) permet d'atteindre une précision sur la structure d'environ 5% pour chaque conformère.
- Les énergies relatives des conformères d'une même molécule sont optimisées aux niveaux **G3** et **CCSD(T)** (si possible). Il faut être attentif à la procédure de convergence en raison des mouvements de grande amplitude.
- Les constantes de rotation, de distorsion centrifuge, moments dipolaires électriques permanents ainsi que le spectre de vibration sont calculés avec une méthode **DFT** (notamment **B3LYP**) avec des fonctions gaussiennes du type 6-31++G(d,p), 6-311++G(2df,p) et aug-cc-pVnZ (n=2 et 3).
- Un essai de comparaison, si le cas le permettait, avec les résultats **MP2** a été réalisé.

## 8. Références bibliographiques du chapitre 2

- <sup>1</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, O.; Farkas, M. C.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *GAUSSIAN03*, Revision B.04, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, **2003**.
- <sup>2</sup> *MOLPRO 2000* est un ensemble de programmes *ab initio* écrits par Werner, H.-J.; Knowles, P.J.; with contributions from Amos, R.D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Celani, P.; Cooper, D.L.; Deegan, M.J.O.; Dobbyn, A.J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Korona, T.; Lindh, R.; Lloyd, A.W.; McNicholas, S.J.; Manby, F.R.; Meyer, W.; Mura, M.E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Rauhut, G.; Schütz, M.; Stoll, H.; Stone, A.J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T.
- <sup>3</sup> J.B. Foresman and A. Frisch, “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*”, Gaussian Inc., Pittsburgh (**1996**).
- <sup>4</sup> T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen, “*Molecular electronic structure theory*”, John Wiley and Sons, England (**2002**).
- <sup>5</sup> P. Jensen and P.R. Bunker, “*Computational molecular spectroscopy*”, John Wiley and Sons, England (**2000**).
- <sup>6</sup> Franck Rabilloud « *Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent* » Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, **27/10/2000**.
- <sup>7</sup> C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (**1951**).
- <sup>8</sup> J.A. Pople and P.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (**1954**).
- <sup>9</sup> J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (**1930**).
- <sup>10</sup> S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A200**, 542 (**1950**).
- <sup>11</sup> Jr.T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (**1989**).
- <sup>12</sup> D.E. Woon and Jr.T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (**1993**).
- <sup>13</sup> R.C. Raffaneti, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 335 (**1973**).
- <sup>14</sup> M. Head-Gordon and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5777 (**1988**).
- <sup>15</sup> C. Møller and M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (**1934**).
- <sup>16</sup> O.J. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.*, **36**, 706 (**1962**).
- <sup>17</sup> J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256 (**1966**).
- <sup>18</sup> K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople and M. Head Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 479 (**1989**).

- <sup>19</sup> A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 243 (1998).
- <sup>20</sup> L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- <sup>21</sup> E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927).
- <sup>22</sup> P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- <sup>23</sup> J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- <sup>24</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review*, **136**, B864 (1964).
- <sup>25</sup> W. Kohn and L.J. Sham, *Physical Review*, **140**, A1133 (1965).
- <sup>26</sup> S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- <sup>27</sup> D.C. Langreth and M.J. Mehl, *Phys. Rev B*, **28**, 1809 (1983).
- <sup>28</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev., A* **38**, 3098 (1988).
- <sup>29</sup> C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- <sup>30</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8554 (1997).
- <sup>31</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- <sup>32</sup> J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev., B* **46** (1992).
- <sup>33</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- <sup>34</sup> P.J. Stevens, F.J. Devlin, C.F. Chablowski and M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623 (1994).
- <sup>35</sup> J. A. Montgomery, Jr., J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, **101**, 5900 (1994).
- <sup>36</sup> J. M. L. Martin and G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1843 (1999).
- <sup>37</sup> S. Parthiban, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **114**, 6014 (2001).
- <sup>38</sup> A.D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J.M.L. Martin, M. Kállay, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **120**, 4129 (2004).
- <sup>39</sup> A. Karton, E. Rabinovich, J.M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, *in press* (2006).
- <sup>40</sup> A. Tajti, P.G. Szalay, A.G. Czászár, M. Kállay, J. Gauss, E.F. Valeev, B.A. Flowers, J. Vázquez, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **121**, 11599 (2004).
- <sup>41</sup> J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5622 (1989).
- <sup>42</sup> L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2537 (1990).
- <sup>43</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991).
- <sup>44</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1293 (1993).
- <sup>45</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem Phys.*, **109**, 7764 (1998).
- <sup>46</sup> L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **110**, 4703 (1999).
- <sup>47</sup> A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7650 (1999).
- <sup>48</sup> A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **80**, 1431 (1993).
- <sup>49</sup> T. Helgaker, J. Gauss, P. J. Jørgensen and J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6430 (1997).
- <sup>50</sup> T. Helgaker, T.A. Ruden, P. J. Jørgensen, J. Olsen and W. Klopper, *J. Phys. Org. Chem.*, **17**, 913 (2004).

<sup>51</sup> S.M. Cybulski and C. E. Severson, *J. Chem. Phys.*, **122**, 014117 (2005).

<sup>52</sup> A. Milet, T. Korona, R. Moszynsky and E. Kochanski, *J. Chem. Phys.*, **111** (17), 7727 (1999).

## **PARTIE 1 :**

# **Eléments théoriques et expérimentaux**

## **CHAPITRE 3 :**

# **Le spectromètre à impulsions microondes à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique**

### 1. Introduction aux spectromètres à impulsions microondes

La spectroscopie à impulsions microondes est une technique sur fond noir, elle consiste à enregistrer les fréquences émises par un gaz et non les fréquences absorbées. Cette technique est très sensible car on détecte un signal sur un fond lumineux nul et une petite variation peut être détectée. Le gaz doit donc être préparé à cette émission et dans notre cas, ceci est réalisé par une excitation avec une impulsion microonde de courte durée.

Nous pouvons ensuite enregistrer le spectre du signal temporel. La réponse du gaz est amplifiée et convertie dans l'espace des fréquences grâce à une transformée de Fourier. Les molécules à étudier sont diluées dans un gaz porteur (He, Ne, Ar) et injectées par un petit orifice dans une cavité résonante Pérot-Fabry maintenue sous vide. Cette technique est couramment appelée en anglais : **Molecular Beam – MicroWave Fourier Transform Spectrometer (MB-MWFTS)**.

C'est W. H. Flygare<sup>1</sup> qui a construit le premier spectromètre microonde à transformée de Fourier basé sur les principes théoriques développés au début des années 70 par McGurk *et coll*<sup>2</sup>. En 1981, toujours dans le groupe de Flygare<sup>3</sup>, la technique d'impulsions microondes est couplée à une cavité Pérot-Fabry au sein de laquelle est envoyé un jet supersonique. Après, de nombreux groupes ont construit leur spectromètre. Ces machines ont bien évidemment bénéficié des nombreuses améliorations technologiques. A présent, certains groupes travaillent avec une expansion parallèle à l'axe de la cavité grâce au placement de l'injecteur au centre d'un des miroirs<sup>4</sup>.

Le Spectromètre à Impulsions Micro-Ondes (**SIMO**) à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique qui existe au laboratoire PhLAM (Laboratoire de **Physique des Lasers, Atomes et Molécules**) a été construit par S. Kassi dans le cadre de sa thèse de doctorat dirigée par D. Petitprez et G. Wlodarczak, et avec l'aide du Prof. H. Dreizler. Il couvre la gamme spectrale 4-20 GHz.

Le lecteur est invité à consulter les références qui ont inspiré ce chapitre, notamment le manuscrit de thèse de S. Kassi<sup>5</sup>, le mémoire d'HDR de D. Petitprez<sup>6</sup>, ainsi que les références<sup>7,8</sup>.

### 2. Principe de fonctionnement

L'objectif de cette section est de donner au lecteur les principes de l'expérience sans rentrer dans les détails théoriques et techniques. Dans la conception de cette section, plusieurs ouvrages ont été consultés, notamment les ouvrages en référence<sup>5,6</sup>.

#### a. Phase d'excitation et de détection

Un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier nécessite une source (synthétiseur de fréquences), un module pour créer des impulsions micro-ondes (commutateur) et une chaîne de détection et d'affichage de mesures. La **figure 3.1** donne un schéma de principe du dispositif :

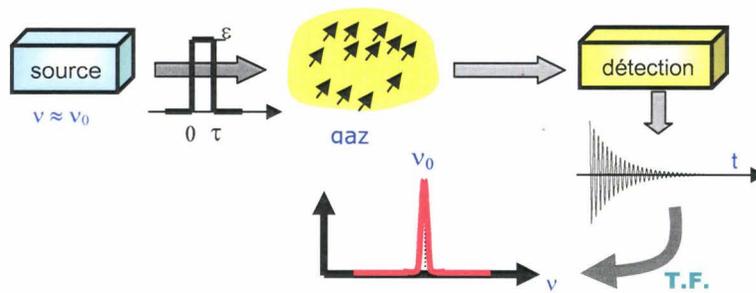


Figure 3. 1 : Schéma de principe très simplifié du spectromètre<sup>5</sup>.

La technique employée est très analogue à la technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les moments dipolaires électriques des molécules jouent un rôle analogue à celui des spins nucléaires en RMN. Une expérience de spectroscopie à impulsion micro-ondes se déroule en deux phases :

- Une phase d'excitation ou de préparation du gaz
- Une phase de détection.

Ces phénomènes appelés respectivement nutation et précession optiques sont parfois regroupés sous le nom d'effets transitoires cohérents. L'expérience consiste à faire interagir le gaz avec une brève impulsion microonde et à enregistrer le signal de réémission moléculaire<sup>9</sup>.

○ Une phase d'excitation ou de préparation du gaz

Sous l'effet d'un créneau micro-onde d'amplitude  $E_0$  et de pulsation  $\omega_0$  résonante avec une transition moléculaire de pulsation  $\omega_0$ , la population  $n$  et la polarisation macroscopique  $P$  d'un gaz formé par  $N$  molécules polaires de dipôle  $\mu$  oscillent dans le temps. Nous pouvons écrire leur évolution en fonction du temps  $t$  sous la forme :

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 \cos(\Omega t) \\ P(t) &= -i\mu n_0 \sin(\Omega t) \end{aligned} \quad (3.1)$$

$n$  est le nombre de molécules qui vont interagir avec l'onde excitatrice et  $n_0$  est sa valeur à l'équilibre thermodynamique à la température d'équilibre  $T_0$ .  $\Omega$  est la fréquence de Rabi et correspond à la fréquence de nutation des dipôles autour de l'axe défini par le champ électrique de l'onde excitatrice, elle est définie par :

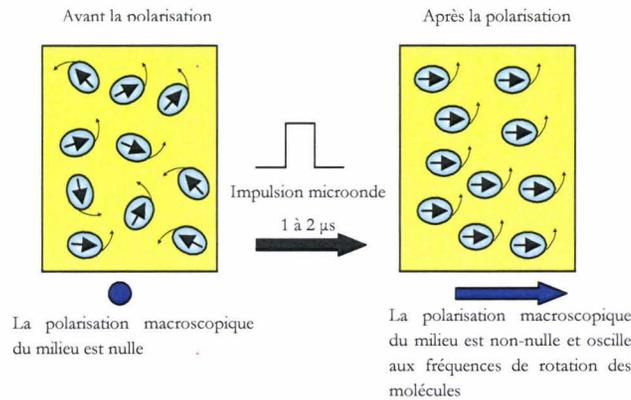
$$\Omega = \frac{\mu E_0}{\hbar} \quad (3.2)$$

La polarisation est maximale lorsque  $\sin(\Omega t) = 1$ . Le premier maximum est atteint lorsque :

$$t_{\pi/2} = \frac{\hbar}{4\mu E_0} \quad (3.3)$$

L'équation (3.3) est communément appelée condition du pulse  $\frac{\pi}{2}$  et indique une relation entre l'amplitude  $E_0$  et la durée  $t_{\pi/2}$  d'un créneau micro-ondes qui maximise la polarisation du gaz

$P(t)$ . Lorsque la condition du pulse  $\frac{\pi}{2}$  est remplie, les dipôles de toutes les molécules sont alignés et génèrent une polarisation macroscopique (*figure 3.2*) du milieu :



**Figure 3. 2 :** Représentation schématique à deux dimensions de l'effet de polarisation macroscopique du milieu. Avant que le gaz ne soit polarisé, les molécules tournent à leur vitesse de rotation sans lien de phase entre elles : la polarisation macroscopique est nulle. Lorsque le milieu a été polarisé, un lien de phase apparaît entre les dipôles de chaque molécule, ces dipôles s'ajoutent et créent une polarisation macroscopique<sup>5</sup>.

○ **Une phase de détection.**

Une fois que l'impulsion micro-onde est coupée, la polarisation macroscopique du gaz (non nulle), décroît exponentiellement, tout en oscillant à la fréquence d'excitation appliquée. Ce phénomène est appelé précession optique, nous pouvons écrire la polarisation du gaz selon :

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t) \tag{3. 4}$$

Où  $T_2$  est le temps de relaxation de la polarisation macroscopique.

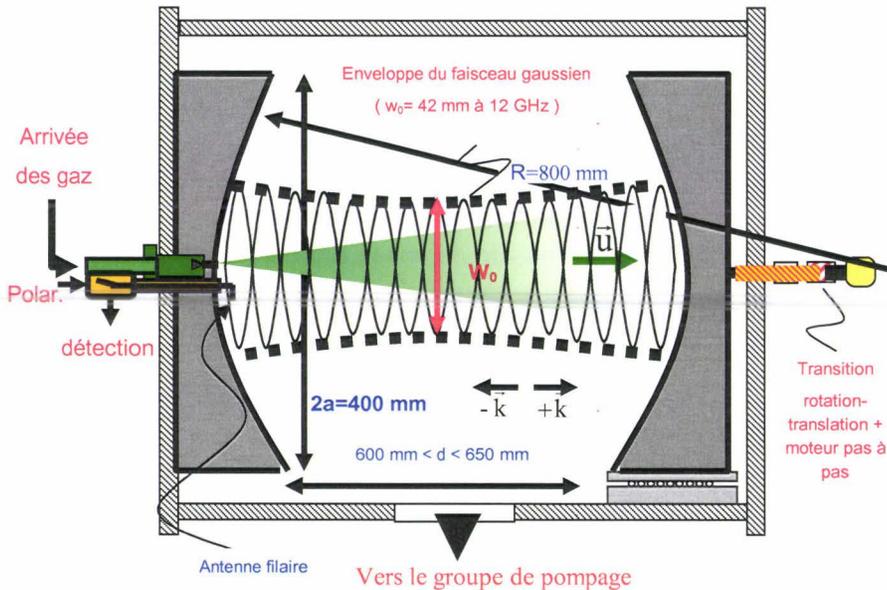
L'oscillation de la polarisation macroscopique est associée à un champ électrique variable (une onde électromagnétique). Cette onde, émise à la fréquence de rotation des molécules, peut être détectée par une antenne. L'amplitude du champ reçu par l'antenne est proportionnelle à l'oscillation du dipôle macroscopique et s'écrit :

$$S(t) \propto P(t) = n_0 \mu e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t) \tag{3. 5}$$

Pour satisfaire aux conditions de l'impulsion  $\frac{\pi}{2}$  en un temps court par rapport aux mouvements du gaz (en particulier le temps caractéristique entre les collisions), il est nécessaire de disposer d'une grande amplitude de champ électrique. La technique adoptée est la cavité résonnante. Pour certaines fréquences du champ électromagnétique que l'on introduit dans la cavité, l'amplitude du champ est fortement amplifiée : la cavité résonne.

**b. La cavité Pérot-Fabry : un amplificateur**

La distribution d'énergie dans une cavité suit des règles bien définies. A une fréquence de résonance donnée correspond une distribution spatiale du champ électromagnétique appelée mode de résonance. Ce mode de résonance doit être compatible avec la distribution de gaz dans la cavité. En effet, si le gaz est concentré sur l'axe de la cavité, le mode doit l'être aussi pour que l'amplification soit effective. La cavité a pour but d'amplifier le signal émis par la branche de polarisation et d'amplifier le signal réémis par les molécules lorsqu'il y a une résonance à une fréquence donnée.



**Figure 3.3 :** Géométrie de la cavité résonante. L'antenne filaire en « L » permet d'injecter et de récupérer l'énergie dans la cavité<sup>6</sup>.

La **figure 3.3** présente la géométrie d'une cavité résonante Pérot-Fabry. Elle est constituée par deux miroirs sphériques séparés d'une distance  $d$  inférieure à leur rayon de courbure  $R$  (cavité quasi-confocale). Le rayon d'ouverture des miroirs est noté  $a$ . Un des miroirs (à gauche) est fixé. Deux trous sont positionnés au centre de ce miroir : un pour l'arrivée des gaz (jet supersonique, **sect. 3a**) et l'autre pour la branche de polarisation-détection (antenne filaire, **sect. 2c**). Le deuxième miroir (à droite) est mobile grâce à un moteur pas à pas, cela nous permet de positionner la cavité en résonance avec la fréquence d'excitation en variant la distance  $d$  entre les deux miroirs.

Le spectre de la cavité nous donne l'existence des familles de modes appelés  $TEM_{mnq}$  avec des fréquences bien précises :

$$\nu_{mnq} = \frac{c}{2d} \left[ q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) \arccos(\pm \sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (3.6)$$

Où  $q > 0$ ,  $m$  et  $n$  sont des nombres entiers qui caractérisent le mode et  $g_i = 1 - \frac{d}{R_i}$  est un paramètre qui dépend de la géométrie de la cavité.

Nous pouvons diviser ces familles de modes en deux classes :

- **Modes fondamentaux (longitudinaux) :**  $m=n=0$ , l'énergie est concentrée sur l'axe de la cavité. Ce sont les modes gaussiens qui nous intéressent car le jet supersonique est parallèle à l'axe optique de la cavité.
- **Modes transverses :**  $m+n>0$ , l'énergie n'est pas concentrée sur l'axe de la cavité. Ce sont des modes appelés de Hermite-Gauss.

A l'intérieur d'une cavité résonante, les modes sont à des fréquences fixes et précises. L'écart en fréquences entre deux modes successifs, appelé intervalle spectral libre (**ISL**), est donné par l'expression :

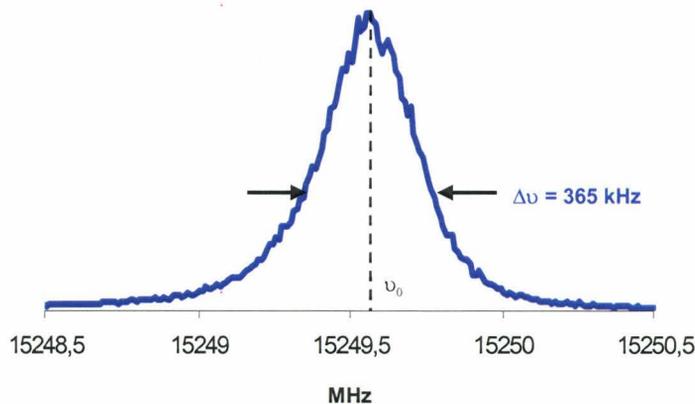
$$ISL = \frac{c}{2d} \tag{3.7}$$

$c$  est la célérité de la lumière, et  $d$  la distance entre les deux miroirs. L'**ISL** vaut 228.8 MHz pour une distance  $d=657$  mm.

Un paramètre important de la cavité est son coefficient de qualité  $Q$  qui exprime le rapport entre l'énergie piégée à l'intérieur de la cavité sur les pertes, par diffraction par exemple. Ces pertes vont se traduire par un élargissement des modes. On peut écrire  $Q$  sous la forme :

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \tag{3.8}$$

Où  $\nu_0$  est la fréquence centrale du mode et  $\Delta\nu$  sa largeur à mi-hauteur. Pour une fréquence d'environ 15 GHz (**figure 3.4**),  $Q$  vaut environ  $4.10^4$ .  $\Delta\nu$  va fixer la largeur de notre fenêtre spectrale observable pour chaque expérience à fréquence  $\nu_0$  fixée.



**Figure 3. 4 :** Enregistrement d'un mode de résonance de la cavité vers 15 GHz.

Le couplage du rayonnement micro-onde (dans les phases d'excitation et la détection) entre la cavité et les branches de polarisation-détection se fait avec une antenne filaire en forme de « L » placée au centre du miroir fixe. La longueur de l'antenne doit être égale à  $\lambda/4$  tout comme sa distance à la surface du miroir. Selon la gamme spectrale à balayer il faudra, alors, placer une antenne différente. Normalement une antenne fonctionne dans une gamme de plusieurs GHz et il faut arriver à une solution de compromis entre la gamme spectrale couverte et la qualité des

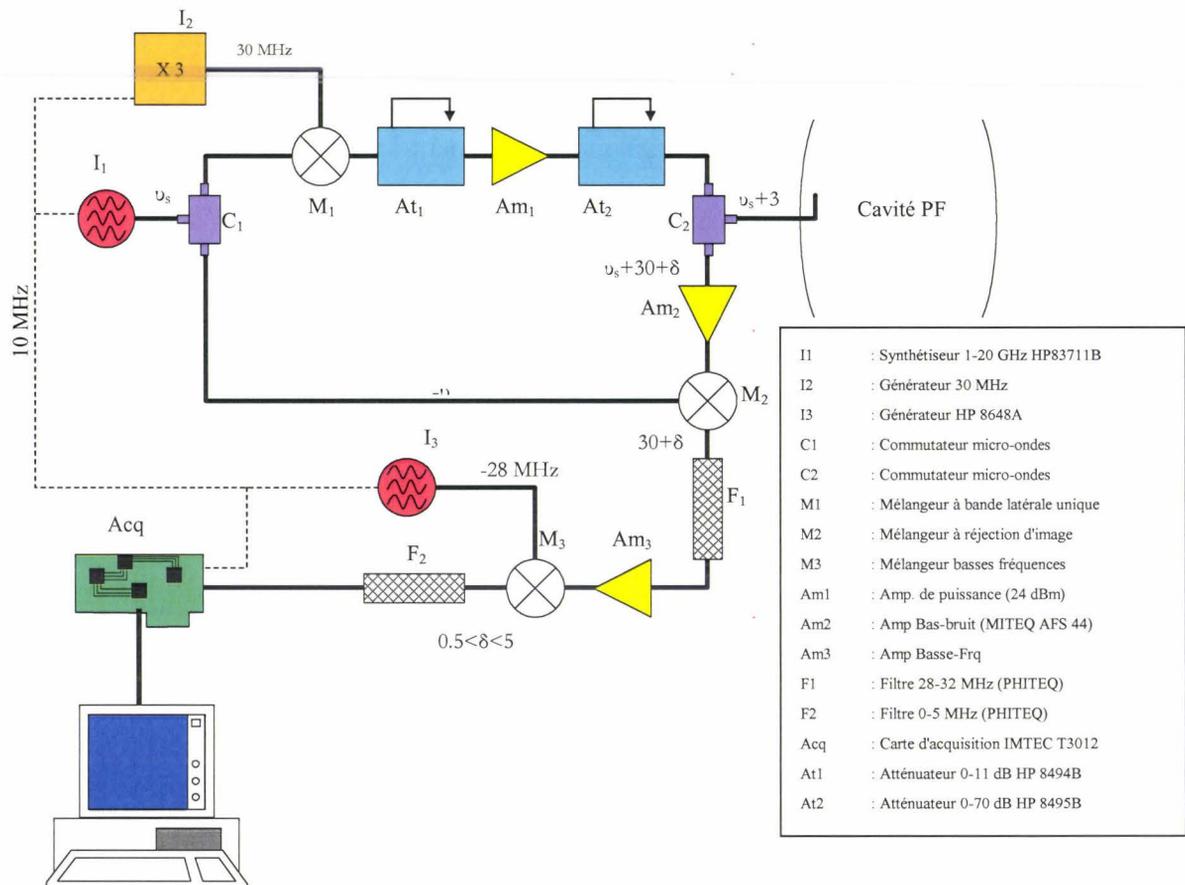
modes dans cette gamme. Dans notre cas une seule antenne couvre la gamme spectrale 4-20 GHz.

Une carte d'acquisition, placée sur le port PCI d'un PC, échantillonne le signal moléculaire à 10 MHz. Le transfert de données vers la mémoire du PC demande moins de 2 ms et nous autorise un taux élevé de répétition des expériences, de l'ordre de plusieurs centaines pour augmenter le rapport signal sur bruit.

Une fois que le signal temporel est échantillonné, la transformée de Fourier de ces données sera faite. Pour augmenter le rapport S/B nous pouvons (à fréquence d'échantillonnage fixée) faire varier le temps d'acquisition. Au plus élevé est ce temps, au plus élevé le rapport S/B sera.

**c. Synoptique du spectromètre**

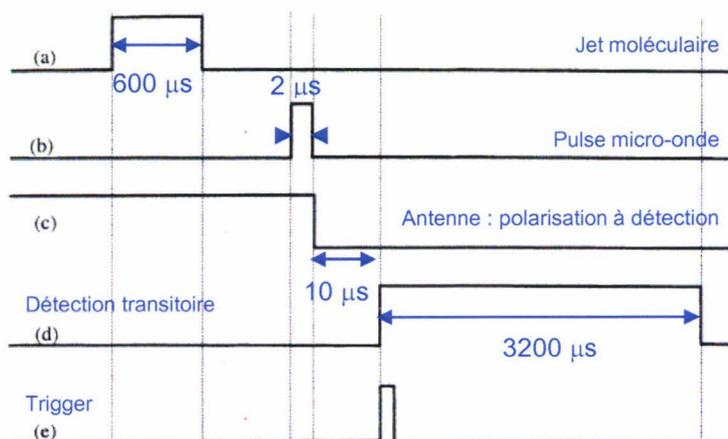
La **figure 3.5** illustre le synoptique du spectromètre détaillé par S. Kassi dans son manuscrit de these<sup>5</sup> et par D. Petitprez dans son mémoire d'HDR<sup>6</sup> ainsi que dans les références<sup>7,8</sup>.



**Figure 3.5 :** Schéma des branches de polarisation et de détection du spectromètre à impulsions micro-ondes<sup>5</sup>.

Afin d'accroître le rapport signal sur bruit des signaux observés, il est nécessaire de répéter plusieurs expériences identiques, d'additionner et de moyennner les signaux. Tous les signaux périodiques devront donc être en phase. Les synthétiseurs de fréquence ainsi que les générateurs d'impulsions sont phasés sur un unique signal d'horloge de fréquence 10 MHz issu d'un système GPS. Le schéma temporel d'un cycle élémentaire<sup>5,6</sup> est donné sur la **figure 3.6** ainsi

que les durées caractéristiques couramment utilisées. La répétition de ces cycles se déroule à une fréquence comprise entre 1 et 4 jets de gaz par seconde, fréquence limitée par le débit du groupe pompage.



**Figure 3. 6 :** Cycle élémentaire d'une séquence d'impulsions<sup>7</sup> :

- a : signal de commande de l'injecteur pulsé.
- b : signal de commande des interrupteurs rapides créant l'impulsion microonde.
- c : ouverture de la détection.
- d et e : signaux de commande ouvrant la branche de détection.

### 3. Production des molécules en phase gazeuse

#### a. Jet supersonique

Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié des systèmes d'intérêt biologique ainsi que leurs complexes hydratés. Le spectre de rotation pure de ces molécules est, normalement, très complexe. Une technique très utilisée pour la simplification de la signature spectrale est le jet moléculaire supersonique.

Dans un jet supersonique<sup>10</sup>, un écoulement libre de gaz s'effectue entre 2 enceintes dont l'une est en surpression ( $P_0 = 1-5$  bars<sup>a</sup>) par rapport à l'autre, elles sont connectées par un orifice. La partie à basse pression ( $P_{\text{vide}} = 10^{-7} - 10^{-9}$  bars) est maintenue constamment sous vide à l'aide d'un groupe de pompage. Un trou circulaire, de diamètre de l'ordre du millimètre permet une détente adiabatique du gaz. La géométrie du trou est différente selon que l'on utilise un jet continu ou pulsé (cas de notre expérience) et influence très fortement les propriétés d'écoulement. Lors de la détente, l'enthalpie du gaz est transférée, par collisions, en énergie de translation d'ensemble. La vitesse de translation est supersonique et ne dépend que de la nature du gaz et de sa température initiale. Le processus de refroidissement sera particulièrement efficace si le gaz étudié est dilué de l'ordre de 1% dans un gaz monoatomique (hélium, néon ou argon par exemple). Dans le cas d'un gaz monoatomique<sup>11</sup> la vitesse ( $u$ ) d'écoulement du jet supersonique s'écrit sous la forme :

<sup>a</sup> 1 bar=  $1.10^{+5}$  Pascal

$$u = \sqrt{\frac{5RT_0}{M}} \quad (3.9)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $M$  la masse molaire du gaz considéré.

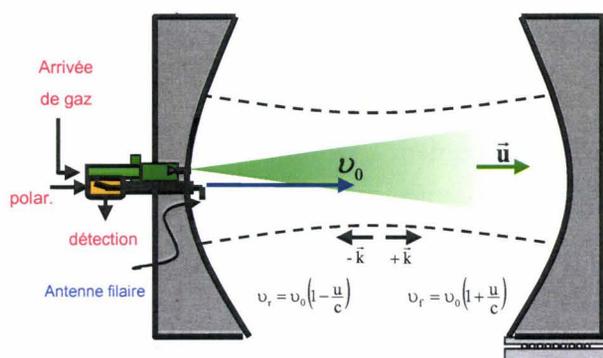
Dans le cas du spectromètre SIMO nous estimons que la température de rotation atteinte dans la détente supersonique n'excède jamais  $T_{\text{rot}} = 5\text{-}6$  K pour  $J = 0 - 10$ . Nous pouvons résumer les caractéristiques du jet supersonique dans le spectromètre à impulsion micro-ondes à transformée de Fourier (SIMO) :

- Vitesse du gaz ( $u$ ) supérieure à celle du son, à  $T_0 = 300$  K :
  - Avec Ar : 560 m/s
  - Avec Ne : 790 m/s
  - Avec He : 1760 m/s
- Molécules diluées (ordre du pourcent) dans un gaz porteur (He, Ne, Ar)
- Températures dans le jet supersonique :  $T_{\text{trans}}^{\circ} < T_{\text{rot}}^{\circ} \ll T_{\text{vib}}^{\circ}$ 
  - $T_{\text{trans}}^{\circ} \approx 1$  K
  - $T_{\text{rot}}^{\circ} \approx 1$  à 5 K
  - $T_{\text{vib}}^{\circ} \approx 100$  K
- Pas d'élargissement par pression.
- Effet Doppler (agitation thermique) réduit : FWHM (en anglais full-width at half-maximum)  $\approx 10$  kHz

D'un point de vue technique, il est nécessaire de coupler un groupe de pompage adapté à la taille de la cavité. Le groupe de pompage de notre spectromètre est composé d'une pompe primaire (Pfeiffer 65 m<sup>3</sup>/h, située à 4 mètres dans une pièce contiguë) connectée à une pompe à diffusion d'huile (1000 l.s<sup>-1</sup>), il assure un vide limite de  $1.10^{-9}$  Bar. Nous utilisons une vanne pulsée (**General Valve serie 9**) pour obturer périodiquement l'écoulement supersonique du gaz afin de pouvoir enchaîner différentes expériences et envoyer un nouveau jet de gaz dans une enceinte sans gaz résiduel. Le taux de répétition typique est de l'ordre de quelques Hz.

### **b. Signal moléculaire : effet Doppler**

Dans la cavité Pérot-Fabry du spectromètre, les molécules se dirigent dans la même direction avec la vitesse d'écoulement  $\vec{u}$ . La configuration du jet parallèle à l'axe optique de la cavité (**figure 3.7**) aura un effet important sur la forme des raies observées. Les molécules seront excitées par un champ électromagnétique stationnaire résultant de la superposition de deux ondes avec des vecteurs d'onde  $-\vec{k}$  et  $+\vec{k}$  (anti)parallèles à  $\vec{u}$ . Au lieu d'avoir la signature d'une absorption résonante à la fréquence  $\nu_0$ , les molécules vont émettre un signal d'émission, détecté par une antenne filaire et enregistré ensuite par la chaîne de détection du spectromètre aux deux fréquences  $\nu_r$  et  $\nu_r$ , décalées de  $\nu_0$  par effet Doppler de la grandeur  $\pm \frac{u}{c} \nu_0$ .



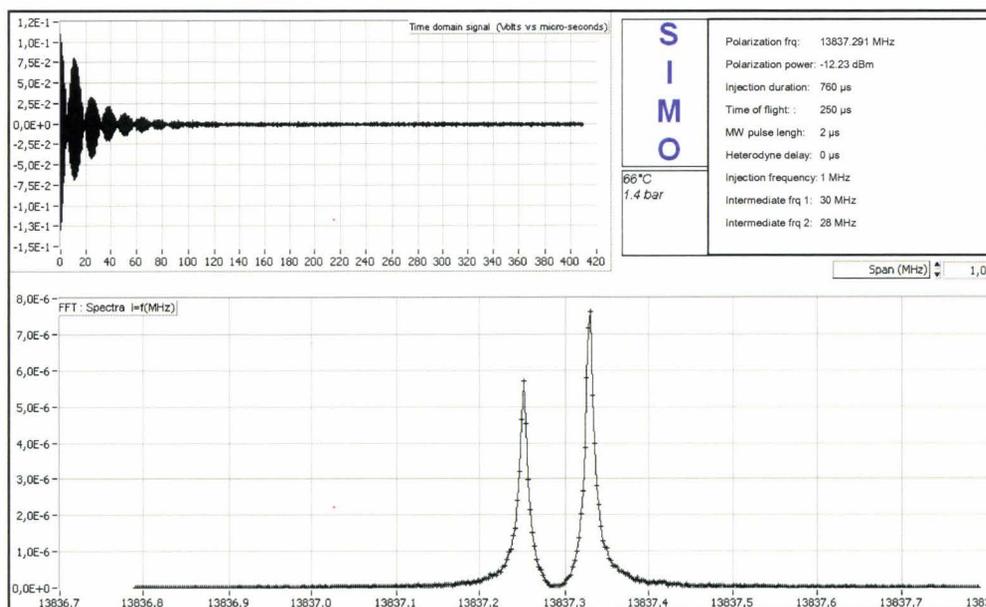
**Figure 3. 7 :** L'antenne filaire enregistre deux signaux<sup>5</sup> : le signal direct des molécules ( $\nu_r$ ) et son écho sur le miroir ( $\nu_f$ ).

Le signal capté par l'antenne est donc la somme des deux signaux. Ces deux fréquences permettent de remonter à la fréquence centrale  $\nu_0$  et à la vitesse du gaz :

$$\nu_0 = \frac{\nu_f + \nu_r}{2} \tag{3. 10}$$

$$u = \frac{c}{2} \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \tag{3. 11}$$

L'écart en fréquence  $\Delta\nu = \nu_f - \nu_r$  peut varier selon le gaz porteur utilisé (argon, néon ou hélium) ainsi que selon la fréquence ( $\Delta\nu$  est plus élevé à haute fréquence) de travail car la vitesse du gaz reste constante.



**Figure 3. 8 :** Signal moléculaire correspondant à la transition  $J_{KaKc} = 2_{11}-1_{01}$  du conformère le plus stable du glyceraldéhyde.

En haut : signal temporel, échelle horizontale en  $\mu$ s.

En bas : spectre après la transformée de Fourier du signal temporel, échelle horizontale en MHz. La fréquence de la transition moléculaire est la moyenne des fréquences des deux composantes Doppler observées.

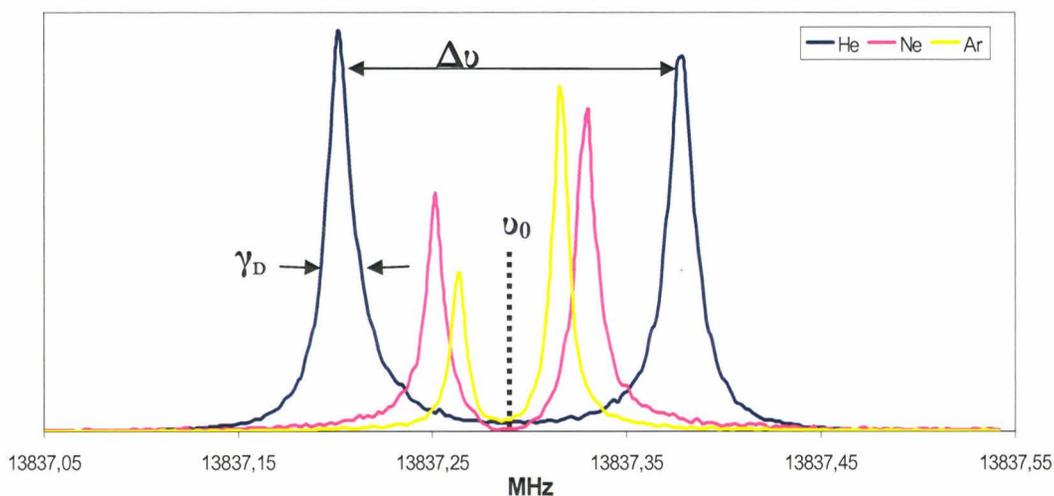
Conditions de mélange : Injecteur chauffé à 378 K et 1.5 bar de néon.

Le dédoublement de fréquences que génère ce phénomène est donc en général très supérieur à la largeur des transitions ( $\text{FWHM} < 10 \text{ kHz}$ ). Sur l'écran du spectromètre, le signal moléculaire temporel apparaît comme le battement de deux fréquences et son spectre sous la forme de deux raies appelées couramment « **Doublet Doppler** » (*figure 3.8*). La fréquence réelle de la transition moléculaire est donnée par la moyenne arithmétique des deux fréquences mesurées.

La vitesse au sein du jet moléculaire peut être calculée à partir de l'équation (3.11). Nous avons enregistré la transition  $J_{KaKc} = 2_{11}-1_{01}$  du conformère le plus stable du glyceraldéhyde avec chacun des gaz porteurs suivant : hélium, néon et argon dans le cas de notre configuration parallèle. Les largeurs totales à mi-hauteur  $\Delta\nu$  et la vitesse  $u$  des molécules dans le jet ont été calculées. L'accès expérimental à la demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma_D$  permet de remonter à la température de translation  $T_{\text{trans}}$  selon l'expression :

$$\gamma_D = \sqrt{2 \ln 2 \frac{kT_{\text{trans}}}{mc^2}} \nu_0 = 3.581157(56) \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T_{\text{trans}}}{M}} \nu_0 \quad (3.12)$$

Les résultats sont rassemblés dans la *figure 3.9* et la *tableau 3.1* :



**Figure 3.9 :** Superposition de 3 enregistrements de la transition  $J_{KaKc}=2_{11}-1_{01}$  du glyceraldéhyde,  $\nu_0=13837.291 \text{ MHz}$ . Conditions de mélange : Injecteur à 378 K et 1.5 bar de néon, hélium ou argon.

	$\gamma_D / \text{kHz}$	$\Delta\nu / \text{kHz}$	$u_{\text{mes}} / \text{m.s}^{-1}$	$u_{\text{calc}} / \text{m.s}^{-1}$
He	16.1	175.1	1896	1982
Ne	12.5	77.1	835	886
Ar	9.7	52.1	564	627

**Tableau 3.1:** Paramètres de raie pour la transition  $J_{KaKc}=2_{11}-1_{01}$  du glyceraldéhyde,  $\nu_0=13837.291 \text{ MHz}$  avec différents gaz porteurs.  $T_0 = 378 \text{ K}$ .

En théorie la température de translation ( $T_{\text{trans}}$ ) dans un jet est attendue la plus basse ( $\approx 1$  K). Elle peut être déduite expérimentalement de la mesure de la demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma_D$ . Dans le cas de notre jet, nous obtenons un  $T_{\text{trans}}$  de l'ordre de la centaine de K. L'explication est qu'à l'intérieur de la cavité le jet va diverger très vite et donc la radiation électromagnétique va sonder des molécules ayant une distribution de vitesse axiale étendue. De plus, la mesure de  $T_{\text{trans}}$  peut être faussée car nous avons détecté une interaction du type spin nucléaire – spin nucléaire dans les sucres en  $C_2$  (glycolaldéhyde) et en  $C_3$  (1,3-dihydroxypropanone) qui contribue à l'élargissement des raies. Cette interaction peut être présente dans le glycéraldéhyde.

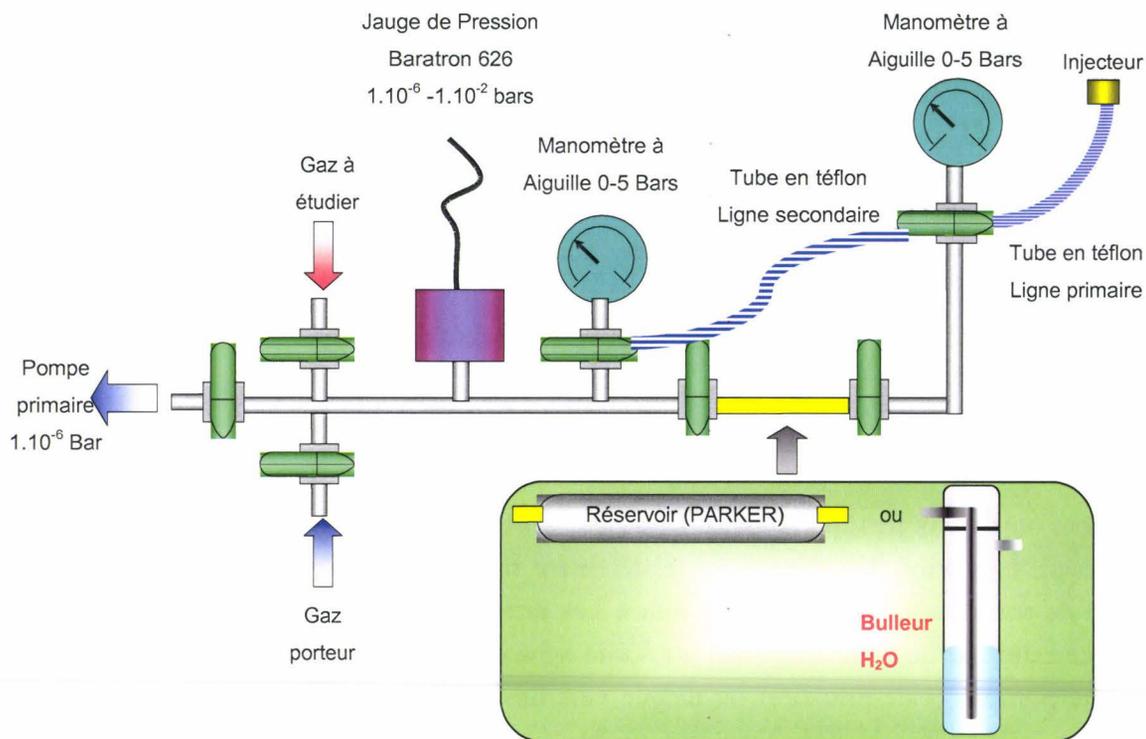
### c. Injecteur chauffé et ligne à vide

Pour obtenir un jet supersonique, il est nécessaire de mélanger la molécule à étudier avec un gaz porteur. La station de mélange est relativement compacte (**figure 3.10**) car il faut limiter le nombre de connexions pour éviter les fuites. Les différents gaz (gaz porteur et/ou gaz étudiés) sont connectés par des vannes  $\frac{1}{4}$  de tour à une ligne en acier inoxydable de diamètre 6 mm qui peut être pompée (vide primaire) ou dirigée vers un réservoir (étude d'un gaz), vers une ligne secondaire (molécules chauffées) ou vers un bulleur (complexes hydratés). Pour les molécules chauffées, la vanne pulsée (**General Valve serie 9**) est directement connectée au réservoir, inséré au support de l'injecteur. Cette pièce nécessite un usinage de précision, elle est réalisée par le mécanicien du PhLAM, D. Lesage. La pression dans la ligne peut être mesurée de  $1.10^{-6}$  bars à  $1.10^{-2}$  bars (0,001 Torrs à 10 Torrs)<sup>b</sup> par une sonde de pression Baratron (type 626) qui tolère une pression maximale de 5 Bars. La pression totale dans le réservoir est lue sur un manomètre à aiguille dont l'échelle s'étend de 0 à 5 Bars. Pour limiter les phénomènes de dégazage des joints, toutes les connexions sont de type Swagelock  $\varnothing$  6 mm et assurent une étanchéité sur toute la gamme de pression utile : de  $1.10^{-6}$  jusqu'à 5 bars. Le réservoir de mélange (PARKER) est spécifié résistant à une pression de 100 Bars.

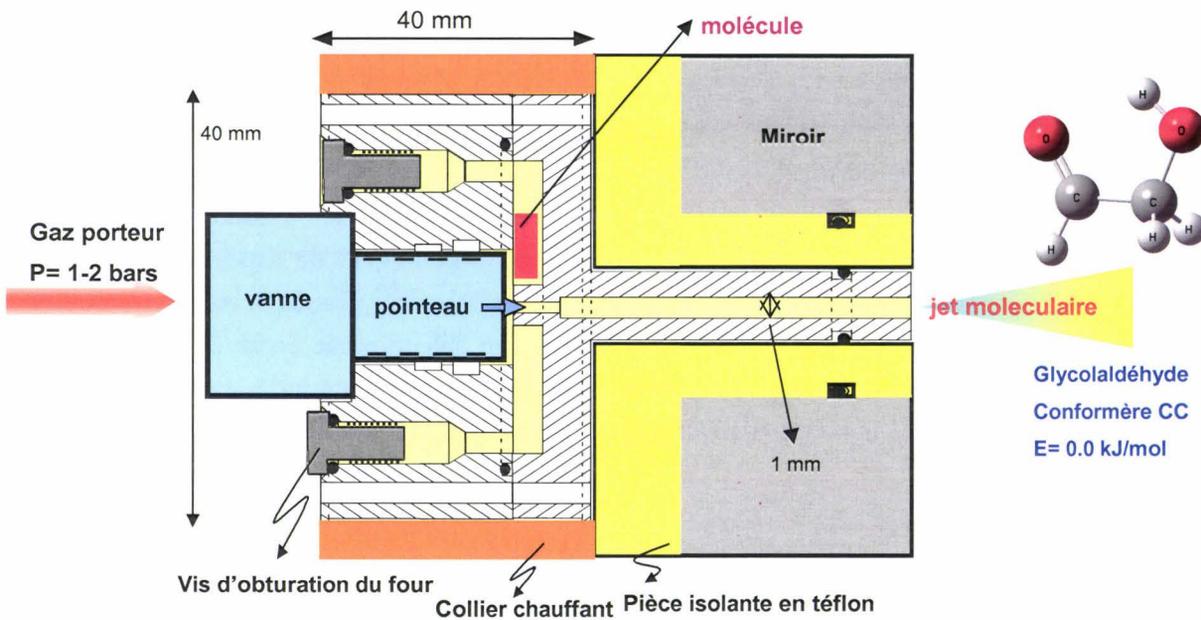
En général, les espèces d'intérêt biologique, sont en phase liquide ou solide. Les étudier en jet supersonique nécessite de les vaporiser. Les principales techniques de vaporisation d'espèces neutres sont l'injection chauffée<sup>12</sup> et l'ablation laser<sup>13,14</sup>. Un injecteur chauffé a été mis au point au laboratoire<sup>5,15</sup> (**figure 3.11**) dont la température peut être sélectionnée entre 20 et 250°C. Un système de stabilisation de la température de l'injecteur permet d'atteindre la température de consigne à 0.1°C près. Cet injecteur a été utilisé pour la plupart des systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse.

---

<sup>b</sup> 1 bar= 750.06 Torrs et 1 Torr= 133.32 Pascal.

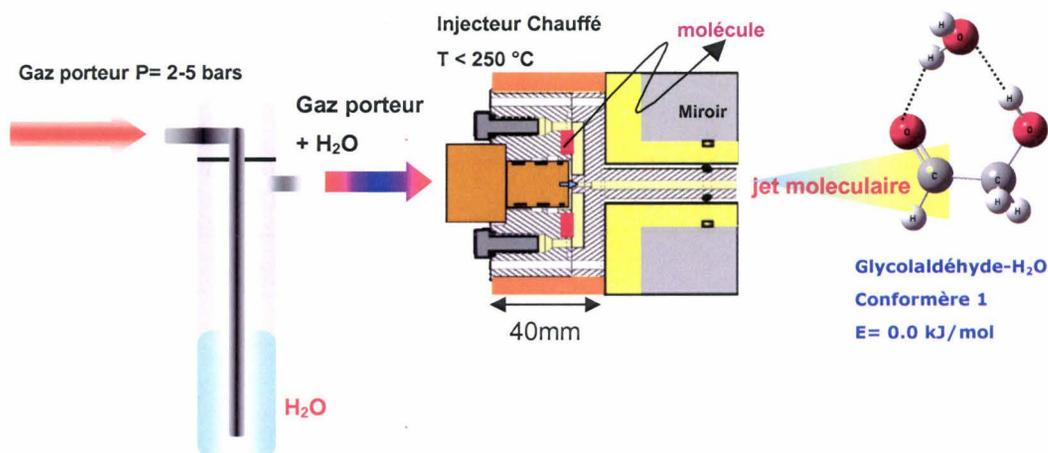


**Figure 3. 10 :** Station de mélange. Les mélanges peuvent être très rapidement préparés ou pompés. Les basses pressions sont lues grâce à une sonde de pression Baratron (0-10 Torr) et les hautes pressions sont lues sur un manomètre à aiguille (0-5 bars).



**Figure 3. 11 :** Schéma de l'injecteur chauffé<sup>15</sup>.

Dans le cas de complexes hydratés, nous insérons un bulleur rempli d'eau sur la ligne principale de la station de mélange (*figure 3.12*). Dans les conditions de travail typiques pour l'étude des complexes hydratés, une pression de gaz porteur de 3-4 bars et un bulleur rempli d'eau à 70°C, le pourcentage d'eau ramenée par le gaz porteur n'excède pas 1%.



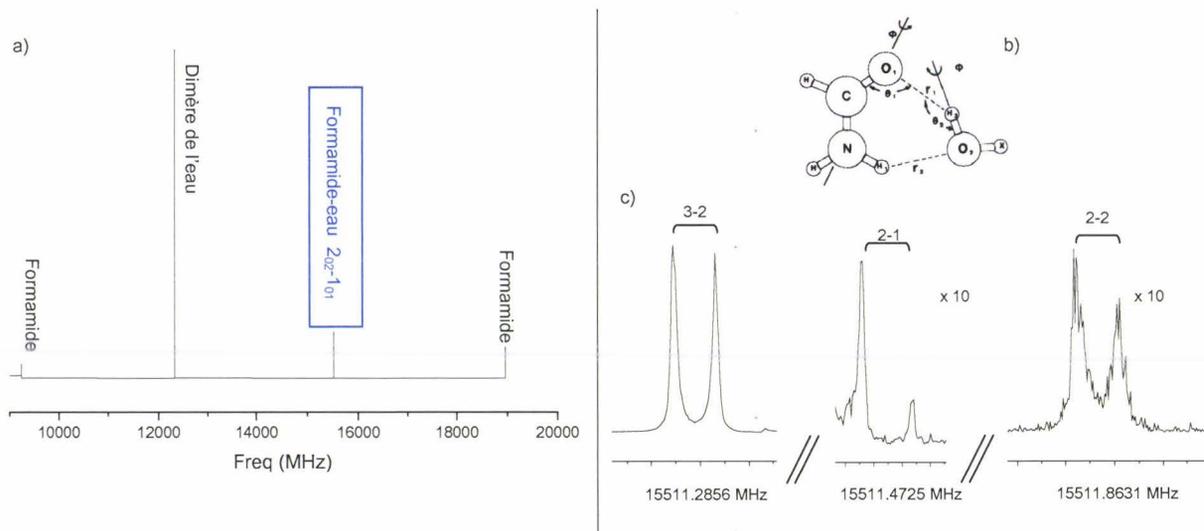
**Figure 3.12 :** Dispositif expérimental pour la mise en phase gazeuse des molécules complexées avec de l'eau.

Enfin, je voudrais commenter l'importance du réglage de l'injecteur. A haute température l'injecteur et le réservoir vont se dilater, il est très important de régler la position de l'injecteur à chaque température afin d'obtenir une rentrée de gaz optimale, dont un jet optimum. De plus, il existe plusieurs types de pointeaux, nous en utilisons couramment deux : un en téflon, qui est optimal pour les basses températures et qui est caractérisé par sa déformabilité, et un en céramique qui est optimal pour les hautes températures et très peu déformable.

Concernant la ligne à vide, il faut d'abord la passiver pour chaque système étudié. Ce processus peut prendre quelques heures dans le cas d'une molécule chauffée. Pour l'étude des complexes hydratés, ce processus est plus long car il faut d'abord passiver la ligne à vide avec de l'eau. De plus, la pression et la température de travail sont deux paramètres très importants à contrôler. D'une part nous devons trouver la pression adéquate pour créer un jet optimum, d'autre part nous devons contrôler la température de chauffage pour vaporiser le plus possible de molécules à étudier en évitant au maximum les processus de décomposition.

Avant de finir, je voudrais mentionner l'expérience de validation que nous avons réalisée sur le complexe hydraté du formamide<sup>16</sup>, déjà étudié dans la littérature pour permettre la compréhension de formation de complexes hydratés au niveau expérimental, et le traitement de ces systèmes au niveau théorique. Cette expérience a permis de tester le dispositif expérimental pour la mise en phase gazeuse et la formation des complexes hydratés. Le formamide ( $CH_3NO$ ) en phase liquide a été placé dans le recevoir de l'injecteur chauffé à 353 K. L'eau a été introduite par un bulleur rempli d'eau inséré dans la ligne de gaz porteur (Ne) avec une pression de 3-4 bars (*figure 3.12*). Le mélange a été introduit dans la cavité avec une fréquence d'injection de 1.5 Hz et une température de rotation estimée dans le jet de 0.5-1 K. Les molécules ont été polarisées avec un pulse microondes de 2  $\mu$ s. La *figure 3.13* montre une portion du spectre obtenu, le

balayage à basse résolution (1024 points) a été obtenu avec un pas de 300-400 kHz et 10 injections par point. Après, chaque transition a été enregistrée à haute résolution (4096 points) avec une précision de 2.4 kHz. Nous avons constaté que l'optimisation des signaux de la molécule mère (formamide) et du dimère de l'eau est essentielle pour la formation du complexe hydraté. La température et la pression semblent être aussi des paramètres essentiels d'une part pour l'optimisation des signaux et d'autre part pour la diminution de la formation des produits de décomposition.



**Figure 3. 13 :** Spectres expérimentaux du complexe formamide-eau. a) balayage à basse résolution du spectre de rotation pure autour des régions 9.5 GHz, 12 GHz, 15.5 GHz et 19 GHz. Les transitions avec une étiquette noire sont associées aux molécules mères (formamide et dimère de l'eau) et l'étiquette bleu est associée à une transition identifiée ( $J_{KaKc}$ ) du complexe formamide-eau. B) Structure expérimentale du complexe formamide-eau issue de la référence 16. b) Transition à haute résolution ( $J_{KaKc} = 2_{02} \leftarrow 1_{01}$ ) montrant la structure hyperfine  $F' \leftarrow F''$  associée à l'atome de  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) de la formamide. Conditions expérimentales :  $P_{\text{Ne}} = 3$  bars,  $T_{\text{inj}} = 353$  K,  $T_{\text{rot}} = 0.5 - 1$  K, 10 pulses de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu\text{s}$  de polarisation microondes, 0 dBm (1 mW) pour a) et c), 1400  $\mu\text{s}$  de durée d'injection.

Avec cette expérience nous avons reproduit les résultats publiés et validé notre système expérimental pour l'étude de complexes hydratés.

#### 4. Pilotage et performances

##### a. Environnement Labview

Le programme de pilotage du spectromètre a été développé<sup>5</sup> sous environnement graphique Labview (National Instrument). Sans entrer dans les détails, un programme Labview est divisé en deux écrans : l'interface avec l'utilisateur (*figure 3.14*) et le programme en lui-même formé par des sous-programmes interconnectés avec les différentes fonctions.

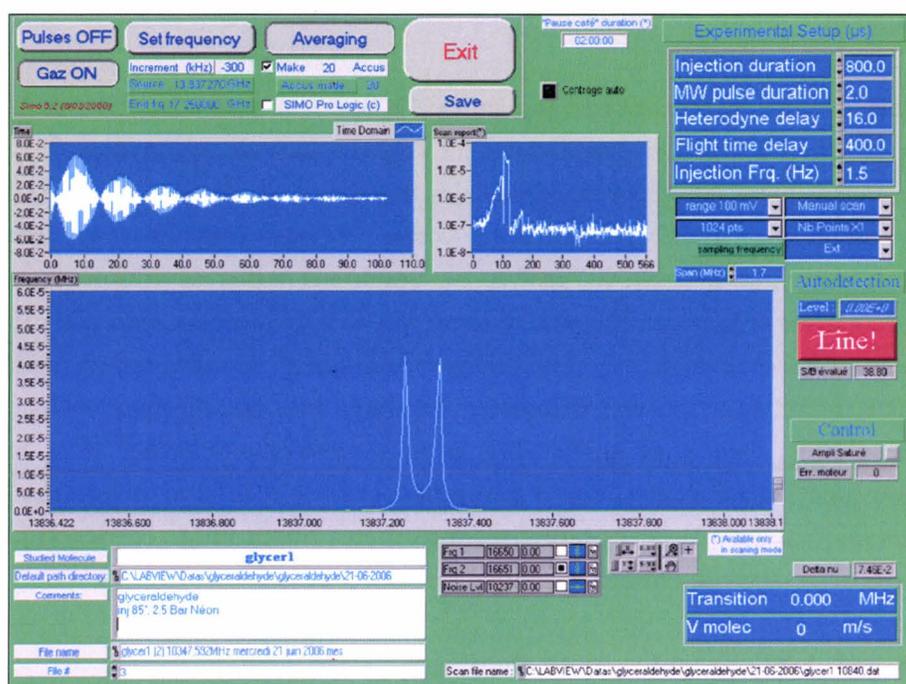


Figure 3. 14 : Face avant de notre spectromètre SIMO (programme Labview).

Le fonctionnement du spectromètre est totalement automatisé. L'interface permet un contrôle absolu en temps réel de l'expérience grâce à un nombre des paramètres que nous pouvons changer à tout instant. Entre autre, nous pouvons contrôler à tout moment : la durée d'ouverture de l'injecteur, le temps de vol des molécules avant l'impulsion, la durée de l'impulsion microonde, le retard entre l'impulsion et la détection, la fréquence d'injection, le nombre de points par spectre, etc. De plus, le spectromètre permet de balayer de façon automatique la gamme 4-20 GHz.

### b. Performances du spectromètre

Les caractéristiques principales du spectromètre peuvent être résumées dans le **tableau 3.2** :

Couverture spectrale :	4-20 GHz	Pompage secondaire :	$10^{-9}$ bar
Détection de faibles absorptions :	$\alpha_{\min} \sim 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$	Durée de l'injection :	500-1000 $\mu\text{s}$
Haute résolution :	FWHM $\approx 10 \text{ kHz}$	Durée du pulse MO :	2 $\mu\text{s}$
Précision :	2.4 kHz	Délai hétérodyne :	5-20 $\mu\text{s}$
Automatisation complète :	Environnement Labview	Délai de temps de vol :	300-600 $\mu\text{s}$
Balayage de 1 GHz :	12 heures	Fréquence de l'injection :	1-2 Hz
Température de rotation :	1-4 K	Puissance du pulse MO :	10 $\mu\text{W}$ – 20 mW (-20 dBm – 15 dBm)
Pressions :			
Gaz porteur :	1-5 bars		
Molécules mères :	$10^{-2}$ bar		

Tableau 3.2: Principales caractéristiques du Spectromètre à Impulsions Micro-Ondes (SIMO).

## 5. Conclusion

Je voudrais finir ce chapitre en remarquant que le Spectromètre à Impulsions Micro-Ondes (SIMO) à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique du laboratoire PhLAM dispose d'une excellente sensibilité, idéale pour l'étude des molécules produites en faible concentration telles que les complexes hydratés par exemple. Grâce à la haute résolution en fréquence dont nous disposons, nous avons accès à l'analyse de nombreux types de structures hyperfines et mouvements de grande amplitude. De plus, il serait possible de coupler le spectromètre avec des techniques de spectroscopie de masse, ablation laser ou double résonance par exemple.

Par contre un tel spectromètre nécessite un temps considérable pour balayer une petite gamme de fréquences, mais il est automatisé et nous pouvons travailler 24 h en continu si nécessaire. Pour finir, l'analyse des spectres de rotation pure est très complexe (malgré l'utilisation d'un jet supersonique) lorsque de nombreux conformères ou produits de décomposition sont présents et l'aide des calculs de chimie quantique est appréciable.

## 6. Références bibliographiques du chapitre 3

---

- <sup>1</sup> J. Ekkers, W.Flygare, *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 448 (1976).
- <sup>2</sup> J.C. McGurk, T.G.Schmalz and W.H.Flygare, *Adv. Chem. Phys.*, **25**, 1 (1974).
- <sup>3</sup> T.Balle, W.Flygare, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 33 (1981).
- <sup>4</sup> J.U.Grabow, W.Stahl and H.Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 4072 (1996).
- <sup>5</sup> S. Kassi « Développement d'un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier : des molécules stables ou complexes de van der Waals » Thèse de doctorat, Université de Lille1, **09/11/2000**.
- <sup>6</sup> D. Petitprez, « Spectroscopie à impulsions microondes », Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université de Lille1, **2002**.
- <sup>7</sup> S. Kassi, D.Petitprez, G.Wlodarczak, *J. Mol. Struct.*, **517/518**, 375 (2000).
- <sup>8</sup> D.Petitprez, G.Wlodarczak, *C. R. Physique*, **5**, 231 (2004).
- <sup>9</sup> H.Dreizler, *Mol.Phys.*, **59**, 1-28 (1986).
- <sup>10</sup> R.Georges, Cours libre, *Spectroscopie moléculaire en jet supersonique*, Université Libre de Bruxelles (1996).
- <sup>11</sup> S. DePaul, D. Pullman and B. Friedrich, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2167 (1993).
- <sup>12</sup> R.D. Suenram, F.J. Lovas, D.F. Plusquellic, A. Lesarri, Y. Kawashima, J.O. Jensen, and A.C. Samuels, *J. Mol. Spectrosc.*, **211**, 110 (2002).
- <sup>13</sup> R.D. Suenram, F.J. Lovas, G.T. Fraser, and K. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **98**(8), 4724 (1995).
- <sup>14</sup> A. Lesari, S. Mata, J.C. Lopez, and J.L. Alonso, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 4799 (2003).
- <sup>15</sup> S. Kassi, D.Petitprez, G.Wlodarczak, *J. Mol. Spectr.*, **228**, 293 (2004).
- <sup>16</sup> R. D. Suenram, G. T. Fraser, F. J. Lovas, C. W. Gillies and J. Zozom, *J. Chem. Phys.*, **89** (10), 6141 (1988).

## PARTIE 2 :

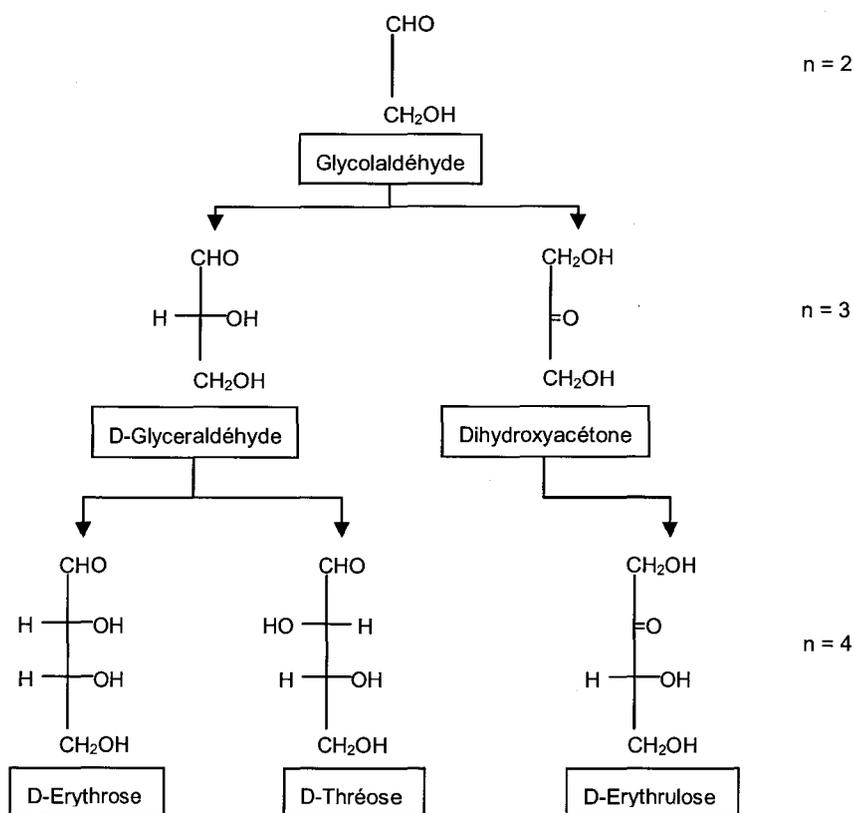
**Flexibilité conformationnelle  
dans les amines, les sucres, et  
leurs complexes hydratés**

## CHAPITRE 4 :

**Les sucres  $C_n$  ( $n = 2 - 4$ ) et  
leurs complexes hydratés**

1. Introduction et motivations générales

Les carbohydrates ( $C_nH_{2n}O_n$ ) sont une des quatre familles des briques modèles qui constituent les biomolécules, les trois autres étant les acides aminés, les bases nucléiques et les neurotransmetteurs. Les carbohydrates jouent des rôles très importants dans les systèmes biologiques tels que le stockage d'énergie, ils sont aussi des intermédiaires métaboliques<sup>1</sup>. Aussi, les sucres ont une importance au niveau de l'exobiologie depuis les détections du glycolaldéhyde ( $C_2H_4O_2$ ) dans le nuage interstellaire SgrB2<sup>2,3,4,5</sup> et de la cétone 1,3-dihydroxy-2-propanone ( $C_3H_6O_3$ ) dans le météorite Murchinson<sup>6</sup>. Au niveau de leur nomenclature les sucres sont classés par nombre d'atomes de carbone (**figure 4.1**), le glycolaldéhyde ( $C_2H_4O_2$ ) est le sucre en  $C_2$ . A partir de  $n=3$  on trouve la structure du sucre sous forme aldose (fonction aldéhyde) et sous forme cétose (fonction cétone) : le glyceraldéhyde (aldéhyde) et 1,3-dihydroxy-2-propanone (cétone) sont les sucres en  $C_3$  ( $C_3H_6O_3$ ). Les sucres  $C_4$  ( $C_4H_8O_4$ ) sont l'érythrose et le thréose qui possèdent une fonction aldéhyde (2,3,4-trihydroxybutanals) et l'érythrulose qui possède une fonction cétone (2,3,4-trihydroxybutanones). A partir de sucres en  $C_5$  nous pouvons trouver la structure sous forme cyclique, par exemple le ribose ( $C_5H_{10}O_5$ ). Le fructose et le glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) sont des sucres en  $C_6$  qu'on retrouve dans le métabolisme humain.



**Figure 4.1 :** Structure linéaire des carbohydrates  $C_n(H_2O)_n$  pour  $n=3$  (trioses) et  $n=4$  (tétroses) sous la forme de projection de Fischer.

Dans une chaîne carbonée, les atomes de carbone sont tétraédriques et la rotation de certains groupements fonctionnels autour d'une liaison C-C est libre. Pour chaque sucre

$C_n(H_2O)_n$  il existe, a priori, de nombreuses conformations. D'habitude, on représente les sucres sous la forme de la projection de Fischer par simplicité.

La plupart des molécules d'intérêt biologique et leurs complexes hydratés ont un moment dipolaire électrique permanent non nul, donc ces systèmes peuvent être étudiés par spectroscopie de rotation. Des complexes 1 :1 d'une biomolécule avec de l'eau sont formés au sein d'un jet supersonique. La stratégie que nous avons suivie est d'étudier quelques sucres (en présence ou non d'eau) dans la région microonde, en phase gazeuse. En plus, les calculs *ab initio* sont une aide précieuse pour le calcul des structures précises et paramètres spectroscopiques (constantes principales de rotation et moment électrique dipolaire permanent) et le calcul des énergies relatives de conformation donnent accès aux conformères que nous pouvons détecter expérimentalement. Il est connu que la spectroscopie en phase gazeuse est un outil très performant pour l'étude des liaisons hydrogène<sup>7</sup> *intramoléculaires* (sans eau) et *intermoléculaires* (en présence d'eau). Nous sommes très intéressés par l'étude des complexes hydratés de sucres dans le cadre de l'étude des processus de micro-solvatation. Ces processus sont très pertinents au niveau biologique car la phase solvatée est courante dans le monde du vivant.

Dans le cadre de ce travail, l'étude de sucres et leurs complexes hydratés permet d'avoir accès aux interactions entre sous unités et de comprendre le rôle du solvant. D'abord nous allons présenter les résultats concernant le complexe hydraté du glycolaldéhyde. Le glycolaldéhyde ( $C_2H_4O_2$ ) est le sucre plus petit ( $n=2$ ) et il a été caractérisé en phase gaz dans la région microondes et millimétrique<sup>8,9,10</sup>. Un conformère a été détecté expérimentalement et quatre optimisés théoriquement<sup>11,12</sup>. Il joue aussi un rôle important dans l'atmosphère car il peut être émis par la combustion de biomasses ou formé par oxydation de molécules organiques volatiles<sup>13,14,15</sup>. Dans le milieu interstellaire le glycolaldéhyde a été détecté, en même temps que ses isomères méthyle formate et acide acétique<sup>2,3,4,5</sup>. Par contre, à notre connaissance, il n'y a pas à ce jour de données cristallographiques sur le monomère. Toute l'information provient du dimère en phase solide par spectroscopie Raman et IR<sup>16</sup>. Le lecteur pourra trouver quelques études des sucres en dissolution aqueuse par, spectroscopie RMN<sup>17</sup>.

Les résultats obtenus dans l'étude que nous avons menée sur le complexe glycolaldéhyde-eau en phase gaz en utilisant la spectroscopie microonde à transformée de Fourier dans un jet supersonique sont d'intérêt général. Ils peuvent être utilisés pour la caractérisation d'autres systèmes hydratés, en particulier pour la flexibilité conformationnelle. En plus, l'information obtenue dans la région microonde est complémentaire à celle obtenue avec des expériences infrarouges et ultraviolettes (IR-UV) à deux photons et sélectives en masse (MS-R2PI), par exemple pour l'étude récente des sucres en  $C_6$ <sup>18,19,20,21</sup>.

Ensuite, nous allons présenter les résultats concernant la structure hyperfine des sucres. Dans le cadre de l'étude du complexe hydraté du glycolaldéhyde, nous avons d'abord optimisé les signaux de la molécule mère (glycolaldéhyde) pour s'assurer un bon point de départ dans la recherche des complexes hydratés. Pendant cette optimisation nous nous sommes aperçus de l'existence d'une structure hyperfine dans les transitions associées au glycolaldéhyde qui n'était pas reportée dans la littérature. Cette étude a été aussi menée pour la cétone en  $C_3$

Dihydroxyacétone ou 1,3-Dihydroxy-3-propanone (DHA ou DHP). Nous avons pu développer un modèle qui doit pouvoir reproduire la structure hyperfine de tous les sucres ( $C_nH_{2n}O_n$ ).

Nos premières études de faisabilité ont été réalisées, expérimentalement et théoriquement sur le glyceraldéhyde  $C_3H_6O_3$  (sucre en  $C_3$ ). Le glyceraldéhyde et le 1,3-Dihydroxy-3-propanone (DHP) sont en équilibre, la forme cétonique est plus stable que la forme aldéhyde. Au niveau expérimental et théorique, trois conformères du glyceraldéhyde<sup>22,23</sup> ont été détectés expérimentalement et cinq optimisés théoriquement, pour la DHP<sup>22,23</sup> un seul conformère a été détecté expérimentalement et deux optimisés théoriquement. Nous avons réalisé une étude théorique des complexes hydratés du glyceraldéhyde et 1,3-DHP. Les expériences sont toujours en cours nous allons nous limiter à la présentation des résultats des calculs *ab initio*.

Pour finir ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de sucres  $C_4$  de formule empirique  $C_4H_8O_4$ . Une étude du paysage conformationnel pour l'érythrose, le thréose et l'érythrulose sera présentée. Cette étude aidera une détection ultérieure de ces systèmes en phase gazeuse.

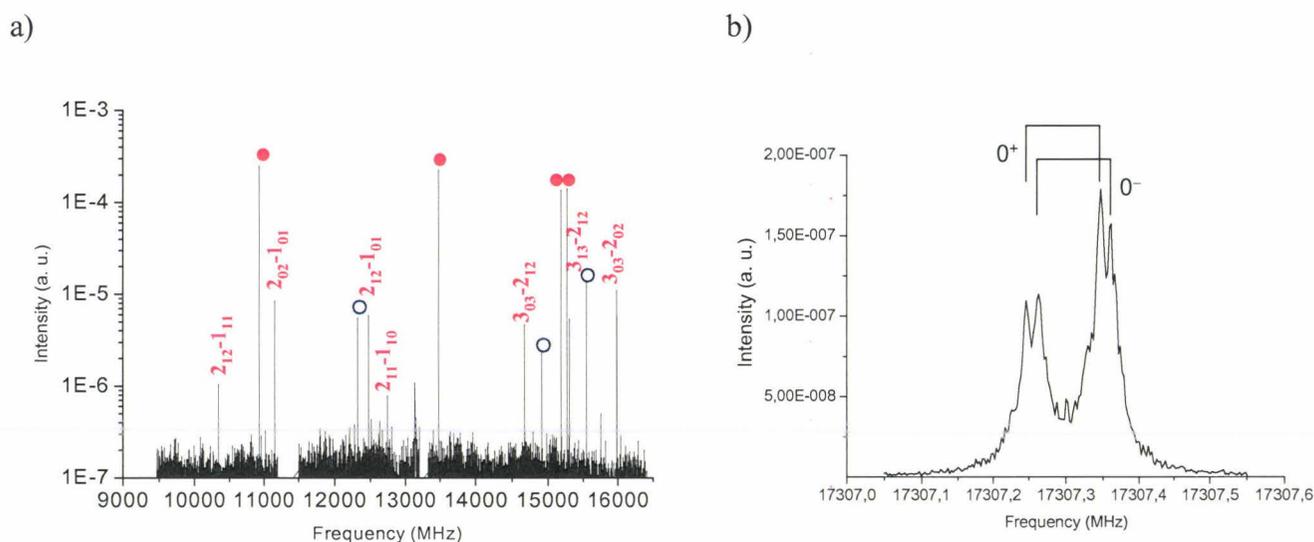
### 2. Complexe hydraté du glycolaldéhyde

La flexibilité conformationnelle du complexe hydraté du sucre le plus petit a été étudiée en phase gaz par spectroscopie microonde à transformée de Fourier en jet supersonique et par calculs de chimie quantique. Nous allons voir que la molécule d'eau s'insère dans la molécule de glycolaldéhyde avec une sélectivité au niveau des liaisons hydrogène, les deux conformères les plus stables possèdent deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* et les deux suivants une liaison *inter-* et une liaison *intramoléculaire*. Nous avons aussi montré expérimentalement l'existence d'une flexibilité conformationnelle, modélisée grâce aux calculs *ab initio* par une surface d'énergie potentielle à deux dimensions concernant le groupe hydroxyle du glycolaldéhyde et le OH libre de l'eau. Nous pensons que cette stratégie d'étude et comportement des complexes hydratés peut être appliquée à d'autres systèmes. Le travail présenté dans cette section a fait objet d'une publication que le lecteur pourra trouver en *annexe 2*.

#### a. Mise en évidence expérimentale

Le spectre rotationnel du complexe glycolaldéhyde-eau a été enregistré dans la région 6-20 GHz en phase gazeuse par spectroscopie à impulsions microondes à transformée de Fourier dans un jet supersonique. Le glycolaldéhyde en phase solide (Sigma-Aldrich, pureté >98%) a été placé dans le réservoir de l'injecteur chauffé à 363 K. L'eau a été introduite par un bulleur rempli d'eau inséré dans la ligne de gaz porteur (Ne) avec une pression de 3-4 bars (*figure 3.10, chap.3*). Le mélange a été introduit dans la cavité avec une fréquence d'injection de 1.5 Hz et une température de rotation estimée dans le jet de 0.5-1 K. Les molécules ont été polarisées avec un pulse microonde de 2  $\mu$ s. La *figure 4.2* montre une portion du spectre expérimental obtenu, le balayage à basse résolution (1024 points) a été fait avec un pas de 300-400 kHz et 10 injections par point. Après, chaque transition a été enregistrée à haute résolution (4096 points) avec une

précision de 2.4 kHz. Les doublets Doppler sont séparés d'environ 100 kHz avec une largeur maximale à mi-hauteur de 10kHz (FWHM). L'optimisation des signaux des molécules mères (glycolaldéhyde et dimère de l'eau) est essentielle pour la formation du complexe hydraté. La température et la pression semblent être des paramètres essentiels d'une part pour l'optimisation des signaux mères et d'autre part pour la diminution de formation des produits de décomposition.



**Figure 4.2:** Spectres expérimentaux du complexe glycolaldéhyde-eau. a) balayage à basse résolution du spectre de rotation pure dans la région 9-16 GHz. Les cercles rouges pleins dénotent les transitions associées au glycolaldéhyde, les cercles bleus celles associées au dimère de l'eau et les transitions identifiées ( $J_{KaKc}$ ) sont celles du complexe hydraté. b) Transition à haute résolution ( $J_{KaKc} = 3_{22}^{-}2_{21}$ ) montrant le mouvement de grande amplitude associé à deux positions équivalentes du conformère CC-W-1. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 3$  bars,  $T_{inj} = 363$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 10 pulse de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu$ s de polarisation microondes, -5 dBm (300  $\mu$ W) pour a) et 0 dBm (1 mW) pour b) de puissance, 1400  $\mu$ s de durée d'injection.

La structure du spectre a été analysée avec un hamiltonien standard du rotateur semirigide d'une toupie asymétrique ( $\kappa = -0.28$ ) avec une représentation  $I'$  et une réduction-a de Watson pour la distorsion centrifuge. Analyser le spectre du complexe glycolaldéhyde-eau nécessite un aller-retour entre l'expérience et la théorie. La **figure 4.2** montre une portion du spectre expérimental à basse résolution (**a**), c'est la signature typique d'un rotateur asymétrique. Le spectre à haute résolution (**b**) révèle l'existence de doublets de la même intensité et séparés de quelques dizaines de kHz. Les deux séries des transitions sont associées à deux états vibrationnels  $0^+$  (état fondamental) et  $0^-$  (premier état excité) et ajustés séparément grâce au programme SPFIT développé par H. Pickett<sup>a</sup>. Le **tableau 4.1** donne les fréquences observées expérimentalement pour les deux sous-niveaux et le **tableau 4.2** présente les paramètres spectroscopiques pour les transitions associées aux deux sous-niveaux. Les paramètres reproduisent les transitions

<sup>a</sup> H.M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, **148**, 371(1991), Page web : <<http://spec.jpl.nasa.gov>>.

expérimentales avec une déviation de 4 kHz, très proche de la déviation expérimentale. Les constantes rotationnelles des deux états sont très proches, probablement que les deux sous-niveaux 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup> sont très proches en énergie et sont associés à deux positions équivalentes du même conformère avec une barrière énergétique relativement basse (quelques kJ/mol) pour que le passage par effet tunnel entre ces deux configurations soit observable expérimentalement. Malheureusement, nous n'avons pas observé des perturbations dues à l'interaction de ces deux sous-niveaux dans la région microondes, donc nous n'avons pas pu déterminer cette différence énergétique expérimentalement (*voir N-phenylformamide, chap. 5 sect. 2*).

Transition <sup>a</sup>	0 <sup>+</sup> /MHz	0 <sup>-</sup> /MHz	Δv/kHz <sup>b</sup>
1 <sub>01</sub> - 0 <sub>00</sub>	5769.196 (4)	5769.203 (3)	7
1 <sub>11</sub> - 0 <sub>00</sub>	7902.383 (-5)	7902.405 (5)	22
2 <sub>02</sub> - 1 <sub>11</sub>	9024.577 (-1)	9024.594 (6)	17
2 <sub>12</sub> - 1 <sub>11</sub>	10340.735 (-1)	10340.752 (5)	17
2 <sub>02</sub> - 1 <sub>01</sub>	11157.783 (9)	11157.783 (-6)	0
3 <sub>22</sub> - 3 <sub>13</sub>	11998.265 (-5)	11998.308 (1)	43
2 <sub>12</sub> - 1 <sub>01</sub>	12473.926 (-6)	12473.943 (-5)	17
2 <sub>11</sub> - 1 <sub>10</sub>	12735.837 (0)	12735.852 (-2)	15
3 <sub>31</sub> - 3 <sub>22</sub>	13868.933 (-1)	13869.008 (0)	75
3 <sub>03</sub> - 2 <sub>12</sub>	14668.326 (-2)	14668.349 (0)	23
4 <sub>23</sub> - 4 <sub>14</sub>	14669.140 (3)	14669.199 (4)	59
3 <sub>13</sub> - 2 <sub>12</sub>	15301.268 (-2)	15301.292 (3)	24
3 <sub>03</sub> - 2 <sub>02</sub>	15984.486 (-0)	15984.512 (4)	26
3 <sub>13</sub> - 2 <sub>02</sub>	16617.428 (0)	16617.452 (4)	24
3 <sub>22</sub> - 2 <sub>21</sub>	17307.297 (-3)	17307.313 (-11)	16
3 <sub>21</sub> - 2 <sub>20</sub>	18629.775 (4)	18629.796 (3)	21
3 <sub>12</sub> - 2 <sub>11</sub>	18813.326 (-7)	18813.464 (-1)	14
2 <sub>21</sub> - 1 <sub>10</sub>	19135.388 (8)	19135.417 (-3)	29
4 <sub>13</sub> - 3 <sub>22</sub>	19552.352 (1)	19552.389 (1)	37
4 <sub>04</sub> - 3 <sub>13</sub>	19848.391 (2)	19848.420 (1)	29

<sup>a</sup> Les transition rotationnelles sont étiquetées avec (J<sub>KaKc</sub>)' ← (J<sub>KaKc</sub>)''.

<sup>b</sup> Δv est la différence entre les fréquences 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup>.

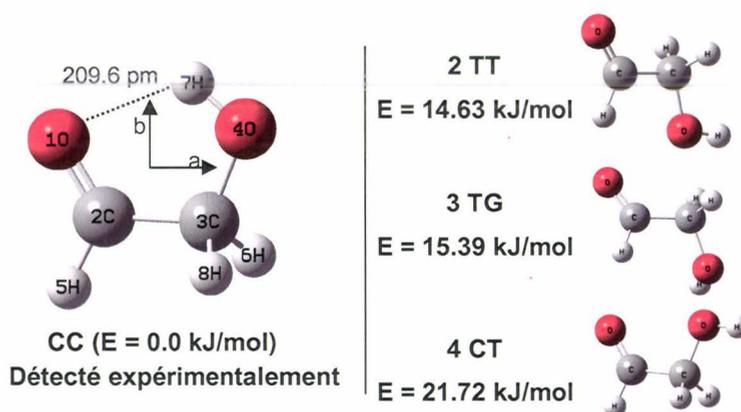
**Tableau 4. 1:** Fréquences des transitions rotationnelles du complexe Glycolaldéhyde-eau associées aux états 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup> de deux positions équivalentes du conformère CC-W-1. Les différences observées moins calculées (en kHz) sont entre parenthèse.

Constantes	0 <sup>+</sup>	0 <sup>-</sup>
<b>A/MHz</b>	5616.5972(13)	5616.6051(13)
<b>B/MHz</b>	3483.4258(14)	3483.4321(14)
<b>C/MHz</b>	2285.7921(8)	2285.7929(8)
<b>Δ<sub>J</sub>/kHz</b>	6.45(4)	6.47(4)
<b>Δ<sub>JK</sub>/kHz</b>	-14.24(14)	-14.50(14)
<b>Δ<sub>K</sub>/kHz</b>	21.94(11)	21.31(11)
<b>δ<sub>J</sub>/kHz</b>	1.958(20)	1.934(20)
<b>δ<sub>K</sub>/kHz</b>	5.16(25)	6.00(25)
<b>Std/kHz</b>	4.1	4.3
<b>Δ/amu.Å<sup>2</sup></b>	-13.9648(2)	-13.9645(2)

**Tableau 4. 2:** Constantes principales de rotation et de distorsion centrifuge quartique du complexe Glycolaldéhyde-eau dans les états 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup>. Le défaut d'inertie (Δ) et la déviation standard (Std) sont donnés.

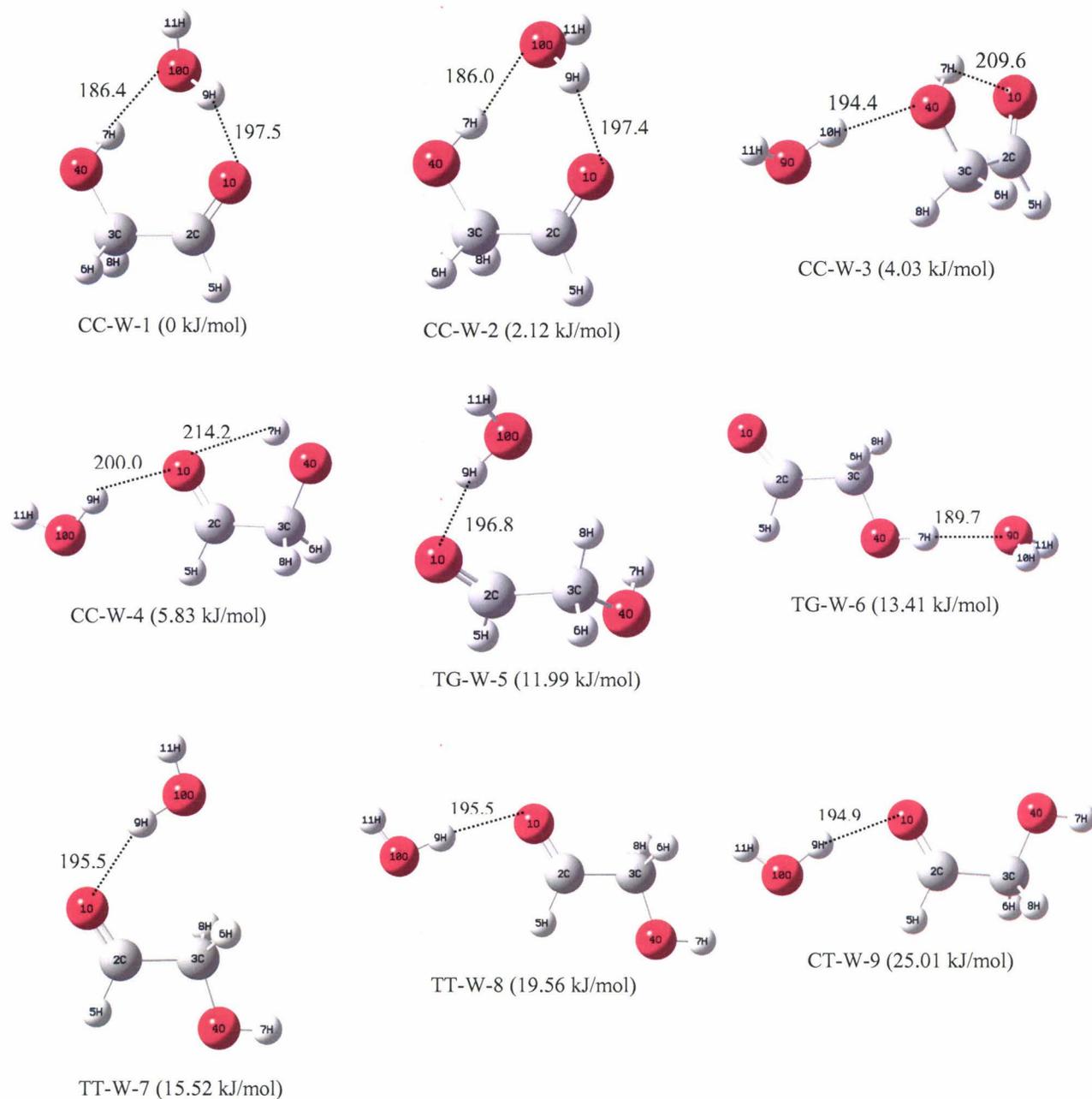
### b. Etude conformationnelle théorique

Afin d'identifier la structure du conformère détecté, nous avons procédé à une étude structurale du complexe hydraté par calculs *ab initio*. Cette étude passe par l'optimisation de structures et d'énergie des conformères du glycolaldéhyde (molécule mère) et du complexe hydraté glycolaldéhyde-eau, comme expliqué ci-après. Des études antérieures de la surface d'énergie potentielle du glycolaldéhyde<sup>11</sup> au niveau MP2/aug-cc-pVTZ (cœur gelé) montre l'existence de quatre conformères (**figure 4.3**) nommés CC (le plus stable), TT (14.63 kJ/mol), TG (15.39 kJ/mol) et CT (21.72 kJ/mol) où C, T et G signifient cis, trans et gauche et donnent des information structurales sur la position relative des angles dièdres associés aux liaisons C-C et C-O. Seul le conformère CC possède une liaison hydrogène *intramoléculaire* et c'est le seul qui a été détecté expérimentalement par spectroscopie microonde et millimétrique<sup>8,9,10</sup>. Les torsions C-C et C-O ont été étudiées<sup>12</sup> au niveau MP4/cc-pVQZ et le classement énergétique des conformères est confirmé à 1 kJ/mol.



**Figure 4.3:** Structures à l'équilibre du glycolaldéhyde issues des calculs *ab initio* au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Seul le conformère le plus stable (CC) possède une liaison hydrogène *intramoléculaire* et a été détecté expérimentalement<sup>8,9,10</sup>. Les valeurs d'énergie proviennent de la référence 11.

Notre stratégie a été d'optimiser d'abord les quatre conformères de la molécule mère de glycolaldéhyde au niveau B3LYP/6-311++G(d,p). Ensuite nous avons recherché les minima associés au complexe hydraté au niveau HF/3-21G\* à partir des quatre conformères du glycolaldéhyde en positionnant la molécule d'eau dans différentes positions chimiquement logiques pour la formation d'un complexe hydraté. Les 9 minima (**figure 4.4**) les plus stables parmi les 17 trouvés au niveau HF ont été optimisés au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et B3LYP/6-311++G(2df,p). Les deux conformères les plus stables, a priori accessibles dans notre jet supersonique, ont été optimisés au niveau B3LYP/aug-cc-pVTZ. En plus un calcul des fréquences harmoniques de vibration a été effectué pour ces deux conformères au même niveau de calcul. L'optimisation des structures à l'équilibre donne aussi accès aux constantes principales de rotation et aux moments dipolaires électriques permanents, très utiles pour la prédiction des spectres théoriques. D'autre part le calcul des énergies relatives de conformation a été mené au niveau G3MP2B3.



**Figure 4.4:** Structures à l'équilibre issues des calculs B3LYP/ 6-311++G(2df,p) et énergies relatives issues des calculs G3MP2B3 pour les neuf conformères les plus stables du complexe glycolaldéhyde-eau. Les longueurs des liaisons hydrogène sont en pm et représentées par des traits pointillés.

La nomenclature utilisée combine la notation CC, TT, TG et CT de la molécule de glycolaldéhyde avec la lettre W (eau) et la numérotation de un à neuf pour le classement énergétique. Les quatre premiers conformères (CC-W-1, CC-W-2, CC-W-3 et CC-W-4) sont issus du conformère le plus stable du glycolaldéhyde (CC). Ils sont stabilisés par deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* pour CC-W-1 (0 kJ/mol) et CC-W-2 (2.12 kJ/mol) et une liaison hydrogène *intramoléculaire* (originale au conformère CC du glycolaldéhyde) et une liaison hydrogène *intermoléculaire* pour CC-W-3 (4.03 kJ/mol) et CC-W-4 (5.83 kJ/mol). Les cinq

conformères suivants, TG-W-5 (11.99 kJ/mol), TG-W-6 (13.41 kJ/mol), TT-W-7 (15.52 kJ/mol), TT-W-8 (19.56 kJ/mol) et CT-W-9 (25.01 kJ/mol) sont stabilisés par une seule liaison hydrogène *intermoléculaire*. En conclusion, il est plus stable de casser la liaison *intramoléculaire* du conformère CC et de la remplacer par deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* dans le complexe hydraté.

Nous pouvons maintenant identifier le conformère détecté expérimentalement. Le **tableau 4.3** résume les paramètres spectroscopiques utilisés dans ce travail, notamment les constantes principales de rotation (A, B et C) et les composantes du moment dipolaire électrique permanent ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$  et  $\mu_c$ ). Dans le jet supersonique, seuls les conformères les plus stables sont peuplés (CC-W-1 à CC-W-4). D'abord, la comparaison des constantes A, B et C expérimentales nous met sur la piste des structures CC-W-1 et CC-W-2.

	Exp.	CC-W-1		CC-W-2		CC-W-3	CC-W-4
		VTZ	(2df,p)	VTZ	(2df,p)	(2df,p)	(2df,p)
A/MHz	5616.6	5551.8	5545.0	5577.8	5559.2	9883.4	17731.3
B/MHz	3483.4	3595.6	3592.4	3553.6	3562.5	1887.4	1675.5
C/MHz	2285.8	2309.4	2309.1	2277.1	2283.4	1877.9	1545.3
$\Delta/\text{amu}\cdot\text{Å}^2$	-13.96	-12.75	-12.96	-10.88	-11.44	-49.78	-3.09
$\mu_a/\text{D}$	-	-1.2	-1.1	-1.6	-1.5	-0.5	0.1
$\mu_b/\text{D}$	-	0.6	0.7	1.2	1.3	1.5	0.6
$\mu_c/\text{D}$	-	0.2	0.2	2.4	2.5	1.4	0.0

**Tableau 4.3:** Paramètres spectroscopiques issus des structures à l'équilibre des calculs *ab initio*. Les constantes principales de rotation (A, B et C) et moment dipolaire électrique permanent ( $\mu$ ) calculés au niveaux B3LYP/ aug-cc-pVTZ et B3LYP/ 6-311++G(2df,p).

Ensuite, grâce à l'optimisation expérimentale de la puissance du pulse microonde, nous pouvons en déduire que  $\mu_a > \mu_b$ , ce qui est consistant avec la structure CC-W-1. Le calcul du défaut d'inertie  $\Delta = (1/C - 1/B - 1/A) \times 505379.07$  (amu.Å<sup>2</sup>) confirme également l'identification de la structure CC-W-1. Enfin, expérimentalement, nous n'avons pas détecté des transitions de type-c, toujours en accord avec les calculs sur CC-W-1. Par contre ce n'est pas un argument de poids car un mouvement de grande amplitude autour de l'axe c pourrait donner une composante  $\mu_c$  effective quasi nulle (voir résultats sur N-phénylformamide et benzamide, **chap. 5**)<sup>24,25</sup>. Il faut aussi noter que la comparaison des constantes principales de rotation expérimentales et *ab initio* est très satisfaisante donnant une erreur d'environ 1%.

Le **tableau 4.4** résume quelques données structurales issues des calculs *ab initio*, celles-ci nous permettent de comprendre les différences entre les structures de CC-W-1 et de CC-W-2. La différence principale est la position relative de l'hydrogène 11H non-lié de la molécule d'eau par rapport à un pseudo plan moléculaire du squelette du glycolaldéhyde (1O-2C-3C-4O, **figure 4.4**). Concernant le squelette du glycolaldéhyde, nous pouvons remarquer que dans le complexe (conformères CC-W-1 et CC-W-2) l'angle dièdre 1O-2C-3C-4O change de 0° dans le glycolaldéhyde CC à -10.5° dans CC-W-1 et 10.8° dans CC-W-2. De plus le groupe hydroxyle (7H-4O-3C-2C) sort du plan moléculaire de 0° dans le glycolaldéhyde CC à 46.9° dans CC-W-1 et 44.1° dans CC-W-2. Comme l'atome d'oxygène 10O possède deux orbitales avec deux électrons, il existe deux positions actives pour former une liaison d'hydrogène avec 7H (hydroxyle

du glycolaldéhyde). C'est pourquoi l'angle dièdre associé 11H-10O-1O-2C prend la valeur de 135.5° pour CC-W-1 et 255.2° pour CC-W-2. La différence entre ces deux valeurs est 119.7°, ce qui est tout à fait consistant avec la géométrie tétraédrique de la molécule d'eau.

	CC-W-1 <sup>a</sup>	CC-W-2 <sup>a</sup>	TS2 <sup>b</sup>	TS3 <sup>b</sup>
<b>Squelette GA:</b>				
4O-7H/pm	97.6	97.5	97.6	97.7
3C-4O-7H/deg	110.88	111.49	111.00	113.20
1O-2C-3C-4O/deg	-10.5	10.8	-10.8	-2.7
7H-4O-3C-2C/deg	46.9	44.1	52.5	7.3
<b>Squelette eau :</b>				
9H-10O/pm	97.2	97.1	96.9	97.0
11H-10O/pm	96.2	96.1	96.0	96.2
9H-10O-11H/deg	106.42	106.57	110.64	106.85
<b>Complexe hydraté :</b>				
7H-10O/pm	186.5	186.6	186.1	186.6
9H-1O/pm	195.4	195.2	200.4	198.4
10O-9H-3C-2C/deg	161.1	169.6	163.0	-178.2
11H-10O-1O-2C/deg <sup>c</sup>	135.5	255.5	225.0	248.6

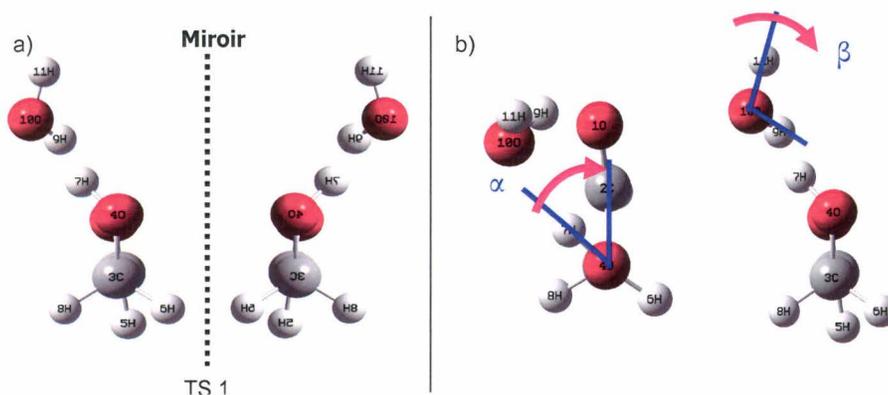
<sup>a</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ. <sup>b</sup> B3LYP/6-311++G(2df,p). <sup>c</sup> Valeurs dans une échelle de 360°. Dans une échelle de 180°, les valeurs associés à ces angles sont 135.5° (CC-W-1), -104.8° (CC-W-2), -135.0° (TS2), et -111.6° (TS3).

**Tableau 4. 4:** Principaux paramètres structuraux des conformères CC-W-1 et CC-W-2 du complexe hydraté glycolaldéhyde-eau et des états de transition associés TS2 et TS3. Les longueurs de liaisons hydrogène, angles et angles dièdres ont été obtenus aux niveaux B3LYP/ aug-cc-pVTZ et B3LYP/ 6-311++G(2df,p).

Enfin on peut noter que la structure de la molécule mère de glycolaldéhyde dans les conformères CC-W-1 et CC-W-2 est comparable à celle observée dans les particules<sup>26</sup> de glycolaldéhyde. Dans les particules, l'angle 1O-2C-3C-4O vaut 0°, l'angle 7H-4O-3C-2C vaut 50°, et la liaison hydrogène *intramoléculaire* observée dans la phase gaz est remplacée par un réseau de liaisons hydrogène *intermoléculaires*.

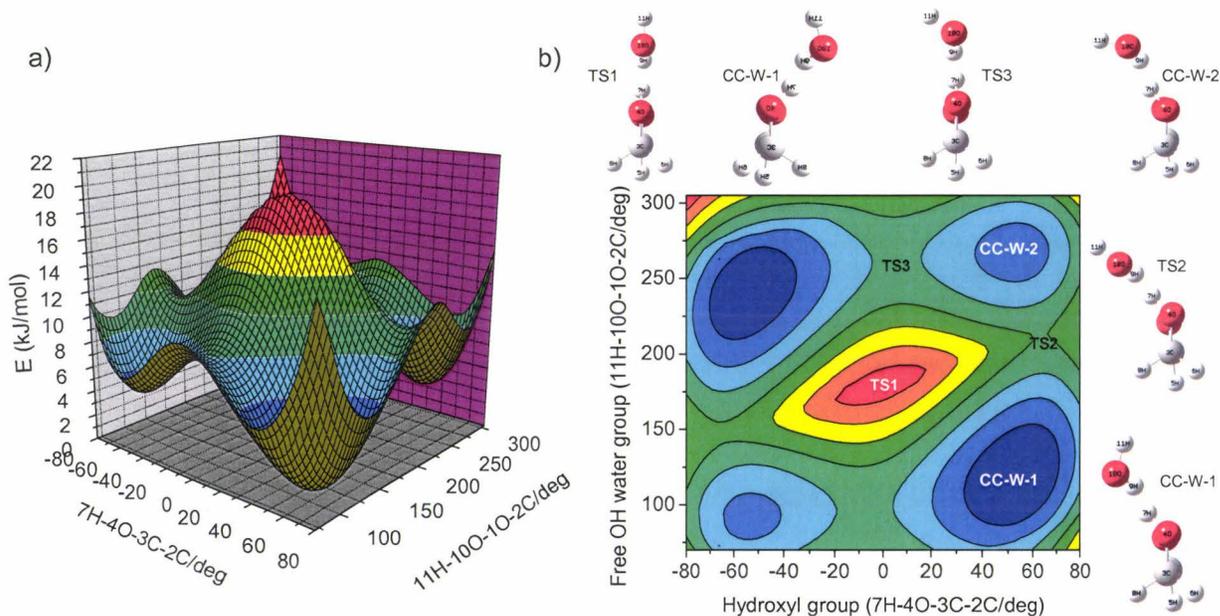
### c. Flexibilité conformationnelle dans le complexe glycolaldéhyde-eau

D'après les résultats expérimentaux, il faut approfondir l'étude du paysage conformationnel pour comprendre l'effet tunnel entre les deux configurations équivalentes du conformère CC-W-1. Ces deux configurations sont des images miroir (**figure 4.5**) où la molécule d'eau va passer d'un côté du pseudo plan moléculaire du squelette du glycolaldéhyde à l'autre côté sans casser les deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* qui stabilisent le complexe hydraté.



**Figure 4.5:** Structure des deux minima équivalents du conformère CC-W-1 (a) et définition des deux angles dièdres utilisées dans la modélisation,  $\alpha = 7H-4O-3C-2C$  et  $\beta = 11H-10O-1O-2C$ .

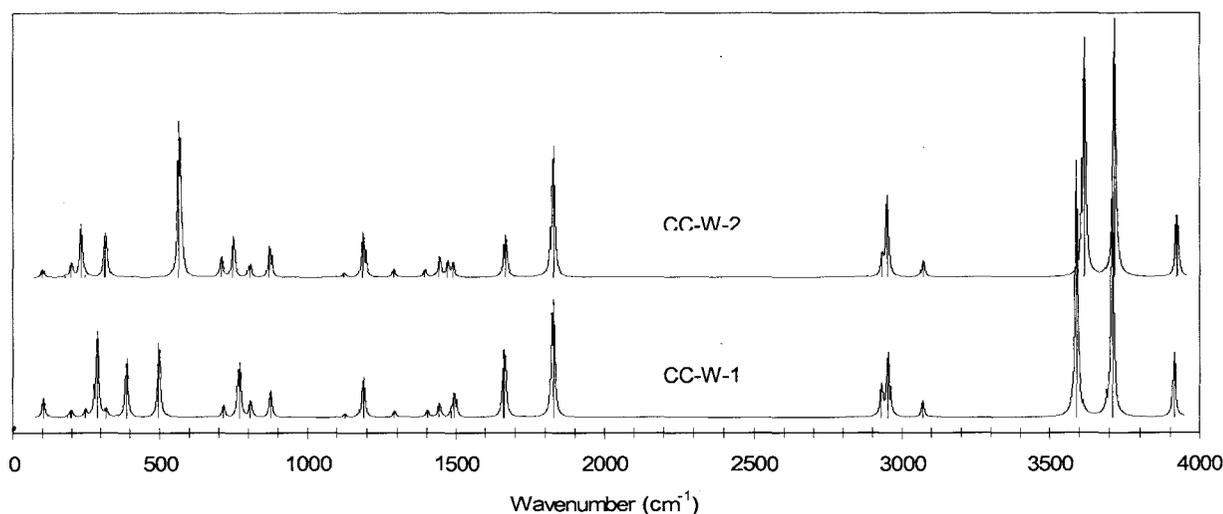
Nous avons construit une surface d'énergie potentielle autour des angles dièdres associés au groupe hydroxyle du squelette de glycolaldéhyde (7H-4O-3C-2C) et de l'hydrogène libre de la molécule d'eau (11H-10O-1O-2C). Elle a été construite avec une grille par pas de  $5^\circ$  et une optimisation de 1440 points au niveau B3LYP/ 6-31G\*. Ensuite, les maxima et le minima ont été optimisés aux niveaux B3LYP/ 6-311++G(2df,p) et B3LYP/ aug-cc-pVTZ. Finalement, l'énergie a été calculée au niveau MP2/ cc-pVQZ pour bien estimer les barrières énergétiques. La *figure 4.6* montre la surface obtenue avec un bas niveau de calcul (B3LYP/ 6-31G\*).



**Figure 4.6:** Surface d'énergie potentielle du glycolaldéhyde – eau en fonction des angles dièdres concernant le groupe hydroxyle du glycolaldéhyde (7H-4O-3C-2C) et le groupe OH libre de l'eau (11H-10O-1O-2C) au niveau B3LYP/ 6-31G\*. Les deux positions équivalentes de CC-W-1 sont connectées par les états TS1, TS2 et TS3 et le conformère CC-W-2. a) Surface représentée à trois dimensions en fonction des deux angles et l'énergie dans l'axe z. b) Surface représentée sous la forme de courbes de niveau en fonction des deux angles balayés, l'énergie est représentée par le code des couleurs : en rouge la plus élevée et en bleu la moins élevée.

Dans la surface calculée nous pouvons distinguer deux chemins pour arriver de la structure de CC-W-1 à sa position équivalente. Le premier chemin passe par le maximum plan TS1 (17.72 kJ/mol). Ce chemin ne peut pas expliquer le dédoublement expérimental que nous détectons, c'est une barrière énergétique trop élevée<sup>27,28,29</sup>. Par contre, un deuxième chemin passe par l'état de transition TS2 (4.36 kJ/mol), par le conformère CC-W-2 (2.36 kJ/mol) et par TS3 (4.98 kJ/mol). Ce chemin est divisé en deux étapes : d'abord nous faisons varier l'angle dièdre 11H-10O-1O-2C (passage par l'état TS2 au conformère CC-W-2), ensuite la variation de l'angle 7H-4O-3C-2C (le passage par l'état TS3 permet d'arriver à la configuration équivalente du conformère CC-W-1). Nous pensons que c'est le chemin favorisé expérimentalement ce qui justifie le nom de flexibilité conformationnelle car nous faisons intervenir un autre conformère dans le processus. Par ailleurs, il y a une véritable relaxation conformationnelle à la température de travail dans l'injecteur (363 K) car l'agitation thermique associée est d'environ 3 kJ/mol. Cette valeur est comparable aux barrières TS2 et TS3 et nous pensons que la population qui se trouve dans le conformère CC-W-2 relaxe vers le conformère CC-W-1. Si nous estimons que la différence entre 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup> est de l'ordre de 1 cm<sup>-1</sup> (30 GHz), l'échelle de temps pour que la flexibilité conformationnelle ait lieu est de l'ordre de la picoseconde. Le chemin théorique que nous proposons est en accord avec le dédoublement expérimental. Nous pouvons comparer notre observation avec le complexe benzonitrile-eau.

En effet bien que nous n'ayons pas observé la rotation interne de la molécule d'eau (ce phénomène est détecté expérimentalement par une alternance des intensités 3 :1) comme dans le complexe benzonitrile-eau<sup>30</sup>, les dédoublements dans ce complexe sont de 10 kHz à la fréquence de 10 GHz et de quelques MHz à la fréquence de 60 GHz. La présence d'interactions de Coriolis a permis de déterminer la hauteur de la barrière entre les deux configurations équivalentes. Celle-ci vaut de 3.43(24) kJ/mol (287(20)cm<sup>-1</sup>). Bien que la dynamique au sein de ce complexe ne soit pas la même que dans le complexe glycolaldéhyde-eau, les barrières concernant le mouvement de grande amplitude du groupe OH sont comparables entre les deux systèmes. Finalement nous avons calculé le spectre de fréquences harmoniques de vibration des conformères CC-W-1 et CC-W-2 au niveau B3LYP/ aug-cc-pVTZ. Nous pensons qu'une étude dans la région de l'infrarouge lointain (mouvements de grande amplitude) pourrait permettre de différencier ces deux structures. Nous pouvons constater sur la **figure 4.7** que les spectres sont quasi équivalents sauf dans la région en dessous de 600 cm<sup>-1</sup> où nous trouvons les bandes associées aux déformations 4O-7H (hydroxyle) et 10O-9H (eau).



**Figure 4.7:** Spectres infrarouges calculés pour les conformères CC-W-1 et CC-W-2 du complexe glycolaldéhyde-eau au niveau B3LYP/ aug-cc-pVTZ. La région spectrale qui permet de distinguer ces deux conformères est située au dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$ .

#### d. Discussion

J'aimerais finir cette section avec quelques commentaires, la molécule de glycolaldéhyde (conformère CC) possède une symétrie  $C_s$  et cela permet au conformère le plus stable (CC-W-1) du complexe hydraté d'avoir deux configurations équivalentes à travers le pseudo plan moléculaire du squelette du glycolaldéhyde.

Par exemple, le complexe hydraté de l'acide formique<sup>31</sup> (l'acide carboxylique le plus simple) possède la molécule d'eau dans le plan moléculaire de l'acide mais le défaut d'inertie calculé expérimentalement montre qu'il y a, au moins, l'hydrogène non lié de la molécule d'eau qui possède un mouvement de grande amplitude. Les transitions de type-c ne sont pas observées. Nous pensons que le chemin que nous avons appliqué au complexe hydraté du glycolaldéhyde peut être d'intérêt général pour d'autres complexes hydratés qui possèdent deux liaisons hydrogène *intermoléculaires*. Dans ce cas nous pouvons associer deux conformères proches en énergie (analogues à CC-W-1 et CC-W-2) et théoriquement nous pouvons étudier cela par des mouvements de grande amplitude à deux coordonnées (OH libre de l'eau et groupe hydroxyle ou groupe NH dans le cas des amines).

Dans le complexe 3-hydroxytetrahydrofurane-eau<sup>29</sup>, la liaison hydrogène *intramoléculaire* de la molécule mère est remplacée par deux liaisons hydrogène *intermoléculaires*. Le conformère le plus stable positionne la molécule d'eau au milieu du plan moléculaire de la molécule mère, le groupe hydroxyle de la molécule mère forme une liaison d'hydrogène avec l'oxygène de l'eau et un des deux hydrogènes de l'eau forme une autre liaison avec l'oxygène de l'anneau. Nous obtenons ici qu'un hydrogène de la molécule d'eau est libre et peut donner un mouvement de grande amplitude. De plus, dans ce travail deux conformères ont été trouvés au niveau MP2/6-31G\*\* avec pour seule différence l'orientation relative du groupement OH libre de l'eau et une énergie relative de  $6\text{ kJ/mol}$  ( $500\text{ cm}^{-1}$ ). Probablement une optimisation plus poussée pourrait

donner des réponses. La barrière de rotation de la molécule d'eau dans le complexe est calculée comme étant très élevée (4900 cm<sup>-1</sup>) au même niveau de calcul.

L'étude du complexe hydraté de l'alaninamide<sup>27</sup> donne que la structure *ab initio* la plus stable est analogue à celle du glycolaldéhyde-eau. La molécule d'eau s'insère dans le squelette de l'alaninamide par la formation de deux liaisons hydrogène *intermoléculaires*, une grâce à l'oxygène de l'eau avec un des hydrogènes du groupe NH<sub>2</sub> de l'alaninamide et une autre grâce à un des hydrogènes de l'eau avec le groupe carboxyle. La structure possède un hydrogène non-lié dans la molécule d'eau et une optimisation au niveau MP2/6-311G\*\* montre l'existence de deux minima proches en énergie d'environ 1.1 kJ/mol (90 cm<sup>-1</sup>) et une hauteur de barrière de 2.9 kJ/mol (240 cm<sup>-1</sup>) avec la seule différence du positionnement relatif de l'hydrogène non-lié de l'eau. De plus, dans ce travail la rotation de la molécule d'eau dans le complexe est calculée avec une barrière très élevée au même niveau de calcul, d'environ 5000 cm<sup>-1</sup>.

La présence de la molécule d'eau stabilise la structure des molécules mères, surtout en présence de groupement hydroxyle (glycolaldéhyde) ou amino (alaninamide). La détection expérimentale du dédoublement de transitions observé pour le complexe glycolaldéhyde-eau dans le cas du complexe hydraté de l'alaninamide est compliquée car cette molécule possède deux groupes amino (mouvement de grande amplitude) et un méthyle (rotation interne). Par contre dans le cas du complexe formamide-eau, l'étude des données de vibration-rotation montre que le groupe amino subit une inversion<sup>32</sup> mais cet effet n'est pas détecté dans le spectre microonde<sup>33</sup>.

Nous pouvons faire quelques commentaires sur les complexes hydratés des phenyl-sucres étudiés par la combinaison de la sélection par masse de chaque conformère et la spectroscopie à deux photons UV/IR assistée par les calculs *ab initio*<sup>19</sup>. Par exemple, nous pouvons commenter l'étude des complexes hydratés du mannose, du glucose et du galactose. L'identification du spectre infrarouge dans la région des élongations O-H (autour de 3500 cm<sup>-1</sup>) n'est pas toujours faite sans ambiguïté due à la résolution expérimentale et/ou à la précision des calculs de chimie quantique sur le spectre de fréquences de vibration et énergies relatives. Nous avons un intérêt particulier sur les complexes où l'eau est liée par deux liaisons hydrogène *intermoléculaires*, une avec le groupe hydroxyle et une autre avec le groupe éther du sucre<sup>b</sup>. Par exemple, pour le conformère βpGal-W nous trouvons les complexes hydratés A\_ins6a (0 kJ/mol) et A\_ins6b (1.5 kJ/mol), C\_ins6a (0.9 kJ/mol) et C\_ins6b (0.3 kJ/mol) au niveau expérimental. Dans les deux cas les conformères a et b diffèrent seulement par l'orientation de l'hydrogène non-lié de la molécule d'eau (analogue aux conformères CC-W-1 et CC-W-2) et la précision infrarouge ne permet pas de distinguer les deux.

D'après nos résultats sur le complexe hydraté du glycolaldéhyde, nous pensons qu'il existe des processus de relaxation conformationnelle entre conformères d'énergie très proche. L'apport de calculs théoriques par l'optimisation des surfaces d'énergie potentielle à deux dimensions

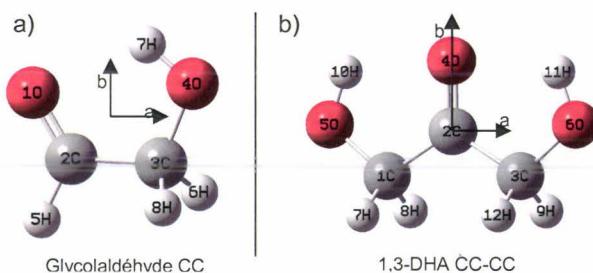
<sup>b</sup> Les atomes de la molécule de sucre sont numérotés 1-6 dans le sens des aiguilles d'une montre où 1 est le carbone anomérique et 6 le carbone exocyclique. Ins*n* signifie que l'eau est lié à l'hydrogène du groupe OH*n*. A et C dénotent les conformères associés au sucre et identifiés avec ccG+g- et cG-g+ respectivement. Si les groupes hydroxyle sont dans le sens des aiguilles d'une montre, la notation est c (clockwise) et dans le sens contraire est cc (counterclockwise), g+ et g- signifient que les groupes hydroxyles sont en orientation gauche avec des angles dièdres H<sub>n</sub>-O<sub>n</sub>-C<sub>n</sub>-C<sub>n+1</sub> de 0° et 120° respectivement. G+ et G- concernent l'orientation du groupe hydroxyméthyle exocyclique.s

semble nécessaire pour l'étude des processus de flexibilité conformationnelle. Cette démarche peut être utilisée pour l'étude des autres systèmes hydratés.

### 3. Structure hyperfine des sucres en $C_2$ et $C_3$

Cette partie de mon travail de thèse a été réalisée avec Michael Rey, post-doctorant. Il a fait objet d'une publication que le lecteur pourra trouver en **annexe 3**.

La structure hyperfine des sucres en  $C_2$  (Glycolaldéhyde) et en  $C_3$  (1,3-Dihydroxyacetone) (**figure 4.8**) a été observée et étudiée par spectroscopie microonde à haute résolution. Notre modélisation a pris en compte les interactions spin nucléaire – rotation, calculées *ab initio* au niveau B3LYP/ aug-cc-pVTZ à partir d'une structure B3LYP/ 6-311++G(d,p), ainsi que l'interaction spin nucléaire – spin nucléaire.



**Figure 4.8:** Structures à l'équilibre issues des calculs *ab initio* au niveau B3LYP/ 6-311++G(d,p) pour le conformère le plus stable du glycolaldéhyde (a) et 1,3-DHA (b).

#### a. Introduction

En optimisant les conditions expérimentales des molécules mères pour le système glycolaldéhyde-eau, nous avons détecté une structure non reportée dans la littérature des transitions associées au glycolaldéhyde. Deux possibilités attirent notre attention pour l'analyse de cette structure hyperfine : une interaction du type spin nucléaire – rotation et une interaction du type spin nucléaire – spin nucléaire. Dans ce travail, nous avons également repris l'analyse globale des 1657 transitions observées dans la région 8-357 GHz, et publiée récemment<sup>10</sup>. Nous proposons un nouveau jeu de constantes spectroscopiques en combinant les données de la littérature<sup>10</sup> avec nos nouvelles mesures. Finalement, nous avons appliqué le modèle utilisé pour l'analyse de la structure hyperfine du glycolaldéhyde à la cétose 1,3-DHA.

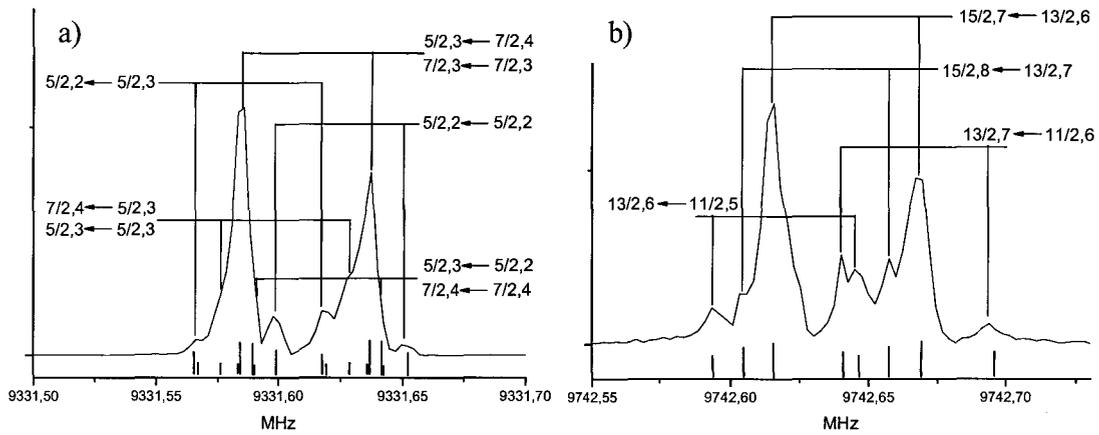
#### b. Mise en évidence expérimentale

Le spectre de rotation des molécules glycolaldéhyde et 1,3-DHA a été enregistré et analysé dans la région 4-20 GHz en utilisant un spectromètre à impulsions microonde à transformée de Fourier. Le glycolaldéhyde et le 1,3-DHA en phase solide (Sigma-Aldrich, pureté >98% et >97% respectivement) a été placé dans le réservoir de l'injecteur chauffé à 363 K avec une pression de 2 bars. Le mélange a été introduit dans la cavité avec une fréquence d'injection de 1.5 Hz et une température de rotation estimée dans le jet de 0.5-1 K. Les molécules ont été polarisées avec un pulse microonde de 2  $\mu$ s. Chaque transition a été enregistrée à haute résolution (4096 points) avec

une précision de 2.4 kHz. Les doublets Doppler sont séparés d'environ 50 kHz avec une largeur maximale à mi-hauteur de 10kHz (FWHM). Le rapport signal sur bruit est augmenté par l'accumulation de nombreux spectres ( $>50$ ).

c. La molécule de glycolaldéhyde

Nous avons enregistré 3 transitions de type-a et 14 de type-b avec une résolution numérique de 2.4 kHz. Deux exemples de raies présentant une structure hyperfine partiellement résolue sont présentés dans la **figure 4.9**. La détection des transitions de type-a avec  $\mu_a = 0.4$  D (au niveau B3LYP/ 6-11++G(d,p)) montre la très haute sensibilité du spectromètre.



**Figure 4.9:** Transitions à haute résolution  $J''_{Ka''Kc''} \leftarrow J'_{Ka'Kc'} = 3_{12} \leftarrow 3_{13}$  (à gauche) et  $7_{17} \leftarrow 6_{24}$  (à droite) montrant une structure hyperfine spin nucléaire-spin nucléaire  $F'_1, F' \leftarrow F''_1, F''$  du glycolaldéhyde. Chaque transition est mesurée par la moyenne des composantes Doppler. Les petits bâtonnets indiquent les fréquences calculées à partir du tenseur de couplage spin-spin et en tenant compte du dédoublement Doppler de la transition rotationnelle. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 2$  bars,  $T_{inj} = 363$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 100 pulses de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu s$  de polarisation microonde, 15 dBm (32 mW) pour a) et -12 dBm (65  $\mu W$ ) pour b) de puissance, 800  $\mu s$  de durée d'injection.

Nous avons finalement mesuré 96 composantes hyperfines appartenant à 17 niveaux rotationnels. Les fréquences ont été ajustées avec un hamiltonien du rotateur asymétrique en représentation I' et réduction-a contenant la contribution du rotateur semirigide et la contribution de la structure hyperfine<sup>34,35</sup>  $\hat{H}_{HFS}$  en utilisant le programme de H.M. Pickett SPFIT. L'hamiltonien de base peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{hfs} \quad (4.1)$$

Ou  $\hat{H}_{rot}$  est l'hamiltonien contenant la rotation et la distorsion centrifuge et  $\hat{H}_{hfs}$  contient les interactions hyperfines. Deux choix d'interaction donnant une structure hyperfine étaient possibles, soit un couplage type spin (nucléaire)-rotation  $\hat{H}_{nsr}$ , soit un couplage spin nucléaire-spin nucléaire  $\hat{H}_{nss}$ , soit les deux. Pour estimer leur contribution, nous avons cherché une

réponse dans les calculs *ab initio*. Les calculs *ab initio* donnent accès au tenseur du couplage spin-rotation  $\mathbf{C}^X$  (X= 5, 6, 7 et 8H) avec une structure de départ du conformère CC (0.0 kJ/mol) du glycolaldéhyde au niveau B3LYP/ 6-311++G(d,p). Une première série de calculs au niveau HF, B3LYP et MP2 avec une base aug-cc-pVDZ a été menée pour valider la méthode avec une même base. Ensuite, le tenseur  $\mathbf{C}^X$  a été calculé au niveau B3LYP/aug-cc-pVTZ. Nous rappelons que le couplage entre un moment angulaire de spin  $\mathbf{I}_{6H,8H}$  et le moment angulaire de rotation  $\mathbf{J}$  peut s'écrire<sup>36,37</sup> :

$$\hat{H}_{nsr} = \sum_{X=6H,8H} \mathbf{I}_X \mathbf{C}^X \mathbf{J} \quad (4.2)$$

Nous avons optimisé les constantes diagonales  $C_{aa}$ ,  $C_{bb}$  et  $C_{cc}$  au niveau B3LYP/ aug-cc-pVTZ pour les hydrogènes 6H et 8H. Nous avons obtenu  $C_{aa}^{(6H)} = 1.3$  kHz,  $C_{bb}^{(6H)} = -0.5$  kHz, et  $C_{cc}^{(6H)} = 0$  kHz et  $C_{ii}^{(6H)} = C_{ii}^{(8H)}$  dus à la symétrie  $C_s$  de la molécule de glycolaldéhyde. Ces résultats écartent l'hypothèse d'une interaction spin nucléaire – rotation car les éléments du tenseur  $\mathbf{C}^X$  ont des valeurs très petites (ordre du kHz).

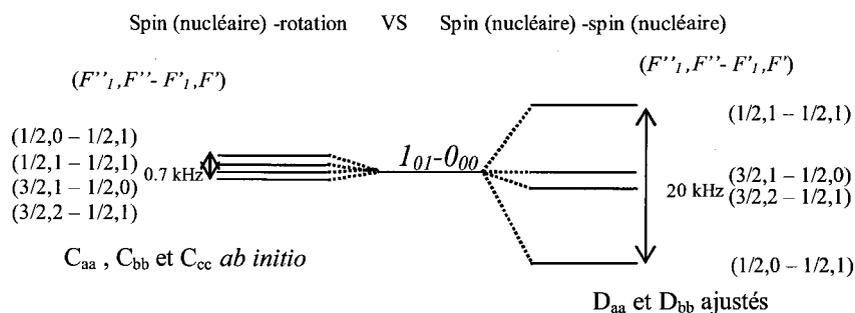
Au regard de l'éclatement expérimental des niveaux, qui est de l'ordre de 20 kHz, nous avons alors cherché la réponse dans un couplage type spin nucléaire – spin nucléaire entre deux atomes proches de spin non nul. Pour notre étude, nous avons optimisé la structure à l'équilibre du conformère le plus stable du glycolaldéhyde (CC) au niveau B3LYP/6-311+G(d,p). Le calcul nous donne  $R_{6H8H} = 175.3$  pm (B3LYP/ 6-311++G(d,p)). Au même niveau de calcul, le reste des distances entre les atomes d'hydrogène sont très élevées pour expliquer l'éclatement expérimental :  $R_{5H6H} = R_{5H8H} = 253.3$  pm,  $R_{6H7H} = R_{8H7H} = 267.7$  pm. Ces résultats sont en bon accord avec les structures publiées<sup>11,12</sup>. L'hamiltonien qui définit cette interaction spin-spin  $\hat{H}_{nss}$  peut s'écrire selon<sup>38</sup> :

$$\hat{H}_{nss} = \mathbf{I}_{6H} \mathbf{D} \mathbf{I}_{8H} \quad (4.3)$$

où  $\mathbf{D}$  est le tenseur de couplage spin-spin. Les éléments  $D_{ij}^{6H,8H}$  associés au tenseur  $\mathbf{D}$  peuvent être définis sous la forme<sup>39</sup> :

$$D_{ij}^{6H,8H} = g_H^2 \frac{\mu_0 \mu_N^2}{4\pi} \frac{R^2 \delta_{ij} - 3R_i R_j}{R^5} \quad (4.4)$$

où  $g_H$  est le facteur nucléaire pour l'atome d'hydrogène,  $\mu_N$  est le magnéton nucléaire,  $R_i$  et  $R_j$  sont les vecteurs positions des noyaux  $i$  et  $j$  dans le repère principal d'inertie ( $i,j=a, b$  et  $c$ ) et  $R$  est le vecteur qui relie 6H et 8H. Le tenseur  $\mathbf{D}$  est symétrique et de trace nulle, il dépend directement de la distance entre 6H et 8H. Les autres atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en compte car ils contribuent plus faiblement à l'interaction spin nucléaire – spin nucléaire. Une estimation à partir de cette structure donne  $D_{aa}^{calc} = D_{bb}^{calc} = -0.5D_{cc}^{calc} = 21.91$  kHz. Les éléments non diagonaux  $D_{ac}^{calc}$  et  $D_{bc}^{calc}$  sont nuls pour des raisons de symétrie et  $D_{ab}^{calc}$  est négligeable. La **figure 4.10** montre la différence entre la structure attendue pour une transition  $J_{KaKc} = 1_{01} \leftarrow 0_{00}$  soumise à un couplage spin-rotation ou spin-spin.



**Figure 4.10:** Comparaison de la structuration des niveaux rotationnels pour la transition  $1_{01} \leftarrow 0_{00}$  avec une interaction type spin nucléaire-rotation et type spin nucléaire-spin nucléaire.

C'est l'interaction du type spin nucléaire – spin nucléaire qui a été retenue pour l'analyse décrite par la suite.

Nous avons utilisé les constantes principales de rotation et distorsion centrifuge obtenues précédemment<sup>10</sup> dans la région microondes et millimétrique comme point de départ. L'analyse globale avec 1657 transitions reproduit bien le spectre jusqu'à 357 GHz avec une déviation standard de 110 kHz. Par contre les transitions dans la région 4-20 GHz ne sont pas reproduites à notre précision expérimentale (2.4 kHz). Nous avons d'abord introduit dans l'analyse globale 8 nouvelles transitions (avec une précision de 2.4 kHz) et nous avons ajusté les constantes principales de rotation et distorsion centrifuge d'un total de 1665 transitions (**tableau 4.5**). Le nouvel ajustement global modifie légèrement les constantes principales de rotation et distorsion centrifuge sans changer la déviation standard de l'analyse publiée.

La sensibilité et la résolution de notre spectromètre nous a permis de résoudre partiellement la structure hyperfine pour les transitions concernant les basses valeurs de J. La structure hyperfine est très riche, surtout grâce à l'interaction spin nucléaire – spin nucléaire entre 6H et 8H ( $I_{6H}=I_{8H}=1/2$ ). Pour cette étude, le couplage séquentiel a été utilisé pour nommer les niveaux énergétiques avec  $J + I_{6H} = F_1$ ;  $F_1 + I_{8H} = F$ . Le **tableau 4.6** présente les fréquences de quelques transitions mesurées ainsi que la différence (obs-calc). Finalement, nous avons ajusté le tenseur de couplage spin nucléaire – spin nucléaire **D** aux transitions dues à la structure hyperfine dans la région 4-20 GHz. Les constantes principales de rotation et distorsion centrifuge ont été fixées aux valeurs de l'ajustement global obtenu précédemment. Les éléments diagonaux  $D_{aa}$  et  $D_{bb}$  du tenseur de couplage spin-spin ont pu être déterminés expérimentalement (**tableau 4.5**). Les valeurs sont en bon accord avec la théorie, notamment pour  $D_{bb}$ . La déviation standard du fit (2.2 kHz) révèle que la prise en compte de cette interaction était nécessaire et d'après sa valeur la prise en compte de l'interaction spin-spin entre les autres atomes d'hydrogène ne semble pas nécessaire.

Paramètres	Ce travail <sup>a</sup>	Ref. 10
A (MHz)	18446.26330 (42)	18446.26074 (43)
B (MHz)	6525.997205 (160)	6525.996379 (161)
C (MHz)	4969.235701 (128)	4969.235801 (149)
Δ <sub>J</sub> (kHz)	6.222318 (139)	6.222339 (55)
Δ <sub>JK</sub> (kHz)	-20.39345 (63)	-20.397978 (222)
Δ <sub>K</sub> (kHz)	47.72466 (122)	47.72338 (47)
δ <sub>J</sub> (kHz)	1.8341655 (311)	1.8337838 (135)
δ <sub>K</sub> (kHz)	8.87239 (131)	8.87889 (41)
Φ <sub>J</sub> (mHz)	-6.574 (43)	-6.465 (42)
Φ <sub>JK</sub> (Hz)	0.16155 (123)	0.15657 (108)
Φ <sub>KJ</sub> (Hz)	-0.7807 (38)	-0.7721 (34)
Φ <sub>K</sub> (Hz)	1.06289 (313)	1.05703 (292)
φ <sub>J</sub> (mHz)	-2.3573 (175)	-2.5042 (167) <sup>b</sup>
φ <sub>JK</sub> (mHz)	-17.73 (96)	-12.98 (82) <sup>b</sup>
φ <sub>JK</sub> (Hz)	0.2279 (120)	0.1909 (107)
No of lines	1665	1657
Fit rms (kHz)	108	108
Structure hyperfine	Ce travail	
3/2D <sub>aa</sub> <sup>exp</sup> (kHz)	25.45(252) <sup>c</sup>	
3/2D <sub>aa</sub> <sup>calc</sup> (kHz)	32.86	
3/2D <sub>bb</sub> <sup>exp</sup> (kHz)	30.96(261) <sup>c</sup>	
3/2D <sub>bb</sub> <sup>calc</sup> (kHz)	32.86	
3/2D <sub>cc</sub> <sup>exp</sup> (kHz)	-56.41 <sup>c</sup>	
3/2D <sub>cc</sub> <sup>calc</sup> (kHz)	-65.72	
No of lines	96	
Fit rms (kHz)	2.24	

<sup>a</sup> Ajustés à partir de l'analyse en rotation purc avec 1665 transitions.

<sup>b</sup> Dans la Ref. 10 les signes moins sont omis.

<sup>c</sup> Le facteur 3/2 est dû au codage des constantes dans SPFIT : D<sub>cc</sub> = -(D<sub>aa</sub> + D<sub>bb</sub>), et 3/2D<sub>aa</sub><sup>calc</sup> (kHz) = 32.86, 3/2D<sub>bb</sub><sup>calc</sup> (kHz) = 32.86, 3/2D<sub>cc</sub><sup>calc</sup> (kHz) = -65.72.

**Tableau 4. 5:** Paramètres spectroscopiques du glycolaldéhyde tenant compte de l'interaction spin nucléaire-spin nucléaire.

Transition	F <sub>1</sub> '', F'' ← F <sub>1</sub> ', F'	V <sub>obs</sub>	V <sub>obs</sub> - V <sub>calc</sub>
		(MHz)	(MHz)
5 <sub>15</sub> ← 4 <sub>22</sub>	9/2,4 ← 7/2,3	4856.9580	0.0001
	9/2,4 ← 9/2,5	4856.9580	-0.0010
	9/2,4 ← 7/2,4	4856.9640	0.0016
	11/2,6 ← 9/2,5	4856.9640	0.0000
	11/2,5 ← 9/2,4	4856.9740	-0.0021
3 <sub>12</sub> ← 3 <sub>13</sub>	5/2,3 ← 5/2,3	9331.5920	0.0037
	7/2,4 ← 5/2,3	9331.5920	-0.0038
	5/2,2 ← 5/2,3	9331.6020	0.0030
	5/2,3 ← 7/2,4	9331.6100	0.0003
	7/2,3 ← 7/2,3	9331.6100	-0.0005
	5/2,3 ← 5/2,2	9331.6160	-0.0012
	7/2,4 ← 7/2,4	9331.6160	-0.0013
1 <sub>01</sub> ← 0 <sub>00</sub>	7/2,2 ← 7/2,2	9331.6260	-0.0015
	1/2,0 ← 1/2,0	11495.1990	0.0037
	3/2,2 ← 1/2,1	11495.2080	0.0012
	3/2,1 ← 1/2,0	11495.2080	-0.0000
4 <sub>13</sub> ← 4 <sub>14</sub>	1/2,1 ← 1/2,1	11495.2180	0.0036
	7/2,4 ← 7/2,4	15508.5310	0.0040
	9/2,5 ← 7/2,4	15508.5310	-0.0018
	7/2,3 ← 7/2,4	15508.5310	-0.0034
	7/2,4 ← 9/2,5	15508.5490	-0.0014
	9/2,4 ← 9/2,4	15508.5490	0.0005
	7/2,3 ← 7/2,3	15508.5620	-0.0020

**Tableau 4. 6 :** Fréquences observées pour la molécule de glycolaldéhyde dans la région 6-20 GHz montrant une structure spin-spin nucléaire. Les transitions sont notées :

$$J'_{Ka'Kc'} \leftarrow J''_{Ka''Kc''}$$

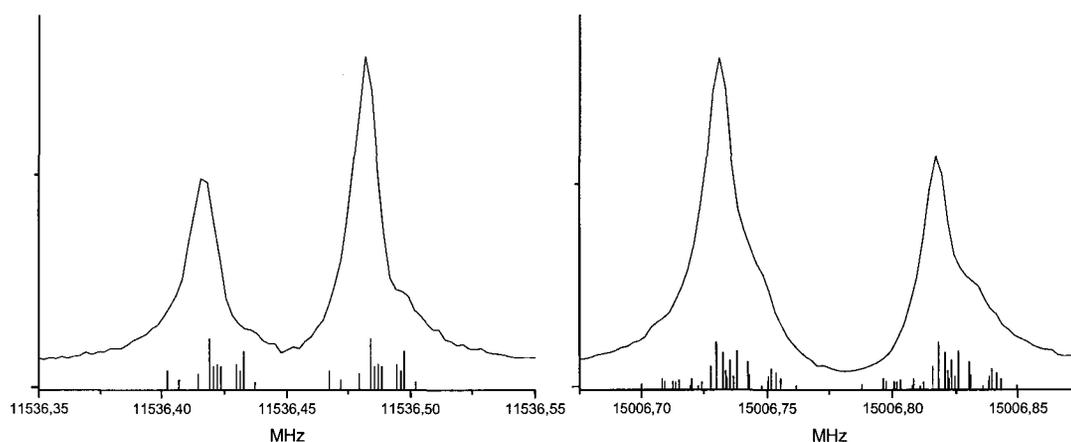
d. La molécule de 1,3-Dihydroxyacétone

Le modèle développé pour la molécule de glycolaldéhyde à la résolution microonde peut servir pour l'analyse d'autres sucres, les aldoses ou les cétones. Comme les cétones possèdent deux groupements CH<sub>2</sub>OH, l'hamiltonien associé à l'interaction spin-spin doit contenir les tenseurs associés à ces deux paires d'atomes d'hydrogène. Dans le cas de la molécule de 1,3-DHA (*figure 4.7*), nous avons utilisé le même niveau de calcul pour la structure, B3LYP/ 6-311++G(d,p), que pour le glycolaldéhyde pour calculer les distances H-H : R<sub>7H8H</sub> = R<sub>9H12H</sub> = 175.4 pm, R<sub>8H9H</sub> = R<sub>7H12H</sub> = 264.6 pm, R<sub>7H10H</sub> = R<sub>8H10H</sub> = R<sub>9H11H</sub> = R<sub>12H11H</sub> = 270.1 pm et R<sub>10H11H</sub> = 416.9 pm. Comme prévu, il y a deux paires d'atomes d'hydrogène très proches, 7H-8H et 9H-12H, séparés de la même distance que dans le glycolaldéhyde. L'hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$\hat{H}_{nss} = I_{7H} D I_{8H} + I_{12H} D I_{9H} \quad (4.5)$$



Les éléments du tenseur associé  $D_{ij}^{7H8H}$  et  $D_{ij}^{12H9H}$  du 1,3-DHA sont identiques aux éléments  $D_{ij}^{6H8H}$  du glycolaldéhyde. À partir de ces tenseurs, nous pouvons prédire le spectre hyperfin pour une transition rotationnelle (**figure 4.11**). En raison de la présence des deux tenseurs de couplage de spin nucléaire, la structure hyperfine est très dense et nous ne pouvons pas résoudre expérimentalement les transitions observées. Néanmoins, le spectre calculé reproduit bien les épaulements observés.



**Figure 4.11:** Transitions à haute résolution  $J'_{Ka''Kc'} \leftarrow J''_{Ka''Kc''} = 1_{11} \leftarrow 0_{00}$  (à gauche) et  $2_{12} \leftarrow 1_{01}$  (à droite) montrant une structure hyperfine spin nucléaire-spin nucléaire  $F'_1, F' \leftarrow F''_1, F''$  du 1,3-DHP. Chaque transition est mesurée par la moyenne des composantes Doppler. Les petits bâtonnes indiquent les fréquences calculées à partir des tenseurs de couplage spin-spin et en tenant compte du dédoublement Doppler de la transition rotationnelle. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 2$  bars,  $T_{inj} = 363$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 100 pulse de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu$ s de polarisation microonde, -12 dBm (65  $\mu$ W) de puissance, 1000  $\mu$ s de durée d'injection.

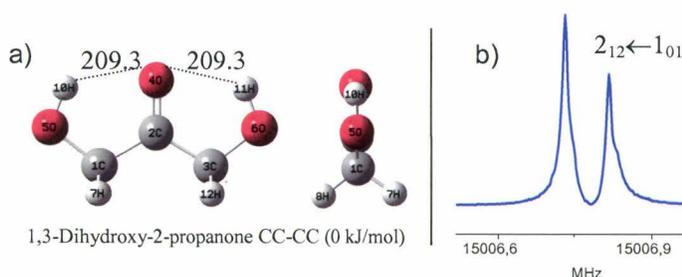
#### e. Conclusion

La structure hyperfine des petits sucres a été étudiée par spectroscopie microonde à haute résolution et calculs *ab initio*. Nous avons montré que l'interaction responsable est de type spin nucléaire – spin nucléaire. Seuls les hydrogènes du groupe hydroxyméthyle doivent être pris en compte. Ce modèle peut expliquer les spectres observés pour les sucres en  $C_2$  (glycolaldéhyde) et  $C_3$  (1,3-DHA) et peut être appliqué aux carbohydrates  $C_n(H_2O)_n$  en général.

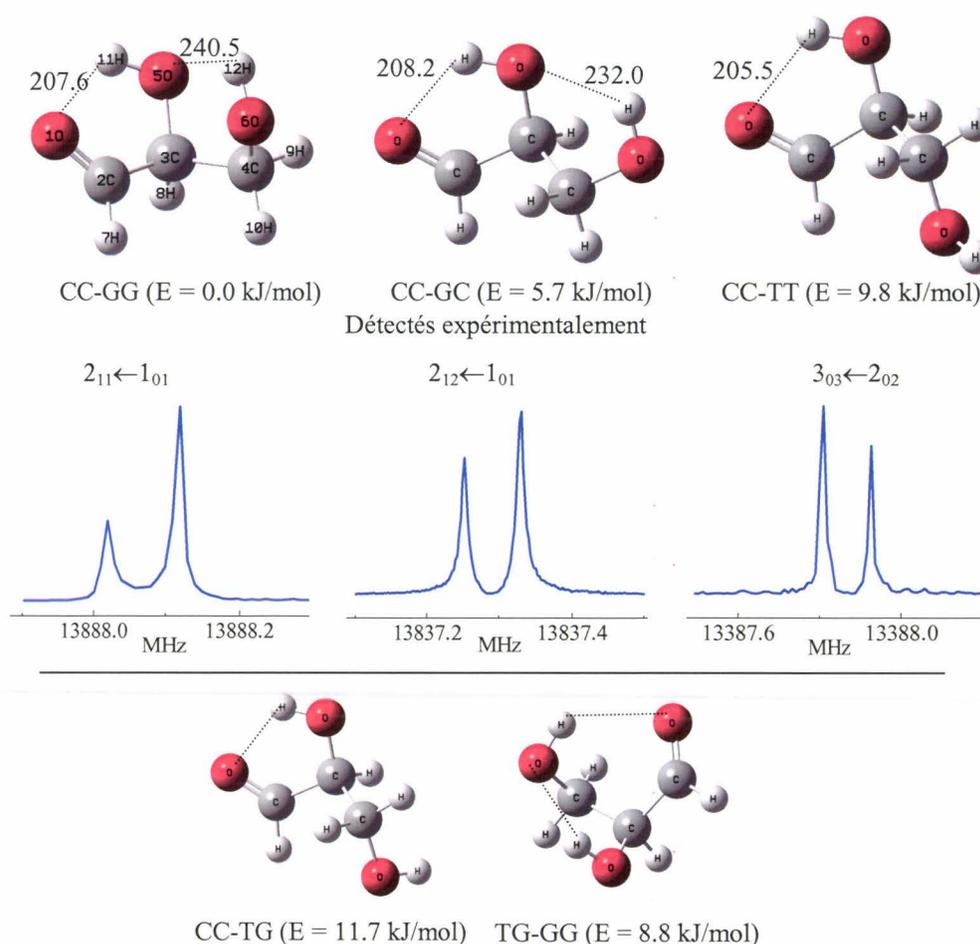
4. Des sucres C<sub>3</sub> à leurs complexes hydratésa. Test de faisabilité sur les sucres C<sub>3</sub>

Au niveau expérimental et théorique, pour la DHP<sup>22,23</sup> (*figure 4.12*) un seul conformère a été détecté expérimentalement et deux optimisés théoriquement, trois conformères du glycéraldéhyde<sup>22,23</sup> (*figure 4.13*) ont été détectés expérimentalement et cinq optimisés théoriquement.

Le test de faisabilité sur le glycéraldéhyde est décrit ci-après. Expérimentalement nous avons pu contrôler les conditions expérimentales pour la vaporisation de molécules fragiles dans l'injecteur chauffé. La température est le paramètre le plus délicat à régler parce que nous devons chauffer suffisamment pour vaporiser une quantité conséquente du glycéraldéhyde, le problème est que ce type de molécules se décompose très vite avec la température et une solution de compromis s'impose. Finalement la température optimale semble être 363 K. Malgré les précautions prises, quelques produits de décomposition ont été détectés comme le 2-Hydroxy-2-propen-1-al, le trans-méthylglyoxal et l'acide acétique. La pression est un autre paramètre important à régler, nous avons fait des tests avec différents gaz porteurs comme le Ne, l'He et l'Ar et différentes pressions. Le gaz porteur qui donne les meilleurs résultats au niveau de la sensibilité est le Ne avec des pressions comprises entre 1 et 2 bars. Théoriquement ce problème nous a permis de comprendre la démarche à suivre. Dans un premier temps plusieurs explorations de la surface d'énergie potentielle au niveau HF/ 3-21G\* ont permis l'identification de minima et une première optimisation de la structure à l'équilibre. Après, une optimisation au niveau MP2/ 6-311++G\*\* a été menée pour chaque conformère. Ces calculs ont permis la détermination des constantes principales de rotation, énergie relative de conformation et moment électrique dipolaire permanent. La comparaison entre les constantes expérimentales et *ab initio* donne une erreur très satisfaisante d'environ 1%. Nous avons pu confirmer les résultats expérimentaux et théoriques publiés<sup>22,23</sup> et utiliser les compétences acquises pour les autres études menées dans le cadre de cette thèse.



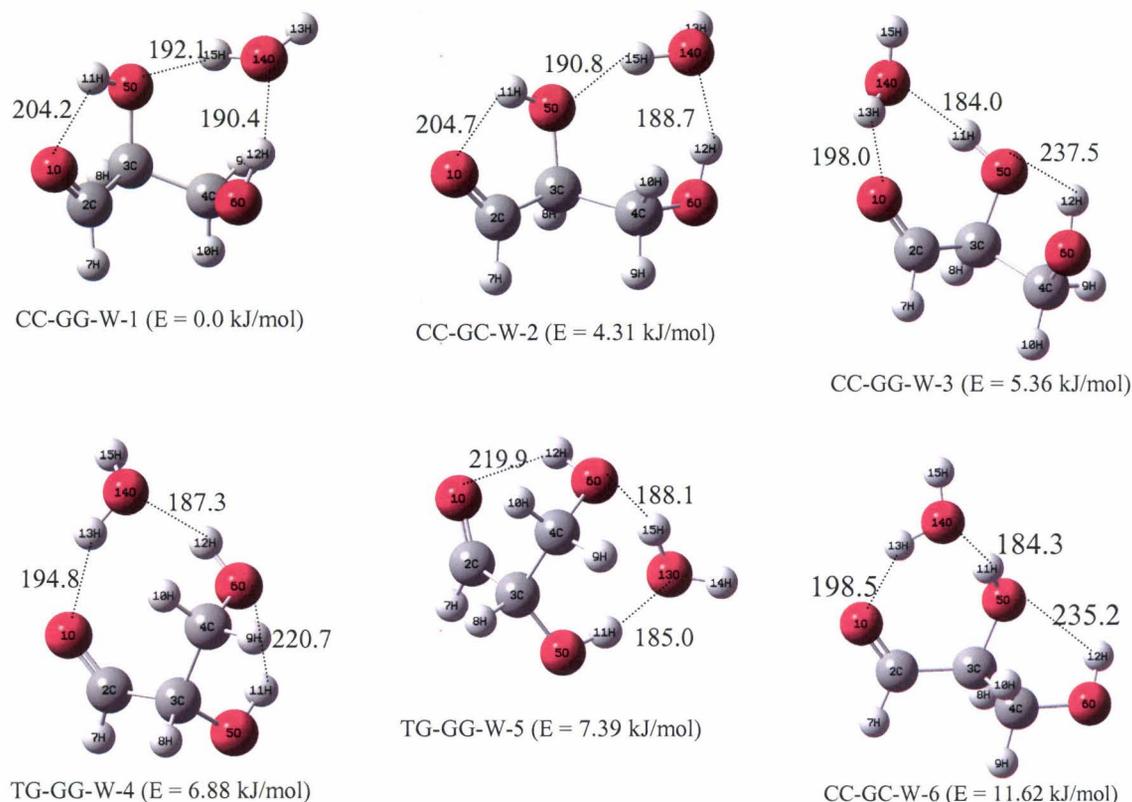
**Figure 4.12:** a) Structure à l'équilibre issue des calculs B3LYP/ 6-31++G(d,p) du conformère le plus stable de 1,3-Dihydroxy-2-propanone (DHA). b) Exemple de la transition  $J_{KaKc} = 2_{12} \leftarrow 1_{01}$  détectée à Lille. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 2$  bars,  $T_{inj} = 363$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 100 pulse de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu$ s de polarisation microonde, -12 dBm (65  $\mu$ W) de puissance, 1000  $\mu$ s de durée d'injection.



**Figure 4.13:** Structures à l'équilibre issues des calculs *ab initio* au niveau MP2/ 6-31++G(d,p) du glycéraldéhyde. Les trois premiers conformères ont été détectés expérimentalement. Les distances sont en pm. Un exemple de transition moléculaire ( $J_{KaKc}$ ) pour les conformères détectées expérimentalement est aussi donné. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 2$  bars,  $T_{inj} = 363$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 100 pulse de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu$ s de polarisation microonde, -12 dBm (65  $\mu$ W) de puissance, 800  $\mu$ s de durée d'injection.

### b. Etude structurale des sucres C<sub>3</sub> hydratés

Les résultats concernant les sucres en C<sub>3</sub> sont le point de départ pour l'étude, expérimentale et théorique des complexes hydratés. Le choix de la méthode B3LYP, semble un bon équilibre entre le bas coût computationnel et les résultats de bonne qualité. Notre stratégie, concernant le complexe glyceraldéhyde-eau, a été de rechercher les minima au niveau HF/ 3-21G\* en partant de cinq conformères du glyceraldéhyde et en plaçant la molécule d'eau dans différentes positions chimiquement logiques pour la formation de complexes hydratés. 24 minima ont été trouvés au niveau HF et optimisés ensuite au niveau B3LYP/ 6-311++G(d,p). Les 9 minima les plus stables ont été optimisés au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p). D'autre part le calcul des énergies relatives a été mené au niveau G3MP2B3 pour les 24 minima trouvés. La problématique des structures dues aux deux positions libres de l'atome d'oxygène de l'eau pour former une liaison hydrogène n'a pas été traitée dans cette étude (voir page 87 et **tableau 4.4**).



**Figure 4.14:** Structures à l'équilibre issues des calculs B3LYP/ 6-311++G(2df,p) et énergies relatives issues des calculs G3MP2B3 pour les six conformères les plus stables du complexe glyceraldéhyde-eau. Les longueurs des liaisons hydrogène sont en pm.

La **figure 4.14** montre les six conformères les plus stables du complexe glyceraldéhyde-eau issus des calculs *ab initio*. La nomenclature utilisée combine la notation CC-GG, CC-GC, CC-TT, CC-TG et TG-GG de la molécule de glyceraldéhyde avec la lettre W (eau) et la numérotation de un à six pour le classement énergétique. Cette figure mérite quelques commentaires. D'abord ces six premiers conformères sont issus des structures CC-GG (0 kJ/mol), CC-GC (5.7 kJ/mol) et TG-GG (8.8 kJ/mol) du glyceraldéhyde (**figure 4.13**). Elles sont stabilisées chacune par deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* et une liaison *intramoléculaire* : une liaison *intramoléculaire* de la molécule mère du glyceraldéhyde disparaît donc. Ceci est raisonnable car on s'attend à ce que la molécule d'eau joue un rôle stabilisateur sur la molécule mère, et dans le cas des sucres, former deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* semble une bonne stratégie. Le conformère CC-W-1 du complexe hydraté du glycolaldéhyde répondait bien à ce concept, il est stabilisé par deux liaisons hydrogène *intermoléculaires* et on a détruit la liaison *intramoléculaire* qui stabilise la molécule mère en absence d'eau (**figure 4.4**). En comparant les complexes hydratés du glyceraldéhyde et du glycolaldéhyde, nous pouvons remarquer :

1. La molécule de glycolaldéhyde est stabilisée par une seule liaison d'hydrogène, donc forcément la présence d'eau va soit casser cette liaison (confirmé par l'expérience), soit se relier à la molécule mère avec une seule liaison *intermoléculaire* en laissant intacte la liaison *intramoléculaire*.

2. La molécule de glyceraldéhyde, par contre, est stabilisée par deux liaisons hydrogène *intramoléculaires* dans ses conformères les plus stables, CC-GG (0.0 kJ/mol) et CC-GC (5.7 kJ/mol). La liaison courte d'environ 200 pm entre 1O-11H, est une liaison forte car l'oxygène du carbonyle est plus électronégatif que celui d'un groupe hydroxyle. La deuxième liaison est longue, environ 240 pm entre 5O-12H, elle est donc moins forte. Il semble logique que l'insertion de la molécule d'eau casse plutôt cette liaison 5O-12H plus faible. On retrouve donc comme conformères les plus stables CC-GG-W-1 (0 kJ/mol) et CC-GC-W-2 (4.31 kJ/mol). Par contre les conformères CC-GG-W-3 (5.36 kJ/mol) et CC-GC-W-6 (11.62 kJ/mol) issus de la rupture de la liaison *intramoléculaire* plus forte demandent plus d'énergie.

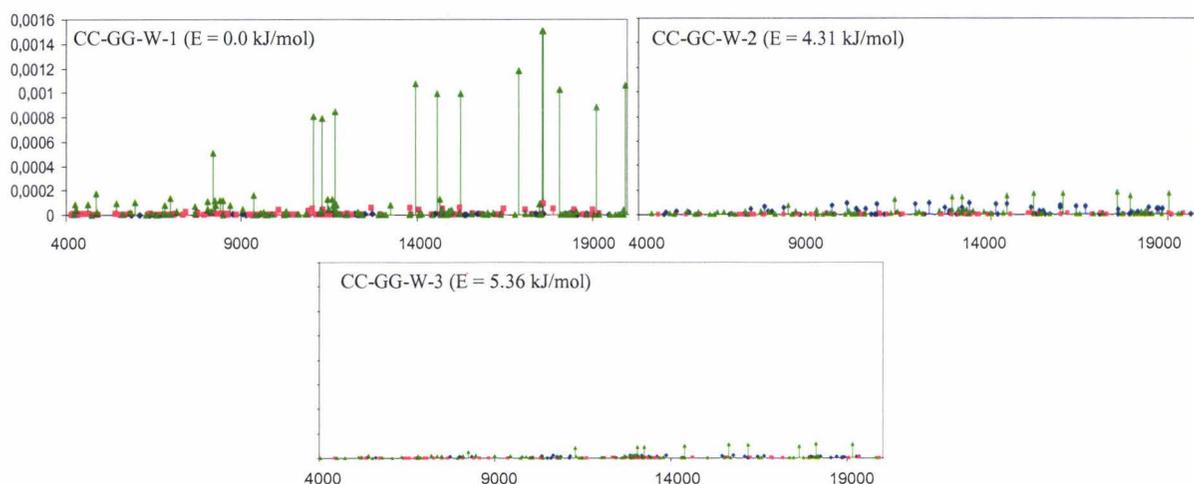
Les structures des six conformères les plus stables du complexe sont données en **annexe 4**. L'optimisation des structures à l'équilibre donne accès aux constantes principales de rotation et moments dipolaires électrique permanent, très utiles pour la prédiction des spectres. Le **tableau 4.7** présente ces paramètres spectroscopiques calculés pour les 6 conformères les plus stables du complexe glyceraldéhyde-eau. Grâce aux constantes A, B et C et aux moments dipolaires électriques permanents nous avons accès aux spectres calculés, montrés sur la **figure 4.15**. La problématique posée ici est légèrement différente de celle de l'étude du complexe hydraté du glycolaldéhyde. En effet, le glyceraldéhyde présente cinq conformères dans une plage d'énergie accessible, a priori, expérimentalement (<10 kJ/mol). Nous attendons donc un spectre expérimental complexe avec la présence de plusieurs conformères. En plus il faut ajouter les produits de décomposition possibles et l'équilibre avec la cétone associée au glyceraldéhyde (1,3-DHA). Tous ces produits peuvent donner lieu à l'observation de signaux plus ou moins intenses.

	CC-GG-W-1	CC-GC-W-2	CC-GG-W-3	TG-GG-W-4	TG-GG-W-5	CC-GC-W-6
A/MHz	3203.3	3907.9	3941.6	3129.5	2737.4	3261.0
B/MHz	1659.2	1430.3	1443.7	1841.1	1831.9	1552.6
C/MHz	1397.7	1112.9	1240.8	1321.6	1660.4	1229.0
$\Delta/\text{amu} \cdot \text{\AA}^2$	-100.8	-28.5	-71.0	-53.6	-156.1	-69.3
$\mu_a/D$	0.2	-0.9	0.4	0.7	0.4	-1.3
$\mu_b/D$	0.7	-0.2	0.1	1.3	0.6	1.1
$\mu_c/D$	3.4	1.1	-0.9	0.1	1.5	0.1

**Tableau 4. 7:** Paramètres spectroscopiques issus des structures à l'équilibre des calculs *ab initio*. Les constantes principales de rotations (A, B et C) et moment dipolaire électrique permanent ( $\mu$ ) calculés au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p).

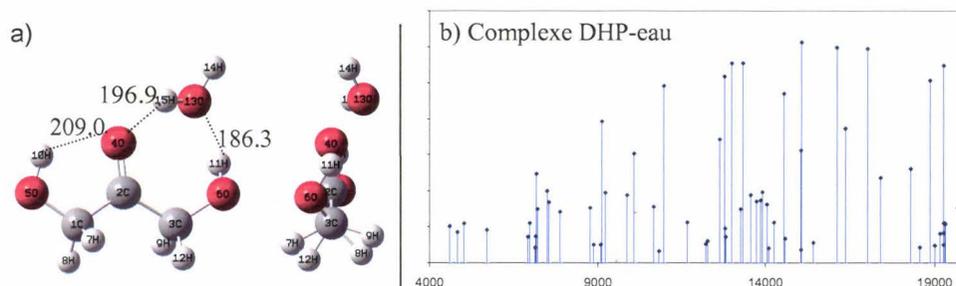
Concernant la **figure 4.15**, nous pouvons faire quelques commentaires. L'échelle verticale en intensité est commune pour les trois spectres et signale très clairement les différences d'intensité attendues. La figure montrée ne tient pas compte de processus de relaxation conformationnelle ni du facteur population. D'abord l'intensité des transitions du spectre va dépendre des valeurs des composantes du moment dipolaire électrique permanent. Elles sont très différentes pour les trois conformères et, a priori, le conformère CC-GG-W-1 (0 kJ/mol) aura les transitions les plus intenses. De plus, l'intensité des transitions dépend de la population relative

des conformères. Le conformère CC-GG-W-1 (0 kJ/mol) est prédit étant le plus stable, donc le plus peuplé. Pour estimer la présence des conformères CC-GC-W-2 (4.31 kJ/mol) et CC-GG-W-3 (5.36 kJ/mol), nous devons tenir compte de leur énergie relative et de la température de travail. Si nous supposons une température de travail dans l'injecteur d'environ 363 K, l'agitation thermique associée est d'environ 3 kJ/mol. Si les barrières énergétiques entre ces trois conformères sont de l'ordre de l'agitation thermique à la température de travail, nous pourrions observer des processus de relaxation conformationnelle et une dépopulation des conformères CC-GC-W-2 (4.31 kJ/mol) et CC-GG-W-3 (5.36 kJ/mol).



**Figure 4.15:** Spectres théoriques dans la région 4-20 GHz calculés avec SPCAT à partir des structures à l'équilibre issues des calculs B3LYP/ 6-311++G(2df,p), pour les trois conformères les plus stables du complexe glyceraldéhyde-eau.  $T_{\text{rot}} = 1$  K et  $J_{\text{max}} = 20$ . L'échelle horizontale est en MHz. L'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité, le maximum d'intensité est ajusté au conformère CC-GG-W-1 (E = 0.0 kJ/mol). Etiquetage des transitions : ● = type-a, ■ = type-b, ▲ = type-c.

En particulier, la forme cétone 1,3 DHA (ou DHP) du glyceraldéhyde est plus stable en énergie. Même si on part d'un produit sous forme aldéhyde, nous allons chauffer et former la cétone associée. Ceci a été vérifié expérimentalement. Nous avons dès lors optimisé au même niveau de calcul que pour les complexes hydratés du glyceraldéhyde (B3LYP/ 6-311++G(2df,p)) la structure du conformère le plus stable du complexe DHA-eau (*figure 4.16*). Notons que ce complexe est plus stable (d'environ 10 kJ/mol) que le conformère le plus stable du complexe glyceraldéhyde-eau (CC-GG-W-1). Les constantes principales de rotation valent :  $A=3976.2$  MHz,  $B=1363.8$  MHz,  $C=1056.5$  MHz. Par contre, la seule composante  $\mu_b$  non-nulle du moment électrique dipolaire est très faible ( $\mu_b=0.3$  D), ce qui veut dire que nous n'attendons pas des transitions très intenses.



**Figure 4.16:** a) Structure à l'équilibre du conformère le plus stable du complexe DHA-eau. b) Spectre calculé au niveau B3LYP/6-311++G(2df,p) avec  $T_{\text{rot}} = 1$  K. Les distances sont en pm.  $T_{\text{rot}} = 1$  K et  $J_{\text{max}} = 20$ . L'échelle horizontale est en MHz et l'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.

Nous avons cherché à mettre en évidence les spectres des complexes hydratés du glyceraldéhyde et 1,3-DHA ces derniers mois. Nous avons une série de spectres préliminaires dont l'analyse est en cours. A ce jour, nous ne pouvons pas conclure sur la présence des complexes recherchés.

## 5. Etude structurale des sucres C<sub>4</sub> : érythrose, thréose et érythrulose

La structure en phase gaz des sucres en C<sub>4</sub> a été étudiée au niveau MP2. Nos calculs *ab initio* nous ont permis d'obtenir des informations sur les conformations les plus stables, le rôle des liaisons hydrogène *intramoléculaires*, aussi qu'une prédiction des spectres théoriques pour leur détection en phase gaz.

### a. Méthodologie de calcul

Nous nous sommes intéressés à l'étude de sucres C<sub>4</sub> de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, à savoir à l'érythrose et à la thréose qui possèdent une fonction aldéhyde (2,3,4-trihydroxybutanals) et l'érythrulose qui possède une fonction cétone (2,3,4-trihydroxybutanones).

Le but de cette étude est d'avoir une bonne estimation des structures les plus stables qui pourraient être détectées expérimentalement. A notre connaissance, il n'y a pas des données en phase gazeuse. La méthodologie suivie est la suivante :

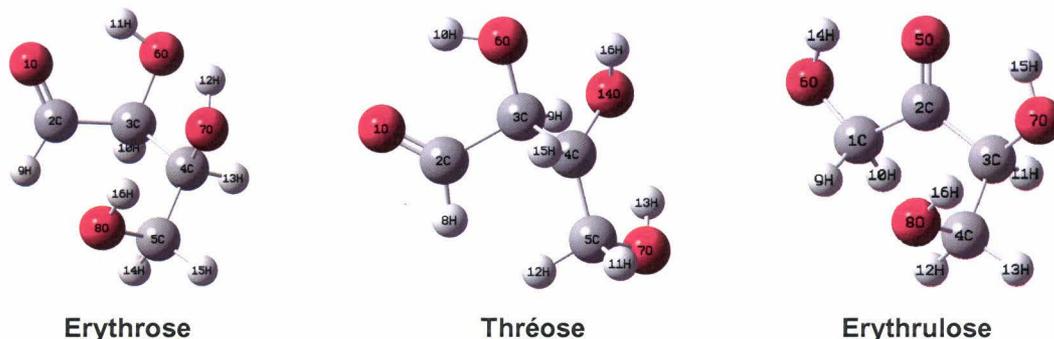
1. Un premier scan de la surface d'énergie potentielle en fonction d'un ou plusieurs angles dièdres bien sélectionnés, notamment autour des liaisons C-C et C-O, au niveau HF/3-21G\* permet l'identification de minima. Ces minima ont été optimisés, dans un premier temps, au même niveau de calcul.
2. La taille du problème est considérable et l'utilisation des méthodes Cluster couplés (type CCSD(T) par exemple) pour les structures, et W1 pour les énergies relatives, ainsi que des fonctions corrélées de Dunning implique un coût computationnel très élevé. Il faut rechercher un compromis et nous avons opté pour l'utilisation des méthodes DFT, pour l'optimisation de structures, et G3MP2B3, pour les énergies relatives.
3. Concernant l'optimisation de structures, nous avons utilisé la méthode B3LYP avec des fonctions gaussiennes diffuses et polarisées pour les atomes lourds et les hydrogènes de

type 6-311++G(d,p) et 6-311++G(2df,p). Cela nous semble être un bon compromis entre le coût computationnel et la qualité des résultats obtenus.

- Bien que la méthode B3LYP tienne compte de la corrélation électronique sous la forme d'une densité autour des noyaux, une méthode perturbative de deuxième ordre (MP2) a été utilisée avec les mêmes bases de type 6-311++G(d,p) et 6-311++G(2df,p) pour caractériser les conformères les plus stables. Cela nous servira à comparer les résultats DFT et MP2.
- Une méthode G3MP2B3 a été utilisée afin de calculer une énergie relativement précise.

### b. Structures les plus stables

La **figure 4.17** montre la structure de trois sucres en  $C_4$  que nous allons présenter dans cette section.



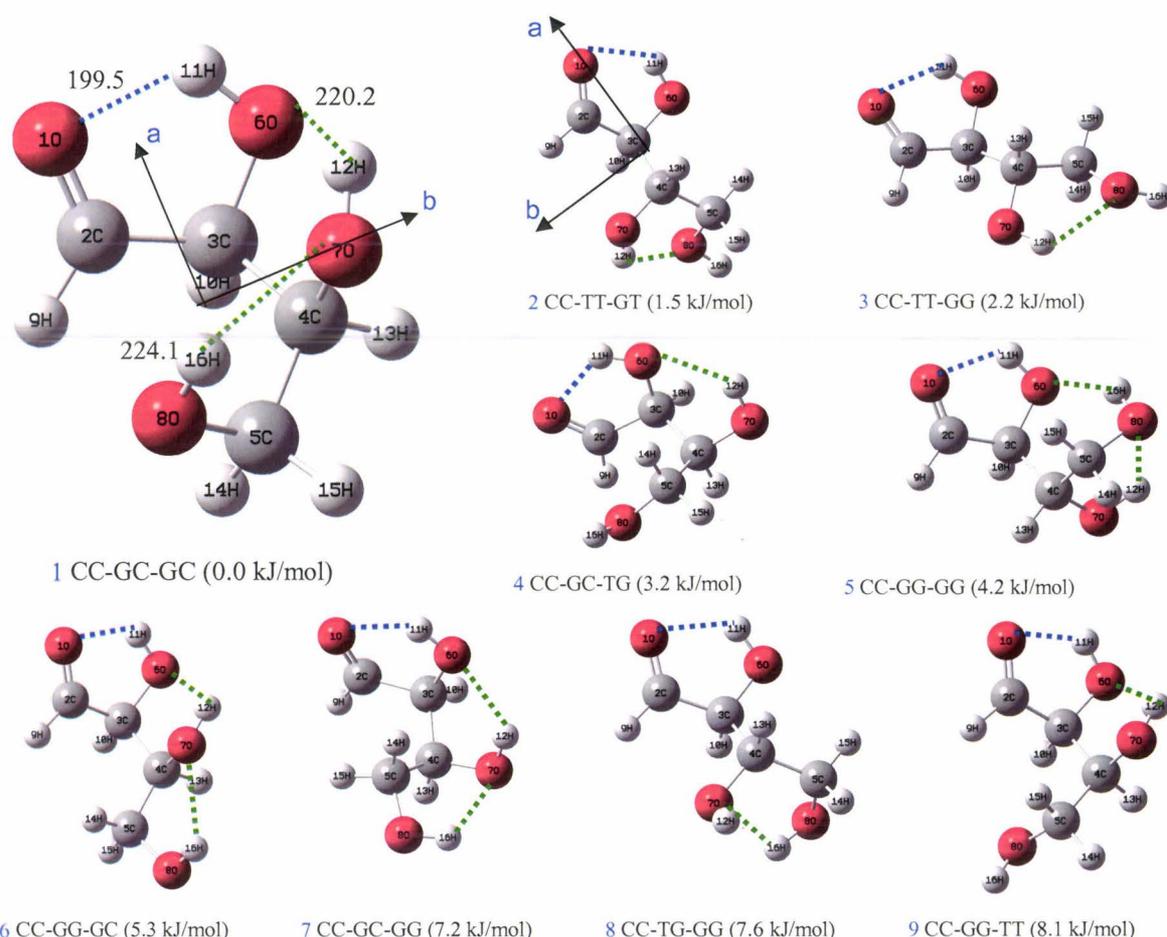
**Figure 4.17:** Structure des trois sucres de la famille  $C_4$  présentés dans ce travail.

L'érythrose, l'érythrulose et le thréose ( $C_4H_8O_4$ ) sont les sucres de la famille  $C_4$  que nous avons étudiés en suivant la méthodologie présentée ci-dessus. Pour l'érythrose, quatorze minima ont été optimisés au niveau HF/ 3-21G\* et B3LYP/ 6-311++G(d,p). Pour l'érythrulose et le thréose, quinze minima ont été optimisés au même niveau. Les deux conformères les plus stables, de chaque sucre étudié, ont été ensuite optimisés au niveau B3LYP et MP2 avec une base 6-311++G(2df,p). Les énergies relatives de conformation ont été optimisées au niveau G3MP2B3.

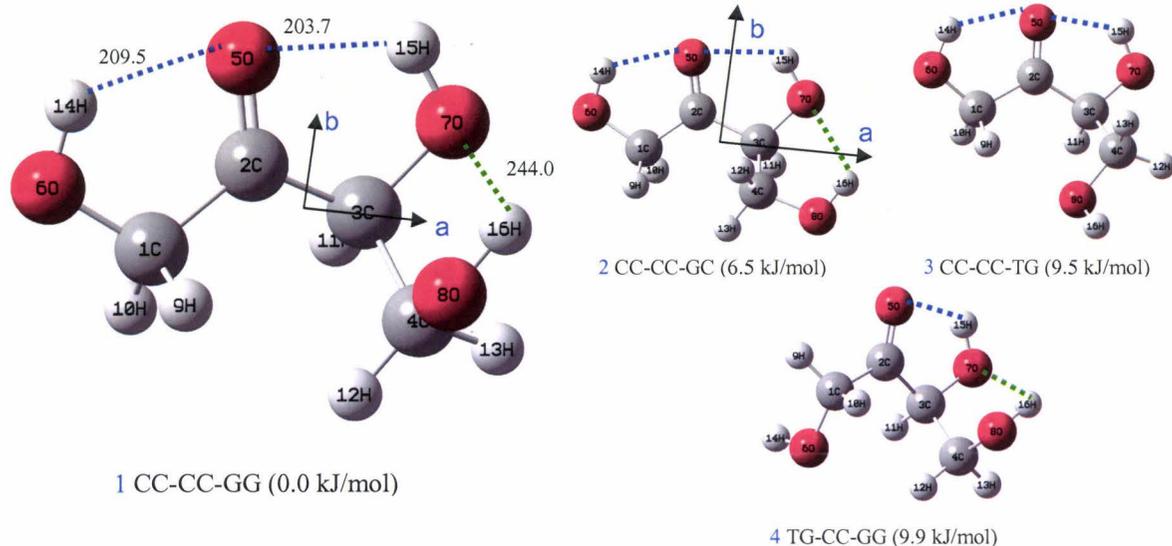
Les **figures 4.18, 4.19, 4.20** résument les structures les plus stables au dessus de 10 kJ/mol pour l'érythrose, erythrulose et thréose. Les résultats semblent consistants car les structures les plus stables sont celles stabilisées par le plus grand nombre de liaisons hydrogène *intramoléculaires*, comme pour les autres biomolécules étudiées dans le cadre de cette thèse. Dans les trois sucres nous pouvons différencier deux types des liaisons hydrogène :

- Liaisons hydrogène courtes (en bleu) : ce sont des liaisons hydrogène dont la longueur à l'équilibre vaut environ 200 pm. Il s'agit des liaisons hydrogène fortes. Nous trouvons que tous les conformères les plus stables présentent ce type de liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène ont lieu entre un atome d'oxygène d'un groupe carbonyle (très électro-négatif) et d'un atome d'hydrogène (avec une densité de charge positif élevée) d'un groupe hydroxyle de l'atome de carbone adjacent.

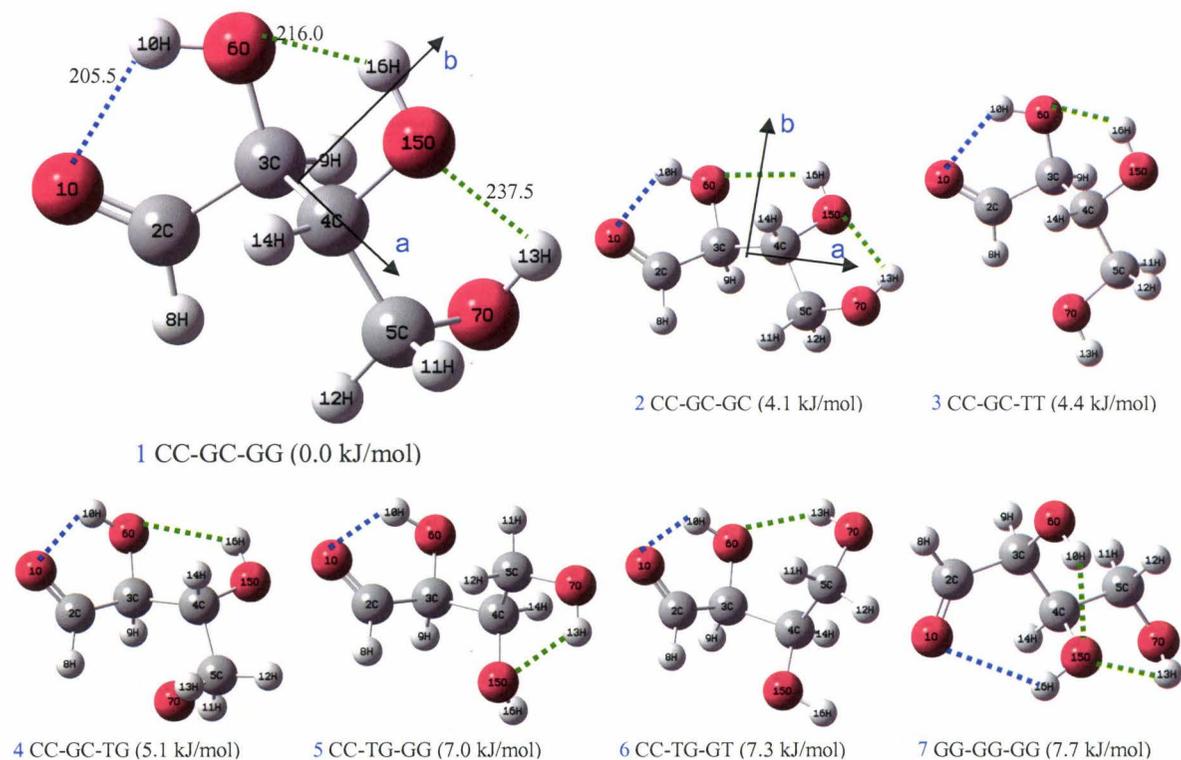
- Liaisons hydrogène longues (en vert) : ce sont des liaisons hydrogène dont la longueur à l'équilibre vaut environ 230 pm. Elles sont moins fortes que les liaisons hydrogène précédentes. En passant d'un conformère à un autre, ce sont les premières liaisons hydrogène à casser. Ces liaisons hydrogène ont lieu entre un atome d'oxygène d'un groupe hydroxyle et d'un atome d'hydrogène d'un groupe hydroxyle de l'atome de carbone adjacent.



**Figure 4.18:** Structure des neuf conformères les plus stables de l'érythrose. Les deux structures les plus stables ont été optimisées au niveau MP2/ 6-311++G(2df,p), les sept structures restantes ont été optimisées au niveau B3LYP/ 6-311++G(d,p). Les traits en pointillés indiquent la présence de liaisons hydrogène (en pm) qui contribuent à stabiliser la structure, la couleur bleue indique les liaisons hydrogène courtes et la couleur verte indique les liaisons hydrogène longues. Les énergies entre parenthèses sont issues du niveau G3MP2B3.



**Figure 4.19:** Structure des quatre conformères les plus stables de l'érythrose. Les deux structures les plus stables ont été optimisées au niveau MP2/ 6-311++G(2df,p), les deux structures restantes ont été optimisées au niveau B3LYP/ 6-311++G(d,p). Les traits en pointillés indiquent la présence de liaisons hydrogène (en pm) qui contribuent à stabiliser la structure, la couleur bleue indique les liaisons hydrogène courtes et la couleur verte indique les liaisons hydrogène longues. Les énergies entre parenthèses sont issues du niveau G3MP2B3.



**Figure 4.20:** Structure des neuf conformères les plus stables de la thréose. Les deux structures les plus stables ont été optimisées au niveau MP2/ 6-311++G(2df,p), les cinq structures restantes ont été optimisées au niveau B3LYP/ 6-311++G(d,p). Les traits en pointillés indiquent la présence de liaisons hydrogène (en pm), la couleur bleue indique les liaisons hydrogène courtes et la couleur verte indique les liaisons hydrogène longues. Les énergies entre parenthèses sont issues du niveau G3MP2B3.

Regardons ceci plus en détail. Les conformères les plus stables de l'érythrose et du thréose sont stabilisés par le plus grand nombre des liaisons hydrogène *intramoléculaires*, deux liaisons hydrogène courtes et une longue. Le cas de l'érythrose est très parlant, les deux liaisons hydrogène courtes qui stabilisent la molécule sont présentes dans les trois conformères les plus stables : CC-CC-GG (0 kJ/mol), CC-CC-GC (6.5 kJ/mol) et CC-CC-TG (9.5 kJ/mol). La seule différence entre ces conformations est la rotation du groupement hydroxyméthyle terminal dans ses trois positions possibles. Nous retrouvons une partie de la structure « plane » de la 1,3-DHA (très stable) plus un groupement hydroxyméthyle terminal. Dans le cas du thréose, les conformères les plus stables possèdent une liaison hydrogène courte et deux liaisons hydrogène longues (plus faibles). Dans les six conformères les plus stables, la liaison hydrogène courte est présente. Les trois conformères les plus stables diffèrent par la rotation du groupement hydroxyméthyle terminal dans ses trois positions possibles : CC-GC-GG (0 kJ/mol), CC-GC-GC (4.1 kJ/mol) et CC-GC-TT (4.4 kJ/mol). L'érythrose est très similaire au thréose. Il présente aussi une liaison hydrogène courte et deux liaisons hydrogène longues. Les conformères les plus stables sont stabilisés par trois liaisons hydrogène *intramoléculaires*. La liaison hydrogène forte est présente dans les neuf conformères plus stables. La conformation la plus stable, CC-GC-GC (0 kJ/mol) est stabilisée par une liaison hydrogène forte et deux liaisons hydrogène faibles. Par contre, les deux suivantes, CC-TT-GT (1.5 kJ/mol) et CC-TT-GG (2.2 kJ/mol), sont stabilisées par une liaison hydrogène forte et une liaison hydrogène faible. Probablement que ces deux structures sont classées en numéro 2 et 3 en raison de leur stabilité au niveau stérique car ce sont des structures à chaîne ouverte où les atomes sont éloignés. Pour les structures 5 CC-GG-GG (4.2 kJ/mol), 6 CC-GG-GC (5.3 kJ/mol) et 7 CC-GC-GG (7.2 kJ/mol), l'explication n'est pas simple. Ces trois structures étaient attendues parmi les conformations les plus stables (comme dans le cas de l'érythrose et du thréose). Toutefois les calculs théoriques ne sont pas infaillibles et vu les petits écarts en énergie, nous pouvons penser que plusieurs structures se trouvent dans l'erreur de calcul, environ 1 kcal/mol<sup>c</sup>. Malgré tout, ce sera l'expérience qui donnera une réponse définitive sur les structures les plus stables des sucres en  $C_4$ .

Nous avons réalisé une comparaison systématique de la longueur des liaisons hydrogène pour les deux conformères les plus stables des trois sucres en  $C_4$ , et ce aux niveaux B3LYP/6-311++G(d,p) et MP2, B3LYP avec une base 6-311++G(2df,p). Les résultats sont présentés dans le **tableau 4.8**. La tendance générale est une diminution des longueur de liaison hydrogène lorsque la corrélation électronique est mieux traitée (passage de B3LYP à MP2) et avec l'augmentation de l'espace actif par électron (passage de 6-311++G(d,p) à 6-311++G(2df,p)). La convergence est loin d'être achevée, mais vue la taille des systèmes étudiés les résultats sont très satisfaisants. En effet la convergence pour les liaisons hydrogène courtes est rapide et les différences entre les trois méthodes de l'ordre de 1-2 pm. Par contre, pour les liaisons hydrogène longues, plus flexibles, la convergence est plus lente et les différences sont de l'ordre de 5 pm. Notons le caractère stabilisant des liaisons hydrogène courtes qui vont « fixer » une partie de la molécule, par contre les liaisons hydrogène longues seront plus flexibles. L'exemple est très parlant dans le cas de l'érythrose (la seule cétone) où les deux liaisons hydrogène courtes vont

<sup>c</sup> 1 kcal/mol = 4.18 kJ/mol

fixer une partie de la molécule et où la flexibilité viendra du côté du groupe hydroxyméthyle terminal.

ERYTHROSE							
CC-GC-GC				CC-TT-GT			
Liaison/ pm	a	b	c	Liaison/ pm	a	b	c
1O-11H	203.0	202.6	199.5	1O-11H	206.2	205.6	202.6
6O-12H	226.3	226.4	220.2	8O-12H	223.9	218.2	214.3
7O-16H	234.2	233.9	224.1				

ERYTHRULOSE							
CC-CC-GG				CC-CC-GG			
Liaison/ pm	a	b	c	Liaison/ pm	a	b	c
5O-14H	211.6	210.0	209.5	5O-14H	209.2	208.4	207.2
5O-15H	205.5	204.5	203.7	5O-15H	205.1	205.0	202.9
7O-16H	249.9	249.4	244.0	7O-16H	231.6	232.2	226.0

THREOSE							
CC-CC-GG				CC-CC-GG			
Liaison/ pm	a	b	c	Liaison/ pm	a	b	c
5O-14H	211.6	210.0	209.5	5O-14H	211.6	210.0	209.5
5O-15H	205.5	204.5	203.7	5O-15H	205.5	204.5	203.7
7O-16H	249.9	249.4	244.0	7O-16H	249.9	249.4	244.0

<sup>a</sup> B3LYP / 6-311++G(d,p). <sup>b</sup> B3LYP / 6-311++G(2df,p). <sup>c</sup> MP2 / 6-311++G(2df,p).

**Tableau 4. 8:** Comparaison des distances des liaisons hydrogène intramoléculaires en pm stabilisant les deux conformères les plus stables pour chaque sucre en C<sub>4</sub> étudiée (érythrose, érythrulose et thréose) issues des structures a) B3LYP/6-311++G(d,p), b) B3LYP/6-311++G(2df,p) et c) MP2/6-311++G(2df,p).

Les *tableaux 4.9, 4.10* et *4.11* résument les paramètres spectroscopiques (constantes principales de rotation et moments dipolaires électriques permanents) pour les sucres en C<sub>4</sub> et dont les conformères sont situés au dessous de 10 kJ/mol. Pour les deux conformères les plus stables de chaque sucre les paramètres ont aussi été calculés aux niveaux MP2 et B3LYP avec une base 6-311++G(2df,p). La comparaison des constantes principales de rotation par ces trois méthodes donne une différence de moins de 1% pour la constante A et de moins de 3% pour B et C. La taille élevée du problème permet de dire que ce sont des résultats très satisfaisants et que même une méthode B3LYP/ 6-311++G(d,p) semble suffisante pour la prédiction des spectres dans la région 4-20 GHz. A partir des valeurs des constantes principales de rotation et des composantes des moments électriques dipolaires permanents nous pouvons prédire le spectre dans la gamme de notre spectromètre.

ERYTHROSE											
N°	1 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	7 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>	9 <sup>a</sup>
A/ MHz	2864.6	2891.5	3724.2	3743.8	4203.5	2589.6	3254.0	3801.6	3244.6	3646.5	2774.1
B/ MHz	1633.2	1695.3	1304.2	1340.8	1171.9	1826.7	1392.0	1183.5	1338.2	1312.7	1484.9
C/ MHz	1288.7	1339.3	1079.1	1106.7	973.2	1260.4	1263.2	1090.4	1098.8	1082.7	1250.4
μ <sub>a</sub> / D	-1.0	-1.1	-3.2	-3.6	2.8	0.4	-1.4	-0.3	1.1	-1.4	-2.9
μ <sub>b</sub> / D	-1.0	-1.1	-0.4	-0.2	-0.3	1.3	1.0	-0.5	0.7	3.0	-1.0
μ <sub>c</sub> / D	-1.7	-1.7	-0.2	-0.3	1.1	-0.3	-1.1	-0.9	1.1	1.6	0.1

<sup>a</sup> B3LYP / 6-311++G(d,p), <sup>b</sup> MP2 / 6-311++G(2df,p).

**Tableau 4. 9:** Constantes principales de rotations (A, B et C) et moment dipolaire électrique permanent (μ) calculés à partir des structures à l'équilibre a) B3LYP/ 6-311++G(d,p) et b) MP2/ 6-311++G(2df,p) pour les neuf conformères les plus stables de l'érythrose.

ERYTHRULOSE						
N°	1 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>
A/ MHz	3140.1	3162.3	3953.7	3975.2	2652.6	2486.4
B/ MHz	1391.1	1440.7	1150.9	1175.6	1564.3	1663.2
C/ MHz	1130.8	1170.3	940.6	957.4	1056.2	1310.0
μ <sub>a</sub> / D	-1.3	-1.5	0.1	0.1	-2.4	-2.1
μ <sub>b</sub> / D	-0.2	-0.4	-0.3	-0.5	-1.6	0.1
μ <sub>c</sub> / D	1.7	1.9	-0.0	0.0	-0.4	-1.6

<sup>a</sup> B3LYP / 6-311++G(d,p), <sup>b</sup> MP2 / 6-311++G(2df,p).

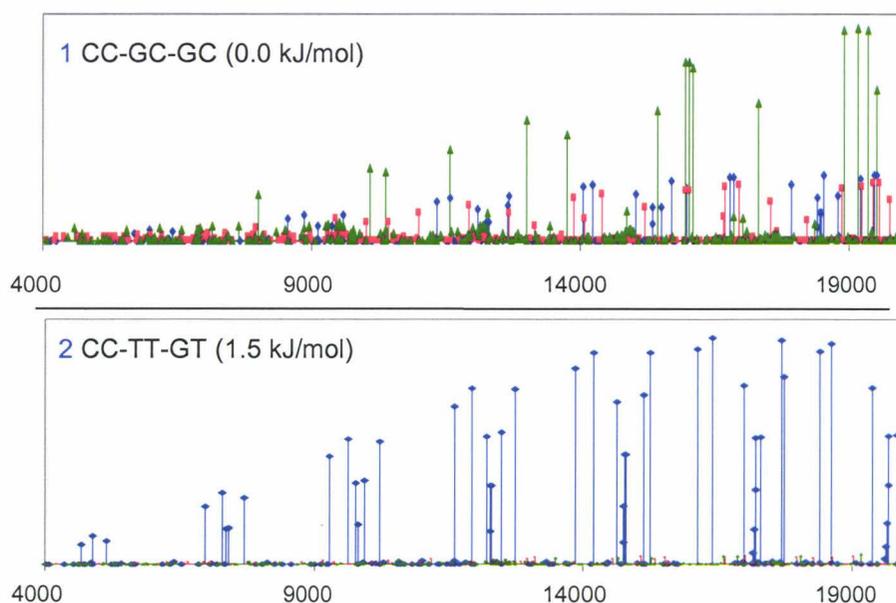
**Tableau 4. 10:** Constantes principales de rotations (A, B et C) et moment dipolaire électrique permanent (μ) calculés à partir des structures à l'équilibre a) B3LYP/ 6-311++G(d,p) et b) MP2/ 6-311++G(2df,p) pour les quatre conformères les plus stables de l'érythrose.

THREOSE									
N°	1 <sup>a</sup>	1 <sup>b</sup>	2 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	7 <sup>a</sup>
A/ MHz	3207.6	3196.6	3592.8	3593.2	2562.9	2505.0	3157.2	2537.1	3446.8
B/ MHz	1379.4	1429.0	1234.9	1268.3	1702.8	1718.8	1242.3	1668.5	1303.2
C/ MHz	1103.1	1132.4	976.0	999.8	1084.7	1083.9	1197.5	1262.1	1122.6
μ <sub>a</sub> / D	0.4	0.6	0.6	0.5	-2.4	-1.5	0.3	0.4	-1.4
μ <sub>b</sub> / D	-0.4	-0.4	-0.2	-0.3	-1.4	-0.7	3.2	2.6	0.5
μ <sub>c</sub> / D	0.9	0.7	1.1	1.3	0.9	-0.5	1.0	1.0	0.0

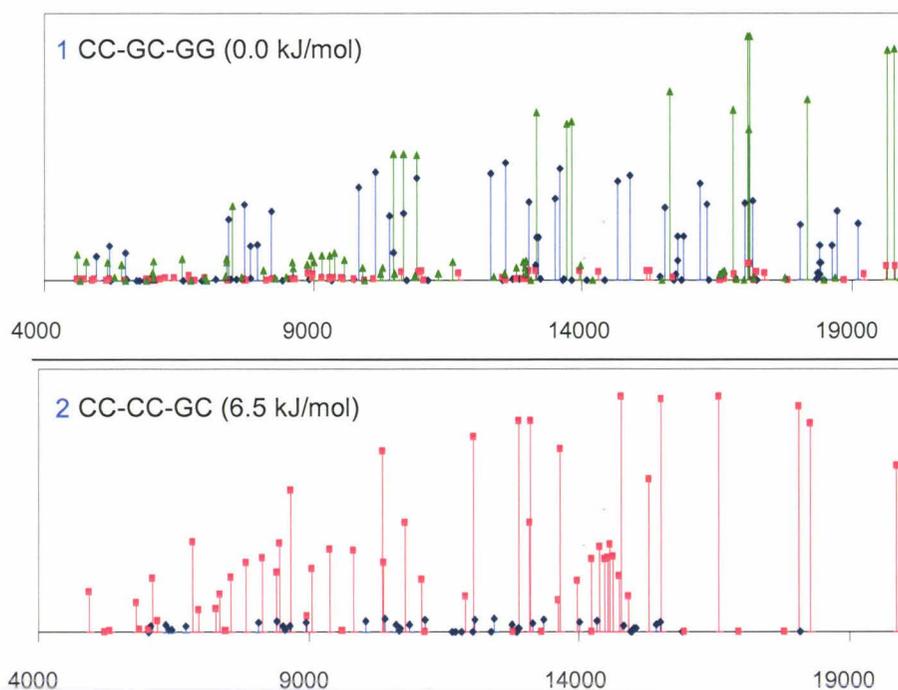
<sup>a</sup> B3LYP / 6-311++G(d,p), <sup>b</sup> MP2 / 6-311++G(2df,p).

**Tableau 4. 11:** Constantes principales de rotations (A, B et C) et moment dipolaire électrique permanent (μ) calculés à partir des structures à l'équilibre a) B3LYP/ 6-311++G(d,p) et b) MP2/ 6-311++G(2df,p) pour les quatre conformères les plus stables de la thréose.

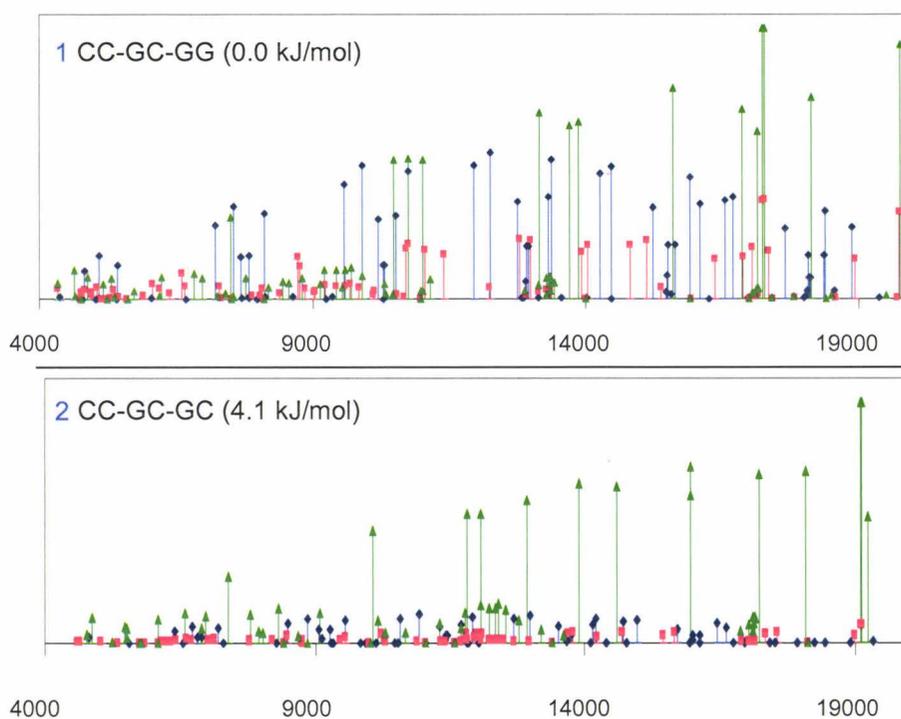
Les **figures 4.21, 4.22, 4.23** montrent les spectres prédits pour les deux conformères les plus stables des trois sucres en  $C_4$ , dans la gamme 4-20 GHz, avec  $T_{\text{rot}}=1$  K. Les résultats théoriques permettent de dire que la détection en phase gaz est possible dans la région microonde. Nous pensons qu'il serait très intéressant de commencer avec l'érythrose (cétone) car le paysage conformationnel est moins complexe que pour les deux aldéhydes (érythrose et thréose). Le spectre expérimental attendu serait moins compliqué car nous attendons la présence de 2 ou 3 conformations dans le jet. Le problème que nous avons avec la cétone est la faible valeur du moment électrique dipolaire et donc la faible intensité des transitions. Par contre l'analyse des spectres expérimentaux des deux aldéhydes en  $C_4$  pourrait être très complexe en raison de la présence de nombreuses conformères dans une faible gamme d'énergie. En contrepartie, la valeur du moment dipolaire électrique est élevée. Enfin, la vaporisation de ces sucres par chauffage est un véritable challenge car les problèmes de décomposition sont très présents, et une alternative intéressante pourrait être la mise en phase gazeuse par désorption laser.



**Figure 4.21:** Spectre calculé à partir de la structure MP2/ 6-311++G(2df,p) pour les deux conformères le plus stables de l'érythrose, CC-GC-GC (0.0 kJ/mol) et CC-TT-GT (1.5 kJ/mol). L'échelle horizontale est en MHz et l'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.  $T_{\text{rot}} = 1$  K et  $J_{\text{max}} = 20$ . Etiquetage des transitions : ● = type-a, ■ = type-b, ▲ = type-c.

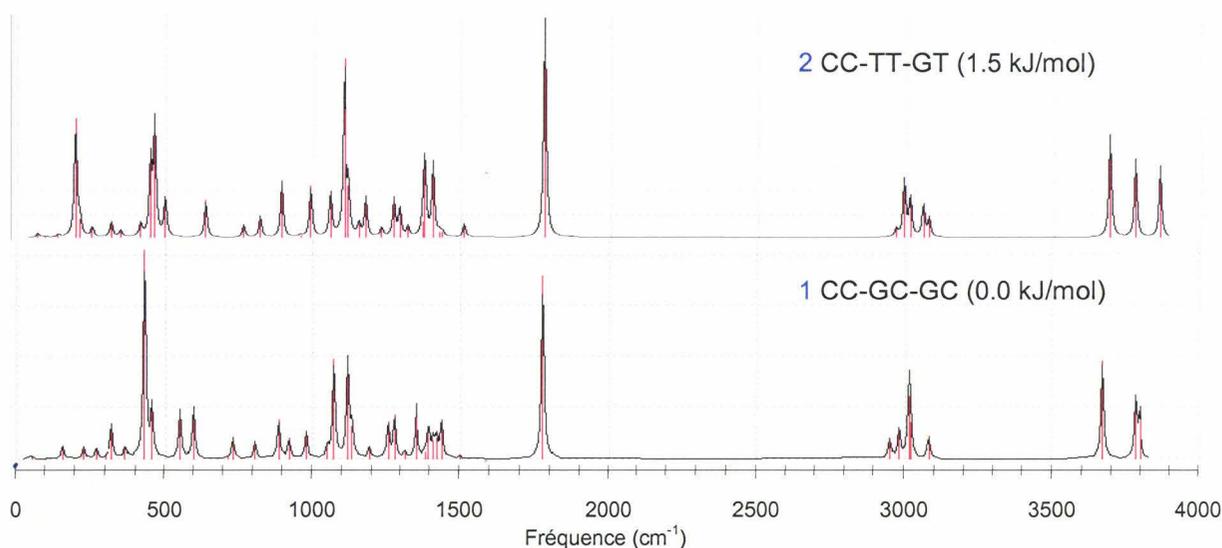


**Figure 4.22:** Spectre calculé à partir de la structure MP2/ 6-311++G(2df,p) pour les deux conformères le plus stables de l'érythrose, CC-CC-GG (0.0 kJ/mol) et CC-CC-GC (6.5 kJ/mol). L'échelle horizontale est en MHz et l'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.  $T_{rot} = 1$  K et  $J_{max} = 20$ . Etiquetage des transitions : ● = type-a, ■ = type-b, ▲ = type-c.

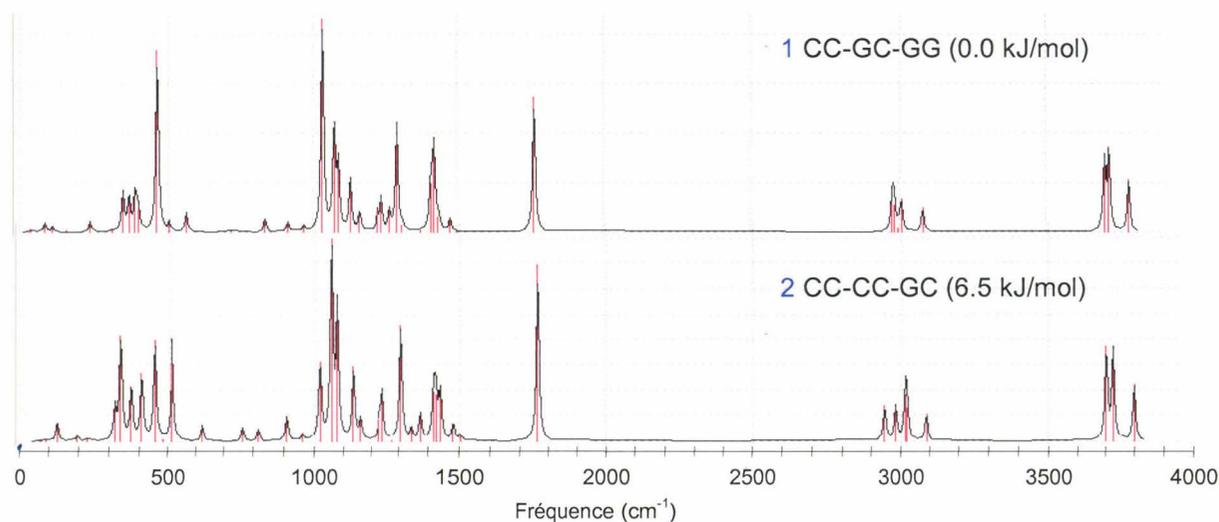


**Figure 4.23:** Spectre calculé à partir de la structure MP2/ 6-311++G(2df,p) pour les deux conformères le plus stables de la thréose, CC-GC-GG (0.0 kJ/mol) et CC-GC-GC (4.1 kJ/mol). L'échelle horizontale est en MHz et l'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.  $T_{rot} = 1$  K et  $J_{max} = 20$ . Etiquetage des transitions : ● = type-a, ■ = type-b, ▲ = type-c.

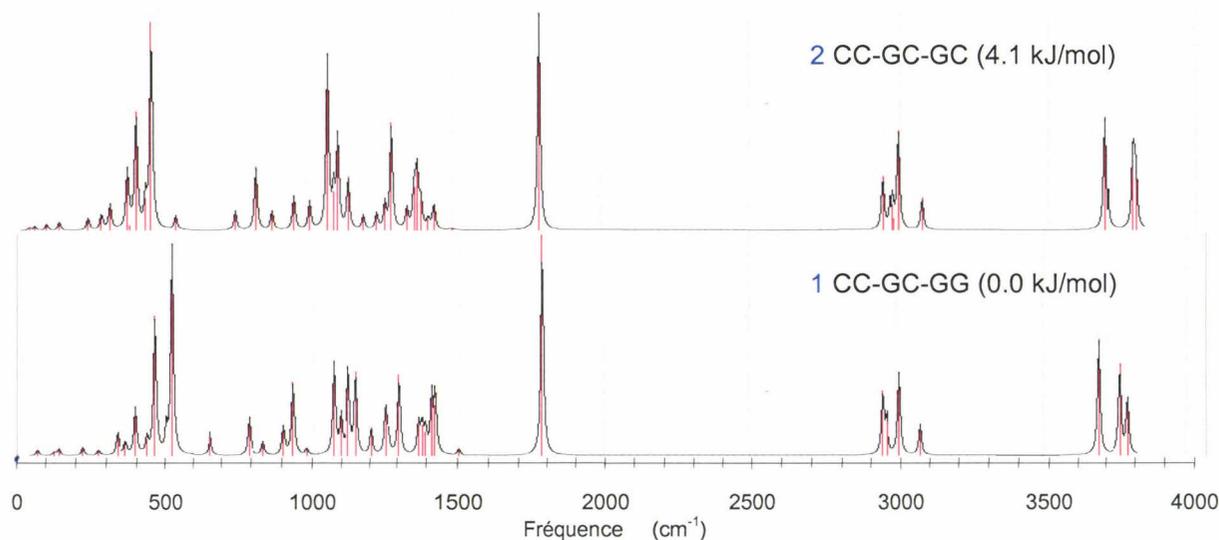
Enfin, nous proposons à plus long terme l'étude du spectre infrarouge des ces sucres pour apporter des réponses complémentaires sur le caractère des liaisons hydrogène. Nous avons calculé les spectres des fréquences harmoniques pour les deux conformères les plus stables de chaque sucre en  $C_4$  au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p). Les résultats sont présentés dans les **figures 4.24, 4.25 et 4.26**. Les résultats montrent, comme pour les autres systèmes étudiés dans la cadre de cette thèse, que la région autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-H),  $3500\text{ cm}^{-1}$  (élongations O-H) et autour de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (élongation C=O) sont très semblables pour tous les conformères d'un même sucre. En effet, les élongations sont très peu sensibles à la valeur des angles dièdres au sein de la molécule. Par contre, la région de l'infrarouge lointain ou région des mouvements de grande amplitude ( $<1000\text{ cm}^{-1}$ ) présente des différences très marquées entre les différents conformères.



**Figure 4.24:** Spectres infrarouges calculés pour les deux conformères les plus stables de l'érythrose au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p). Les régions en fréquences qui permettent de distinguer ces deux conformères se trouvent autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  (élongations O-H), autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-H), autour de  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-O et C=O) est, surtout, au dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$  (mouvements de grande amplitude). L'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.



**Figure 4.25:** Spectres infrarouges calculés pour les deux conformères les plus stables de l'érythrose au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p). Les régions en fréquences qui permettent de distinguer ces deux conformères se trouvent autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-H), autour de  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-O et C=O) est, surtout, au dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$  (mouvements de grande amplitude). L'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.



**Figure 4.26:** Spectres infrarouges calculés pour les deux conformères les plus stables de la thréose au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p). Les régions en fréquences qui permettent de distinguer ces deux conformères se trouvent autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  (élongations O-H), autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-H), autour de  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  (élongations C-O et C=O) est, surtout, au dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$  (mouvements de grande amplitude). L'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.

**6. Références bibliographiques du chapitre 4**

---

- <sup>1</sup> L. Stryer, « *Biochemistry* » 4th edition, 9th printing, W. H. Freeman and Company, New York (2000).
- <sup>2</sup> D.T. Halfen, A.J. Apponi, N. Woolf, R. Polt, L.M. Ziurys, *Ap. J.*, **639**, 237 (2006).
- <sup>3</sup> J.M. Hollis, P.R. Jewell, F.J. Lovas, A. Remijan, *Ap. J.*, **613**, L45-L48 (2004).
- <sup>4</sup> J.M. Hollis, S.N. Vogel, L.E. Snyder, P.R. Jewell, F.J. Lovas, *Ap.J.*, **554**, L81-L85 (2001).
- <sup>5</sup> J.M. Hollis, F.J. Lovas, P.R. Jewell, *Ap. J.*, **540**, L107-L110 (2000).
- <sup>6</sup> G. Cooper, N. Kimmich, W. Bellsle, J. Sarinanna, K. Brabham, L. Garrel, *Nature*, **414**, 879 (2001).
- <sup>7</sup> A.C. Legon, D. Millen, *J. Chem. Soc. Rev.*, **21**, 71 (1992).
- <sup>8</sup> K.M. Marstokk, H. J. Møllendal, *J. Mol. Struct.*, **5**, 205 (1970).
- <sup>9</sup> R.A.H. Butler, F.C. De Lucia, D.T. Petkie, H. Møllendal, A. Horn, E. Herbst, *Ap. J. Supp. Ser.*, **134**, 319 (2001).
- <sup>10</sup> S.L.W. Weaver, R.A.H. Butler, B.J. Drouin, D.T. Petkie, K.A. Dyl, F.C. De Lucia, G.A. Blake, *Ap. J. Supp. Ser.*, **158**, 188 (2005).
- <sup>11</sup> T. Ratajczyk, M. Pecul, J. Sadlej, T. Helgaker, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2758 (2004).
- <sup>12</sup> M.L. Senent, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6286 (2004).
- <sup>13</sup> I. Magneron, A. Mellouki, G. Le Bras, G.K. Moortgat, A. Horowitz, K. Wirtz, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4552 (2005).
- <sup>14</sup> A. Galano, J.R. Alvarez-Idaboy, M.E. Ruiz-Santoyo, A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 169 (2005).
- <sup>15</sup> C. Bacher, G.S. Tyndall, J.J. Orlando, *J. Atmos. Chem.*, **39**, 171 (2001).
- <sup>16</sup> V. Mohaček-Grošev, *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 453 (2005).
- <sup>17</sup> M.J. King-Morris, A.S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3501 (1987).
- <sup>18</sup> J.P. Simons, R.A. Jockusch, P. Çarçal, I. Hünig, R.T. Kroemer, N.A. MacLeod, L.C. Snoeck, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **24**, 489 (2005).
- <sup>19</sup> P. Çarçal, R.A. Jockusch, I. Hünig, L.C. Snoek, R.T. Kroemer, B.G. Davis, D.P. Gamblin, I. Compagnon, J. Oomens, J.P. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11414 (2005).
- <sup>20</sup> P. Çarçal, T. Patsias, I. Hünig, B. Liu, C. Kaposta, L.C. Snoek, D.P. Gamblin, B.G. Davis, J.P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 129 (2006).
- <sup>21</sup> R.A. Jockusch, R.T. Kroemer, F.O. Talbot, J.P. Simons, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10725 (2003).
- <sup>22</sup> F. J. Lovas, R. D. Suenram, D. F. Plusquellic, H. Møllendal, *J. Mol. Spectrosc.*, **222**, 263 (2003).
- <sup>23</sup> S. L. Widicus, R. Braakman, D. R. Kent IV, G. A. Blake, *J. Mol. Spectrosc.*, **224**, 101 (2004).
- <sup>24</sup> J.R. Aviles Moreno, D. Petitprez, T.R. Huet, *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 411 (2006).
- <sup>25</sup> J.-R. Aviles Moreno, T. Deleporte, T. R. Huet, C. Puzzarini and D. Petitprez, *En preparation*.
- <sup>26</sup> M. Jetzki, D. Luckhaus, R. Signorell, *Can. J. Chem.*, **82**, 915 (2004).
- <sup>27</sup> R.J. Lavrich, M.J. Tubergen, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2938 (2000).
- <sup>28</sup> M.J. Tubergen, R.L. Kuczowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9263 (1993).
- <sup>29</sup> R.J. Lavrich, C.R. Torok, M.J. Tubergen, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8317 (2001).
- <sup>30</sup> S. Melandri, D. Consalvo, W. Caminati, P.G. Favero, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3874- (1999).
- <sup>31</sup> D. Priem, T.K. Ha, A. Bauder, *J. Chem. Phys.*, **113**, 169 (2000).

- <sup>32</sup> R.D. Brown, P.D. Godfrey, B. Kleibömer, *J. Mol. Spectrosc.*, **124**, 34 (1987).
- <sup>33</sup> F.J. Lovas, R.D. Suenram, G.T. Fraser, C.W. Gillies, J. Zozom, *J. Chem. Phys.*, **88**, 722 (1987).
- <sup>34</sup> P. Thaddeus, I. C. Krisher, J. H. N. Loubser, *J. Chem. Phys.*, **40**, 257 (1964).
- <sup>35</sup> I. C. Bowater, J. M. Brown, A. Carrington, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **333**, 265 (1973). Rev. Ed, Princeton University Press (1968).
- <sup>36</sup> N. R. Walker, S. G. Francis, J. J. Rowlands, A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.*, **423**, 327 (2006).
- <sup>37</sup> M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.*, **211**, 228 (2002).
- <sup>38</sup> A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, *J. Chem. Phys.*, **85**(6), 3180 (1986).
- <sup>39</sup> P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press (1998).

## **PARTIE 2 :**

**Flexibilité conformationnelle  
dans les amines, les sucres, et  
leurs complexes hydratés**

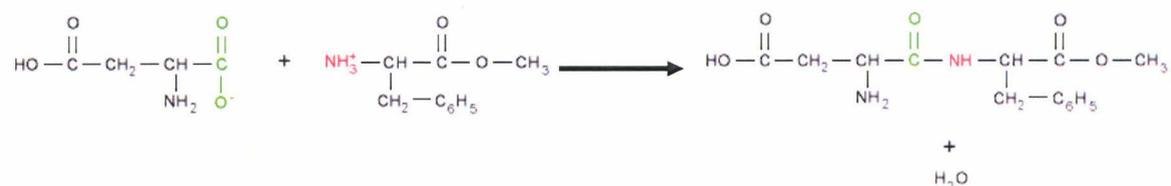
## **CHAPITRE 5 :**

**Etude d'amines et de leurs  
complexes hydratés**

## 1. Introduction et motivations générales

Le deuxième type de molécules qui a été étudié dans le cadre de cette thèse sont les amines<sup>1</sup>. Les amines primaires et secondaires sont de très bons modèles pour étudier la flexibilité conformationnelle autour de la liaison peptidique (R-NHCO-R') et les mouvements de grande amplitude associés. L'orientation du groupement amine est essentielle pour l'activité de ces amines. Il est important de comprendre, au niveau fondamental, la structure de tels composés. La stratégie est de caractériser les liaisons *intra*- et *intermoléculaires*, notamment le rôle des liaisons hydrogène qui semblent être la clé de ce problème.

Une liaison peptidique est une liaison covalente entre un atome de carbone et un atome d'azote de deux acides aminés. Cette liaison est issue de la réaction de déshydratation (**figure 5.1**) entre la fonction COOH (carboxyle) du premier acide aminé et la fonction NH<sub>2</sub> (amine) du deuxième. La liaison peptidique est fondamentale dans la formation des peptides, des polypeptides et des protéines. Dans une chaîne peptidique, une extrémité est porteuse d'un groupe amine libre (extrémité N), et l'autre d'un groupe carboxyl (extrémité C). La liaison peptidique est plane et stabilisée par résonance. Elle ne peut subir de rotation libre, ce qui est très important dans la conformation tridimensionnelle des chaînes polypeptidiques.



**Figure 5. 1:** Exemple de formation d'une liaison peptidique dans le cas du di-peptide Aspartame formé par la condensation de deux acides aminés.

La phase gazeuse permet d'obtenir des informations très précises sur ce type de systèmes, notamment sur les structures des conformères et le rôle des liaisons hydrogène *intra*- et *intermoléculaires*. Caractériser la liaison peptidique en phase gaz semble être une bonne stratégie. A titre d'exemple, le groupe de M. Mons<sup>2</sup> travaille sur une technique de double résonance UV/IR en jet supersonique sur la caractérisation de chaînes peptidiques avec un nombre d'acides aminés réduit<sup>3,4</sup>. Concernant la spectroscopie microonde, le groupe de J. L. Alonso<sup>5</sup> s'intéresse, entre autres, aux acides aminés, neurotransmetteurs et à leurs complexes hydratés. Nous pouvons citer leurs travaux récents sur le bêta alanine<sup>6</sup> et l'hydroxyproline<sup>7</sup>.

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sur l'étude en phase gazeuse des amines et de leurs complexes hydratés. Le chapitre débutera avec l'étude de l'amine secondaire N-phénylformamide ou formanilide. Nous avons caractérisé les deux conformères présents en phase gaz. Le plus stable possède une structure plane (Z) et le moins stable possède une structure non-plane (E). Concernant le conformère E, nous avons aussi caractérisé un mouvement de grande amplitude dû à la torsion du groupe amine par rapport à l'anneau du phényl. Nous avons caractérisé ce mouvement expérimentalement et théoriquement. De plus, l'énergie relative des conformations a été estimée expérimentalement et confirmée par des calculs de chimie quantique.

Le deuxième système qui a été étudié est une amine primaire, le benzamide. La démarche suivie, expérimentale et théorique, ressemble à celle adoptée pour le formanilide. Une seule structure, non-plane et similaire au conformère E du formanilide, a été caractérisée en phase gaz. L'analyse de paramètres moléculaires met aussi en évidence un mouvement de grande amplitude, plus complexe que pour le conformère E du formanilide. Une étude plus poussée de la surface d'énergie potentielle à deux dimensions, une coordonnée de torsion du groupe amine par rapport au phényl et une autre d'inversion du groupe amino, confirme l'existence de barrières énergétiques très petites.

Le dernier système qui sera présenté dans ce chapitre est le complexe urée-eau. C'est le premier complexe hydraté qui a été étudié dans le cadre de cette thèse. Le but était de mettre en évidence le complexe monohydraté en phase gaz. A cette époque notre expérience sur la production en phase gazeuse des complexes était très limitée et nous avons obtenu des signaux intenses associés au complexe hydraté d'un produit de décomposition de l'urée, l'ammoniac. Les expériences doivent être refaites. Du point de vue théorique, le complexe urée-eau était aussi le premier système hydraté que nous avons traité. Cette partie du travail a été finalisée. Nous allons présenter les résultats sur la structure, le calcul de paramètres spectroscopiques et les mouvements de grande amplitude au sein du complexe.

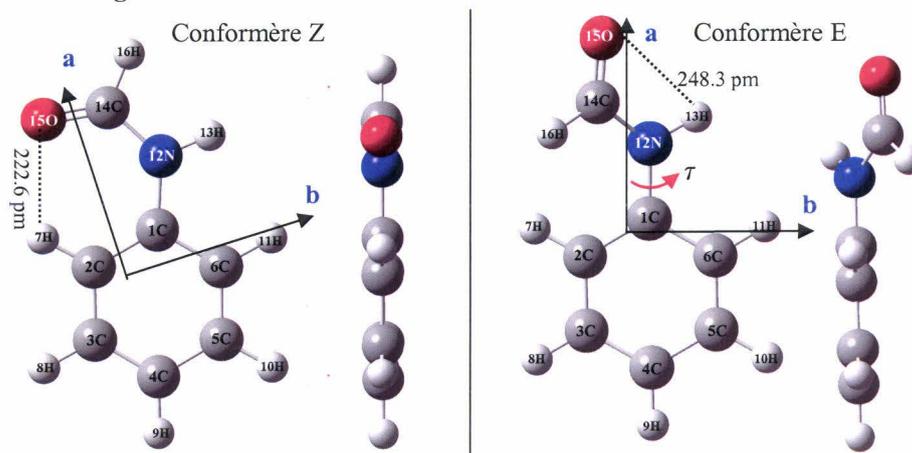
## 2. Etude d'une amine secondaire : le N-phénylformamide

Le travail présenté dans cette section fait objet de deux publications que le lecteur pourra trouver en *annexe 5* et *annexe 6*. La flexibilité conformationnelle et l'énergie relative des conformères Z et E de la N-phénylformamide a été étudiée grâce aux calculs *ab initio* et à une expérience à la précision microonde. Le spectre rotationnel a été mesuré pour les deux conformères dans la région 4-20 GHz. Nous avons déterminé un jeu précis de constantes spectroscopiques pour les deux structures. Concernant le conformère E, nous avons observé un mouvement de grande amplitude qui a été caractérisé expérimentalement et théoriquement. En suivant une méthodologie systématique au niveau théorique, nous avons prouvé que la méthode MP2/aug-cc-pVTZ pourrait être utilisée pour l'étude d'autres systèmes similaires. Nous avons résolu la controverse, théorique et expérimentale, sur l'énergie relative et la concentration relative des deux conformères de cette molécule.

### a. Introduction et études précédentes

Les amines secondaires sont de très bons modèles pour étudier la flexibilité conformationnelle du groupe peptidique (groupement amine) et les mouvements de grande amplitude associés à ce groupement moléculaire. La rigidité du groupement peptidique (R-NHC=O-R') est responsable, par exemple, de la structure des protéines. Le N-phénylformamide (ou formanilide, FA,  $C_7H_7^{14}NO$  où  $R = C_6H_5$  et  $R' = H$ ) est un bon candidat pour cette étude. Le but est de savoir si ce groupement est plan et avec quelle facilité la liaison R-N peut tourner. L'analyse de la structure vibrationnelle de la transition électronique  $S_1 \leftarrow S_0$  en phase gazeuse dans un jet supersonique<sup>8,9</sup> révèle l'existence de deux conformères notées Z (trans ou plan) et E (cis ou

non-plan). En raison de la présence de deux minima équivalents le long de la coordonnée de torsion  $\tau$  (**figure 5.2**), chaque niveau de torsion du conformère E est dédoublé par effet tunnel<sup>9</sup>. L'étude spectroscopique des deux conformères dans la région microonde s'est faite, indépendamment, dans deux groupes, dont le nôtre. Le spectre du conformère Z a été étudié dans la région millimétrique<sup>10</sup> et microonde<sup>11,12</sup>. Le spectre rotationnel du conformère E a été observé<sup>11,13</sup> dans la région microonde.



**Figure 5. 2:** Structure à l'équilibre des conformères Z (cis) et E (trans). Les axes d'inertie a, b et c sont aussi indiqués.

Notre contribution au niveau des calculs *ab initio* a permis d'étudier l'énergie relative des conformères E et Z et de lever la controverse existant dans la littérature, tant au niveau expérimental que théorique. En effet, concernant le conformère E (cis) nous avons proposé, pour la première fois, une approche *ab initio* en accord avec les résultats microondes. Nous avons obtenu un jeu de paramètres spectroscopiques précis tenant compte du mouvement de grande amplitude du groupement amine, en plus nous avons déterminé une nouvelle valeur de l'énergie relative des deux conformères en très bon accord avec les calculs théoriques. Concernant le conformère Z (trans), nous avons mesuré les transitions dans la région microondes 4-20 GHz et nous avons obtenu un jeu des paramètres raffiné tenant compte des transitions millimétriques précédemment observées.

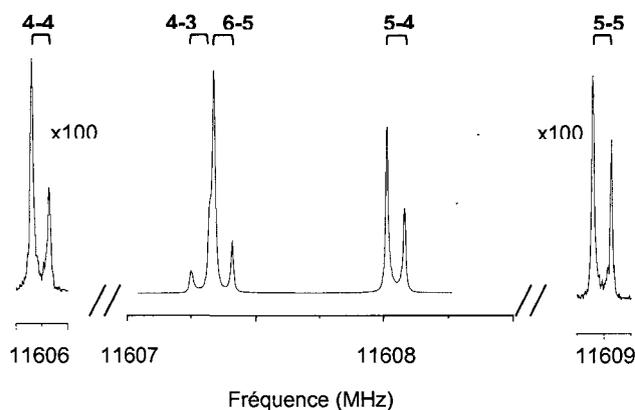
## b. Résultats expérimentaux

### 1) Conditions expérimentales

Le spectre rotationnel du N-phénylformamide (Aldrich, pureté 99%) a été mesuré dans la région 6-20 GHz avec le spectromètre à impulsions microondes à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique. La température de l'injecteur chauffé était de 385 K avec une pression de néon de 3 bars. Le mélange a été, ensuite, introduit dans une cavité Pérot-Fabry avec une fréquence d'injection de 1.5 Hz. La valeur de  $T_{\text{rot}}$  estimée à l'intérieur du jet supersonique est d'environ 0.5-1 K. Les molécules ont été polarisées avec une impulsion microonde de 2 $\mu$ s et les transitions rotationnelles ont été mesurées en effectuant la moyenne des deux composantes Doppler détectées. Chaque transition a été enregistrée avec 4096 points dans le domaine

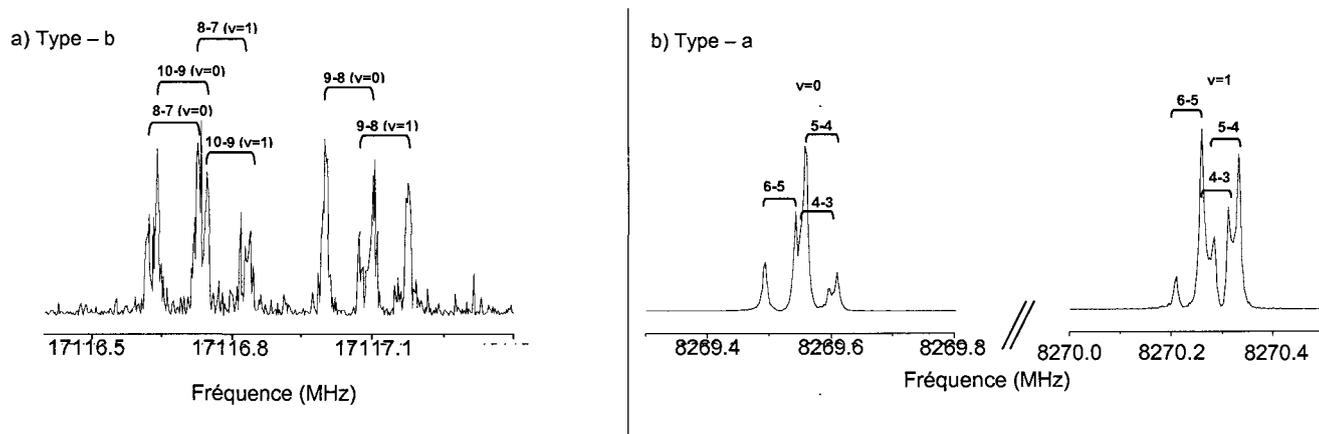
temporel et une résolution de 2.4 kHz après la transformée de Fourier. Expérimentalement nous avons observé les deux conformères en phase gazeuse.

Concernant le conformère le plus stable Z (trans), la **figure 5.3** illustre un exemple de transition enregistrée. Deux types de transitions ont été observés avec des puissances microondes similaires de l'ordre de 100  $\mu\text{W}$  (-10 dBm). Il s'agit de transitions de type-a et de type-b avec des composantes du moment électrique dipolaire  $\mu_a$  et  $\mu_b$  du même ordre de grandeur. Nous n'avons pas observé de transitions de type-c. La structure hyperfine observée est associée à l'interaction quadripolaire de l'atome d'azote.



**Figure 5. 3:** Spectre à haute résolution de la transition  $J_{KaKc}=5_{15} \leftarrow 4_{04}$  montrant les composantes hyperfines  $\Delta F=4 \leftarrow 4$ ,  $4 \leftarrow 3$ ,  $6 \leftarrow 5$ ,  $5 \leftarrow 4$ ,  $5 \leftarrow 5$  du conformère Z du N-phénylformamide. L'axe vertical est en unités arbitraires d'intensité. Les composantes  $\Delta F=0$  ont été multipliées par un facteur 100 en intensité.

Concernant le conformère E (cis), la **figure 5.4** illustre un exemple de transitions enregistrées. Deux types de transitions ont été observés avec des puissances microondes différentes. Les transitions de type-a ont été détectées avec une puissance de 100  $\mu\text{W}$  (-10 dBm) et les transitions de type-b avec une puissance de 15.9 mW (12 dBm). Ceci indique que les composantes du moment électrique dipolaire satisfont la relation  $\mu_a \gg \mu_b$ . Nous n'avons pas observé de transitions de type-c. Chaque transition est dédoublée ; ce dédoublement est associé aux niveaux de torsion  $v = 0, 1$ .



**Figure 5. 4:** Spectre à haute résolution du conformère E du N-phénylformamide a) de la très faible transition de type-b  $J_{KaKc}=9_{19}-8_{08}$  très bien résolue en la structure hyperfine  $\Delta F=10-9$ ,  $9-8$ ,  $8-7$ , b) et de la transition de type-a  $J_{KaKc}=5_{15}-4_{14}$  avec la structure hyperfine  $\Delta F=6-5$ ,  $4-3$ ,  $5-4$ .

## 2) Conformère Z : une structure plane

Pour commencer notre identification, nous avons utilisé les constantes principales de rotation et les éléments du tenseur quadripolaire de l'atome de  $^{14}\text{N}$  de la référence<sup>10</sup> (domaine millimétrique) pour faire une prédiction du spectre rotationnel dans la région 4-20 GHz. Nous avons cherché et identifié les transitions de type-b avec la structure hyperfine dû au spin nucléaire de l'atome d'azote ( $I=1$ ) bien résolue. Les transitions de type-a ont été observées pour la première fois. Nous avons identifié un total de 338 transitions, 169 de type-a et 169 de type-b pour des valeurs de  $J = 0 - 9$  et  $K_a = 0 - 5$ . Le conformère Z (trans, plan) est une toupie asymétrique presque prolata ( $\kappa = -0.86$ ). Les fréquences ont été ajustées en utilisant un hamiltonien semirigide standard  $\hat{H}_{\text{SR}}$  avec une réduction-A en représentation  $I'$ , en utilisant le programme développé par H.M. Pickett, SPFIT. Les trois éléments diagonaux du tenseurs quadripolaire,  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  et  $\chi_{cc}$  de  $^{14}\text{N}$ , ont été déterminés. Un premier jeu de paramètres a été ajusté avec les transitions microondes 4-20 GHz, ensuite nous avons effectué un ajustement global en tenant compte des transitions millimétriques de la référence<sup>10</sup>. Le **tableau 5.1** ressemble les résultats. Avec les transitions microondes, nous avons amélioré nettement les constantes principales de rotation A, B et C et le tenseur quadripolaire. La déviation standard est de 2.2 kHz avec les transitions microondes et 22 kHz en ajustant les transitions millimétriques dont la précision de mesure est de 20 à 50 kHz.

Constantes	Ce travail			Ref. 10
	Transitions microondes	Transitions microondes + millimétriques	MP2/aug-cc-pVTZ	
A/MHz	4214.45762 (62)	4214.4567 (14)	4230.7	4214.466 (5)
B/MHz	1123.69036 (44)	1123.6904 (4)	1127.6	1123.696 (3)
C/MHz	888.08842 (42)	888.0883 (4)	890.3	888.095 (4)
$\Delta_J$ /kHz	0.0476 (30)	0.0478 (26)	-	0.056 (3)
$\Delta_{JK}$ /kHz	-0.067 <sup>a</sup>	-0.081 (21)	-	-0.067 (11)
$\Delta_K$ /kHz	0.65 <sup>a</sup>	0.59 (11)	-	0.65 (4)
$\delta_J$ /kHz	0.011 <sup>a</sup>	0.01146 (98)	-	0.011 (1)
$\delta_K$ /kHz	0.14 <sup>a</sup>	0.151 (77)	-	0.14 (3)
$\chi_{aa}$ /MHz	1.926 (15)	1.926 (14)	-	1.73 <sup>b</sup>
$\chi_{bb}$ /MHz	1.746 (16)	1.745 (17)	-	-
$\chi_{cc}$ /MHz	-3.672 <sup>c</sup>	-3.671 <sup>c</sup>	-	-
$\chi_{bb} - \chi_{cc}$ /MHz	5.418	5.416	-	5.45 (6)
$\sigma^d$ /kHz	2.2	22	-	50
N° raies	338	571	-	233
$\Delta / \text{amu } \text{Å}^2$	-0.60	-0.60	0.005	-0.60

<sup>a</sup> Valeurs fixées à celles de la référence 3. <sup>b</sup> Valeur fixée, référence 12 citée dans la référence 3. <sup>c</sup>  $\chi_{cc} = -(\chi_{aa} + \chi_{bb})$ . <sup>d</sup> Déviation standard de l'ajustement.

**Tableau 5.1:** Paramètres spectroscopiques du conformère Z (trans) de la N-phénylformamide.

Le calcul du défaut d'inertie  $\Delta$  confirme l'identification d'une structure plane.

### 3) Conformère E : une structure non plane

Le conformère E (cis) est une toupie asymétrique presque prolatae ( $\kappa = -0.94$ ) caractérisé par des nombres quantiques  $J_{KaKc}$ . Nous avons observé 338 transitions de type-a et 20 de type-b pour des nombres quantiques  $J = 2 - 11$ ,  $Ka = 0 - 3$  et  $J = 4 - 9$ ,  $Ka = 0 - 1$  respectivement. La sensibilité de notre spectromètre est excellente car nous avons détecté pour la première fois de très faibles transitions de type-b (**figure 5.4**). Nous avons observé un dédoublement de toutes les transitions  $J_{KaKc}$  d'environ 1 MHz pour les raies de type-a et 100 kHz pour celles de type-b. Les deux séries des transitions sont associées à deux états vibrationnels  $v = 0$  (état fondamental) et  $v = 1$  (premier état excité) et ont été ajustées grâce au programme SPFIT développé par H. Pickett. Le **tableau 5.2** résume les paramètres spectroscopiques pour les transitions associées aux deux sous-niveaux. Les paramètres reproduisent les transitions expérimentales avec la précision expérimentale. Les constantes rotationnelles des deux états sont proches, les deux sous-niveaux  $v=0$  et  $v=1$  sont donc proches en énergie. Ce sont les deux composantes associées à un effet tunnel entre deux positions équivalentes du même conformère. La barrière énergétique est relativement basse (expérimentalement vaut de l'ordre de 1.82 kJ/mol, Ref.<sup>10</sup>) pour que le passage par effet tunnel entre ces deux configurations soit observable expérimentalement. Nous avons observé des perturbations dues à l'interaction entre ces deux sous-niveaux dans la région microonde, et la différence énergétique  $\Delta E$  a pu être déterminée expérimentalement. Pour cela la structure énergétique est décrite par un hamiltonien standard composé d'un hamiltonien semirigide  $\hat{H}_{SR}$  (réduction-A, représentation  $\Gamma$ ), d'un hamiltonien d'interaction quadripolaire  $\hat{H}_Q^{(N)}$  pour chaque sous-niveau, et d'un hamiltonien d'interaction  $\hat{H}_{01}^{int}$  entre les deux états  $v=0$  et  $v=1$  séparés d'une énergie  $\Delta E$ . Ce dernier peut être exprimé sous la forme :

$$\hat{H}_{01}^{int} = F_a \mathbf{P}_a + eT^2(\mathbf{Q}) T^2(\mathbf{VE}) \quad (5.1)$$

Le premier terme décrit la rotation interne du groupement fonctionnel (COHNH) autour de l'axe principal d'inertie a.  $F_a$  est la constante de Coriolis repérée dans le repère principal d'inertie instantané et  $\mathbf{P}_a$  est le moment angulaire dans le même repère<sup>14</sup>. Le deuxième terme décrit l'hamiltonien quadripolaire nucléaire. Dans notre cas la contribution non-diagonale ajustée est  $\chi_{bc-01}$ . Les éléments non-diagonaux du tenseur procèdent de la partie imaginaire  $T_{\pm 2}^2(\mathbf{VE})$ . Le lecteur peut trouver plus d'informations sur la forme des éléments de matrice dans les références<sup>15,16</sup>.

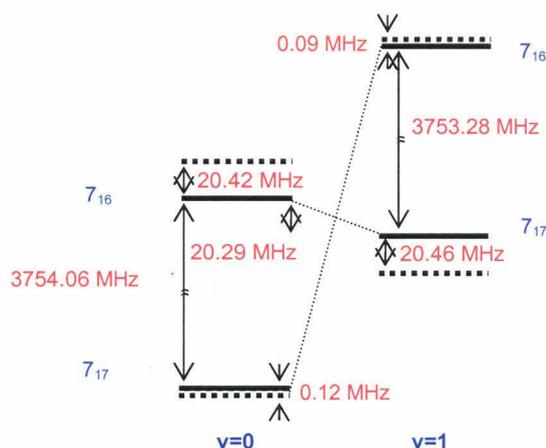
Le calcul du défaut d'inertie  $\Delta$  confirme l'identification d'une structure non-plane.

Constantes	Ce travail		MP2/aug-cc-pVTZ	Ref. 11	
	v = 0	v = 1		v = 0	v = 1
A / MHz	5061.7344(71)	5060.6291(72)	5073.9	5061.76(5)	5060.68(5)
B / MHz	929.17981(21)	929.21870(21)	931.8	929.1786 (2)	929.2175(2)
C / MHz	794.69597(19)	794.76313(19)	797.8	794.6967(2)	794.7638(2)
$\Delta_J$ / kHz	0.03068(34)		-	0.029(1)	
$\Delta_{JK}$ / kHz	0.0725(44)		-	-	
$\Delta_K$ / kHz	11.4 (73)		-	-	
$\delta_J$ / Hz	1.78 (23)		-	-	
$\delta_K$ / kHz	0.304(88)		-	-	
$\chi_{aa}$ / MHz	2.1690(29)	2.1654(35)	-	2.17(2) <sup>a</sup>	2.17(8) <sup>a</sup>
$\chi_{bb}$ / MHz	0.6140(59)	0.6202(98)	-	0.59(3) <sup>a</sup>	0.56(3) <sup>a</sup>
$\Delta E$ / MHz	3732.027(43)		-	3731.98(9)	
$F_a$ / MHz	28.351(14)		-	28.54(3)	
$\chi_{bc-01}$ / MHz	2.2122(68)		-	2.23(4)	
$\sigma$ /kHz	2.81		-	- <sup>b</sup>	
Data	359		-	110	
$\Delta$ / u. $\text{\AA}^2$ <sup>c</sup>	-7.801	-7.854	-8.51	-7.802	-

<sup>a</sup> Dédduit à partir des valeurs de  $1.5\chi_{aa}$  et  $0.25(\chi_{bb} - \chi_{cc})$  de la référence 11. <sup>b</sup>  $\sigma/\sigma_{\text{exp}} = 0.26$ . <sup>c</sup>  $\Delta = (I_{cc} - I_{bb} - I_{aa})$  est le défaut d'inertie.

**Tableau 5.2:** Paramètres moléculaires expérimentaux (Réduction-A et représentation I<sup>r</sup>) pour le conformère E du N-phénylformamide dans les sous-niveaux v=0 et v=1. Les valeurs des constantes de rotation déduites de la structure d'équilibre calculée *ab initio* sont également indiquées.

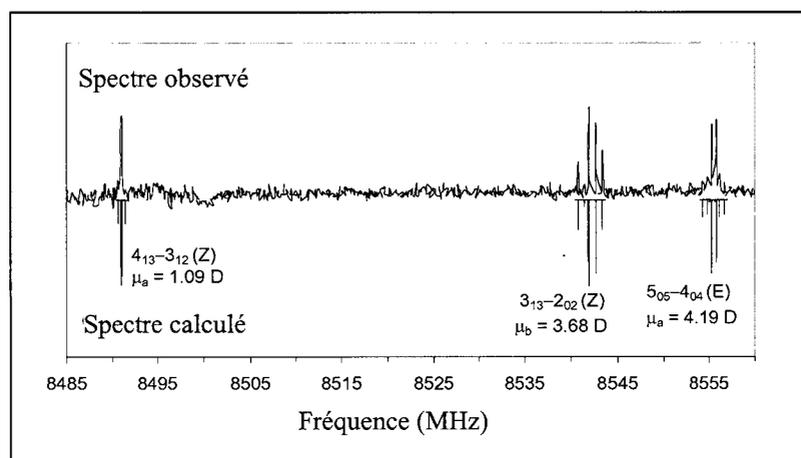
La détermination de  $\Delta E$  à partir des données expérimentales à été possible parce qu'il y a une forte interaction de Coriolis de type-a ( $F_a$ ) entre les niveaux rotationnels  $J_{KaKc} = 7_{16}$  (v=0) et  $7_{17}$  (v=1). La **figure 5.5** illustre ce phénomène. Les différences énergétiques sont issues des ajustements des fréquences expérimentales sans et avec la prise en compte de l'interaction de Coriolis de type-a.



**Figure 5. 5:** Représentation des niveaux énergétiques  $J_{KaKc} = 7_{16}$  et  $7_{17}$  montrant une interaction de Coriolis de type-a entre les niveaux rotationnels des sous-niveaux v=0 et v=1. Les niveaux perturbés et non-perturbés sont représentés par des traits pointillés et continus respectivement.

#### 4) Concentration et énergie relative Z/E

D'après tous les travaux publiés sur la FA, un point important doit être clarifié. Il s'agit de la concentration relative Z/E et de l'énergie relative  $E_{\text{rel}} = E(E) - E(Z)$ . Cable *et al.*<sup>8</sup> ont trouvé le conformère E avec une abondance relative de 6.5%. Ils en ont déduit la valeur  $E_{\text{rel}} = 8.75$  kJ/mol. Par contre Blanco *et al.*<sup>11</sup> ont observé les deux conformères avec une population comparable, ce qui correspond à  $E_{\text{rel}} = 4.2 \pm 1.8$  kJ/mol. La **figure 5.6** illustre une portion du spectre obtenu dans ce travail. Nous observons des transitions rotationnelles associées aux deux conformères (Z et E) de la FA. Le spectre calculé a été obtenu avec des moments dipolaires électriques permanents au niveau MP2/ aug-cc-pVTZ (**section 2c**) et une valeur  $T_{\text{rot}} = 0.5$  K. Le spectre calculé a d'abord été normalisé au spectre expérimental du conformère Z. Ensuite, le facteur de population associé au conformère E a été ajusté au spectre expérimental. A  $T_{\text{conf}} = 385$  K, la population relative du conformère E est de 36% et  $E_{\text{rel}} = 3.3 \pm 1.8$  kJ/mol. Ce résultat est en bon accord avec la population trouvée par NMR (phase liquide, solvant :  $\text{CDCl}_3$ ) de 45%<sup>17</sup>. La précision de notre résultat est limitée par trois facteurs. D'abord on suppose qu'il n'y a pas de relaxation conformationnelle au sein du jet supersonique. En deuxième, la gamme d'intensité de notre spectromètre n'est pas strictement linéaire. Enfin, les composantes du moment dipolaire électrique  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  et  $\mu_c$  sont issues des calculs *ab initio* et leur précision est de  $10^{-1}$  Debye.



**Figure 5. 6:** Comparaison du spectre de rotation pure expérimental (en haut) avec le spectre calculé (en bas) pour les conformères E et Z du FA. L'axe vertical est en échelle logarithmique arbitraire.

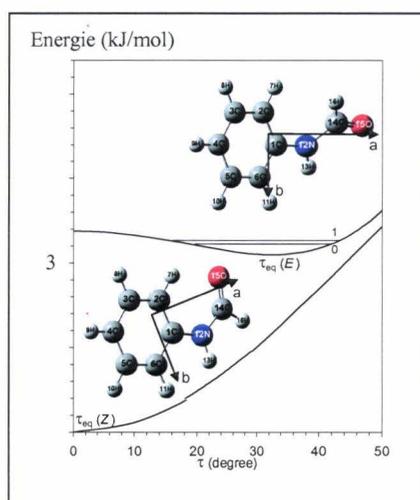
#### c. Calculs *ab initio* : controverse Z/E

##### 1) Une méthodologie pour la spectroscopie haute résolution

Le but des calculs *ab initio* pour cette étude était de trouver une méthodologie adéquate (méthode/base) pour produire d'un côté une structure à l'équilibre précise, et de l'autre calculer des énergies relatives précises comparables aux résultats expérimentaux (**figure 5.7**).

Le calcul d'une structure précise à l'équilibre des conformères Z et E de la FA, concerne surtout l'angle dièdre  $C_{\text{formyle}} - \text{N} - \text{CC}$  ( $14\text{C} - 12\text{N} - 1\text{C} - 6\text{C}$ ) du conformère E. Il y a de forts

désaccords dans la littérature sur la valeur de cet angle dièdre, qui varie entre  $42.6^\circ$  et  $32.5^\circ$  aux niveaux MP2/6-31G\* (Ref.<sup>9,10</sup>) et B3LYP/6-311++G\*\* (Ref.<sup>11</sup>). Nos calculs ont été menés avec Gaussian 03. Les structures à l'équilibre ont été calculées aux niveaux B3LYP et MP2 (cœur gelé) avec des bases de Dunning contenant des fonctions diffuses aug-cc-pVnZ (n = D, T). La planéité du groupe phényle a été testée aux niveaux MP2/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Nous avons trouvé des déviations inférieures à  $0.1^\circ$ . Pour cette raison, la géométrie du groupe phényle a été fixée, sauf pour les atomes situés à proximité du groupe fonctionnel (1C, 7H et 11H). Les atomes ont été décrits dans tous les calculs avec des bases aug-cc-pVTZ. Nous avons appliqué cette approche aussi au conformère Z. Enfin, nous avons utilisé une structure MP2/aug-cc-pVTZ et nous avons calculé l'énergie au niveau MP2=full/6-311+(3df,2p) pour les deux conformères afin d'en déduire leur énergie relative.



**Figure 5. 7:** Représentation schématique des conformères E et Z de la N-Phénylformamide en fonction de l'angle dièdre de torsion  $\tau = 14\text{C}-12\text{N}-1\text{C}-6\text{C}$ . Les axes principaux d'inertie (a, b et c) sont indiqués. La différence d'énergie entre les sous-niveaux de torsion  $v=0$  et  $v=1$  est artificiellement augmentée pour plus de clarté.

## 2) Calcul des structures et paramètres spectroscopiques

Nous commençons par analyser la non-planéité du conformère E. Le **tableau 5.3** regroupe les valeurs des angles dièdres les plus caractéristiques du groupement COH-NH calculés à différents niveaux de calcul. Les comparaisons entre le phényle libre et fixe donnent des différences entre les angles dièdres de moins de  $1^\circ$ , dans l'incertitude du calcul. Il semble donc cohérent de laisser le groupement phényle fixe et de tenter de pousser le calcul un peu plus loin. La meilleure estimation que nous avons faite est  $\tau_c = 36.6 \pm 3.0^\circ$ . En effet, à partir du défaut d'inertie expérimental nous avons accès à une estimation de l'angle dièdre  $\tau_0 = 35.2^\circ$  et  $\tau_1 = 35.3^\circ$  pour les états  $v=0$  et  $v=1$  respectivement. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la structure *ab initio* MP2/aug-cc-pVTZ, en ajustant la valeur de l'angle  $\tau_c$  de sorte à retrouver le défaut d'inertie expérimental. Ce résultat remarquable indique la bonne qualité de la structure *ab initio* obtenue.

	$\tau/\text{deg}^a$	NH-CC/deg <sup>b</sup>	NH-(COH)/deg <sup>c</sup>	$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$
<b>Phényl libre:</b>				
HF/3-21G*	33.44	31.66	3.77	–
B3LYP/aug-cc-pVDZ	25.99	18.35	5.57	–
B3LYP/aug-cc-pVTZ	–	–	–	–
MP2/aug-cc-pVDZ	39.84	28.85	7.77	–
MP2/aug-cc-pVTZ	–	–	–	–
<b>Structure phényl fixée:</b>				
HF/3-21G*	35.65	34.44	3.77	–
B3LYP/aug-cc-pVDZ	26.92	19.40	5.77	–
B3LYP/aug-cc-pVTZ	29.42	22.00	5.96	–
MP2/aug-cc-pVDZ	40.74	29.71	7.84	–
MP2/aug-cc-pVTZ	36.63	27.41	6.95	3.29
MP2=Full/6-311+(3df, 2p)	–	–	–	4.31

<sup>a</sup> L'angle de torsion  $\tau$  est l'angle dièdre 14C-12N-1C-6C, figure 5.2. <sup>b</sup> NH-CC représente l'angle dièdre 13H-12N-1C-2C, figure 5.2. <sup>c</sup> NH-(COH) représente l'angle dièdre 13H-12N-14C-15O, figure 5.2.

**Tableau 5.3:** Paramètres structuraux concernant le groupement fonctionnel COH-NH (angles dièdres) et énergie relative obtenus à différents niveaux de calcul pour le conformère E du N-phénylformamide.

La meilleure structure que nous retenons pour les conformères Z et E est au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Ces deux structures sont détaillées dans les *tableaux 5.4* et *5.5*. Les valeurs du moment dipolaire électrique permanent ( $\mu$ ) sont aussi données. Les constantes principales de rotation, au même niveau, sont données dans les *tableaux 5.1* et *5.2*. Rappelons que dans le cas où la méthode CCSD(T)/VQZ n'est pas accessible, la méthode MP2/VTZ est un bon choix pour le calcul d'une structure à l'équilibre<sup>18,19</sup>.

<b>Distances (pm)</b>							
1C-2C	139.70	2C-3C	139.07	3C-4C	139.35	4C-5C	139.26
5C-6C	139.23	1C-6C	139.74	1C-12N	140.58	14C-15O	121.95
14C-12N	136.51	2C-7H	108.24	3C-8H	108.11	4C-9H	108.06
5C-10H	108.12	6C-11H	108.06	12N-13H	100.98	14C-16H	109.76
<b>Angles (°)</b>							
1C-2C-3C	120.23	4C-5C-6C	120.55	3C-4C-5C	119.34	2C-3C-4C	120.25
5C-6C-1C	119.86	6C-1C-2C	119.57	6C-1C-12N	121.12	1C-12N-14C	125.46
1C-12N-13H	118.71	1C-6C-11H	120.08	6C-5C-10H	119.29	5C-4C-9H	120.24
4C-3C-8H	120.23	3C-2C-7H	120.36	12N-14C-15O	123.99	12N-14C-16H	112.83
<b>Angles dièdres (°)</b>							
6C-1C-12N-14C	36.63	1C-12N-14C-15O	178.72	1C-12N-14C-16H	-0.66	2C-1C-12C-13H	27.41
13H-12N-14C-16H	6.95						
<b>Moment dipolaire (D)</b>							
$\mu_a$	4.192	$\mu_b$	0.152	$\mu_c$	-0.062		

**Tableau 5.4:** Structure à l'équilibre du conformère E du N-phénylformamide au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Les atomes sont numérotés dans la figure 5.2.

<i>Distances (pm)</i>							
1C-2C	139.91	2C-3C	138.90	3C-4C	139.37	4C-5C	139.19
5C-6C	139.35	1C-6C	139.86	1C-12N	140.56	14C-15O	121.98
14C-12N	136.38	2C-7H	108.35	3C-8H	108.11	4C-9H	108.07
5C-10H	108.13	6C-11H	107.71	12N-13H	100.76	14C-16H	110.02
<i>Angles (°)</i>							
1C-2C-3C	120.46	4C-5C-6C	121.24	3C-4C-5C	119.34	2C-3C-4C	120.06
5C-6C-1C	119.13	6C-1C-2C	119.77	6C-1C-12N	122.96	1C-12N-14C	128.92
1C-12N-13H	115.89	1C-6C-11H	119.72	6C-5C-10H	118.79	5C-4C-9H	120.38
4C-3C-8H	120.41	3C-2C-7H	119.95	12N-14C-15O	126.55	12N-14C-16H	110.98
<i>Angle dièdre (°)</i>							
6C-1C-12N-14C	-0.08	1C-12N-14C-15O	0.03	1C-12N-14C-16H	-179.97	2C-1C-12N-13H	-0.02
13H-12N-14C-16H	-0.03						
<i>Moment dipolaire (D)</i>							
$\mu_a$	1.085	$\mu_b$	3.684	$\mu_c$	0.002		

**Tableau 5.5:** Structure à l'équilibre du conformère Z de la N-Phénylformamide au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. Les atomes sont numérotés dans la figure 5.1.

La valeur de l'énergie relative  $E_{rel}$  nécessite d'être calculée précisément car il y a un fort désaccord dans la littérature. Elle vaut par exemple, 0.34 kJ/mol au niveau MP2/6-311++G\*\*, 3.0 kJ/mol et 4.0 kJ/mol au niveau B3LYP/6-311++G\*\* et B3LYP/6-31G\* respectivement<sup>11</sup>. Les méthodes DFT donnent souvent de bons résultats mais pas de façon systématique et ils sont difficilement comparables car l'énergie relative dépend fortement de la contribution de la corrélation électronique. Nous avons trouvé une valeur de  $3.29 \pm 1.0$  kJ/mol au niveau MP2/aug-cc-pVTZ. La précision de ce calcul peut être testée avec un calcul d'énergie au niveau MP2=full/6-311+G(3df,p) qui tient compte de la corrélation électronique de tous les électrons en partant de la structure calculée au niveau MP2/VTZ. Nous avons obtenu  $4.31 \pm 1.0$  kJ/mol. Ce résultat est en bon accord avec le résultat MP2/VTZ et la valeur expérimentale de  $3.3 \pm 1.0$  kJ/mol obtenue par spectroscopie microonde.

Concernant le conformère Z (plan), nous nous sommes aussi intéressés à l'étude de la barrière de torsion le long de l'angle  $\tau_c = 14C-12N-1C-6C$ . Le calcul MP2/VTZ donne un angle  $\tau_c = 0^\circ$ , en accord avec la structure plane obtenue expérimentalement. Il n'y a aucune signature spectrale indiquant un mouvement de grande amplitude pour le conformère Z. Nous avons étudié la barrière de torsion autour de l'angle  $\tau$  au niveau B3LYP/6-311++G(2df,p). Les résultats sont consistants car nous avons deux positions équivalentes à  $\tau_c = 0^\circ$  et  $\tau_c = 180^\circ$ , et la barrière à  $\tau_c = 90^\circ$  a été calculée comme étant 16.4 kJ/mol ( $1373 \text{ cm}^{-1}$ ), trop élevée pour observer expérimentalement un mouvement de grande amplitude.

#### d. Conclusion

Nous avons étudié le N-Phénylformamide dans les deux conformations qu'il présente, E et Z, par spectroscopie microonde et calculs *ab initio*. La conformation la plus stable (Z) présente une structure plane, confirmée par les calculs *ab initio*. Le deuxième conformère (E) se situe à une  $E_{rel} = 3.3 \pm 1.0$  kJ/mol, et présente une structure non-plane avec une barrière vers sa

configuration équivalente d'environ  $1.82 \pm 0.02$  kJ/mol<sup>11</sup>. Nous avons résolu la controverse sur l'énergie relative et la concentration relative de conformation.

Nous avons montré que grâce à une méthodologie appropriée, un niveau MP2/aug-cc-pVTZ peut donner des structures à l'équilibre et des énergies relatives très précises pour les amines de taille moyenne (10-20 atomes), et proches de la précision microonde. Nous pensons que cette approche *ab initio* pourrait être utilisée dans le futur pour l'étude d'autres systèmes d'intérêt biologique de petite taille.

### 3. Etude d'une amine primaire : le benzamide

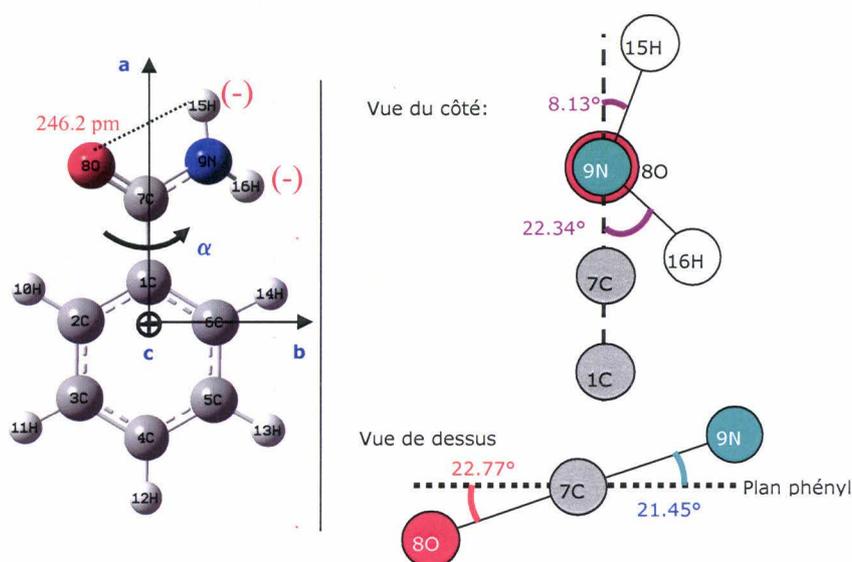
Le travail présenté dans ce chapitre est réalisé en collaboration avec Cristina Puzzarini, Université de Bologne. Le spectre rotationnel des isotopologues C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>14</sup>NO et C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>15</sup>NO du benzamide a été observé en phase gaz dans la région 4-20 GHz grâce au spectromètre à impulsion microondes à transformée de Fourier couplé au jet supersonique que nous disposons à Lille. Chaque spectre a été analysé et ajusté avec un hamiltonien classique pour obtenir les constantes principales de rotation, de distorsion centrifuge quartique et le tenseur quadripolaire de l'atome de <sup>14</sup>N. Une analyse plus détaillée des paramètres moléculaires révèle la présence d'un mouvement de grande amplitude. Les calculs *ab initio* confirment une structure non-plane et l'existence d'une seule conformation stable. De plus, une étude poussée de la surface d'énergie potentielle à deux dimensions, la torsion du groupement NH<sub>2</sub> par rapport à l'anneau et l'inversion du groupe NH<sub>2</sub> confirme l'existence des mouvements de grande amplitude.

#### a. Introduction et études précédentes

Des molécules analogues au benzamide (**figure 5.8**) sont couramment utilisées pour la synthèse de molécules d'intérêt pharmaceutique. L'orientation du groupement amine est essentielle pour leur activité. Il est donc important de comprendre, au niveau fondamental, la structure de tels composés. La stratégie est de caractériser les liaisons *intra-* et *intermoléculaires*, notamment le rôle des liaisons hydrogène qui semble être la clé de ce problème.

Concernant la structure du benzamide, les seules données en phase gazeuse proviennent de la diffraction électronique<sup>20</sup>. L'analyse des distances des liaisons révèle que les paramètres en phase gaz sont très loin de ceux de l'acétamide. La distance C-C de l'anneau phényle est similaire à celle de l'anneau de benzène, 139.9(1) pm. Ce travail met aussi en évidence la non-planéité du benzamide et l'explique par une répulsion stérique entre 16H et 14H. L'angle dièdre 1C-2C-7C-8O est de 19(5)°. Enfin, une comparaison avec les données cristallographiques<sup>21</sup> indiquent que les distances C=O et C-N sont plus grande et plus petite respectivement en phase solide que dans la phase gazeuse. La formation de liaisons hydrogène dans le crystal réduit le caractère de la double liaison C=O et augmente le caractère de la double liaison C-N. Récemment, des expériences de diffraction électronique en phase gaz du nicotinamide<sup>22</sup> ont révélé l'existence de deux conformères non-plans E et Z avec un angle dièdre 1C-2C-7C-8O égal à 34(6)° et 143(6)° respectivement. Les auteurs ont aussi étudié la torsion du groupement fonctionnel par rapport à

l'anneau de pyridine et confirmé les résultats obtenus dans la région millimétrique<sup>23</sup> dix ans plus tôt.



**Figure 5.8 :** Structure à l'équilibre du benzamide issue de calcul MP2/ cc-pVQZ (ce travail) montrant que la molécule est non-plane. Les axes d'inertie (a, b et c) et l'angle de torsion  $\alpha = 2C-1C-7C-8O$  et d'inversion du groupe amino ( $NH_2$ ) sont indiqués.

Notre étude consiste en la première détection en phase gaz du benzamide à haute résolution, par spectroscopie microonde assistée par des calculs *ab initio* de haut niveau.

## b. Calculs *ab initio*

Une bonne partie des calculs *ab initio* ont été développés par Cristina Puzzarini (Université de Bologne), notamment pour le calcul d'une structure à l'équilibre et des paramètres spectroscopiques associés (notés par CP en exposant par la suite). De notre côté, nous avons étudié notamment les mouvements de grande amplitude d'inversion-torsion par une surface d'énergie potentielle à deux dimensions. Les calculs de structure et des paramètres spectroscopiques ont été menés avec les programmes Gaussian 03 et MOLPRO. Par contre, le tenseur quadripolaire de l'atome de  $^{14}N$  a été déterminé avec le programme DALTON<sup>24</sup>.

### 1) Calcul d'une structure d'équilibre

Le calcul d'une structure d'équilibre a été effectué à différents niveaux de calcul. Les méthodes B3LYP et MP2 ont été choisies avec des bases de Dunning classiques cc-pVnZ ( $n=D,T,Q$ ) et avec corrélation de cœur cc-pCVDZ. L'approche cœur gelé a été choisie pour tous les calculs sauf ceux effectués avec les bases cc-pCVDZ. La planéité du groupe phényle a été testée aux niveaux MP2/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ, les déviations sont inférieures à  $0.1^\circ$ . De ce fait, pour réduire le coût computationnel, la planéité du phényle a été fixée pour le reste des calculs. Les paramètres structuraux du benzamide au niveau MP2/cc-pVQZ sont résumés dans le **tableau 5.6**. La structure d'équilibre indique que le groupement fonctionnel ( $H_2N-C=O$ ) est tourné d'un angle  $\alpha = 23^\circ$  ( $C2-C1-C7-O8$ ) par rapport au phényle.

Distances (Å)							
C1-C2	1.3943	C2-C3	1.3882	C3-C4	1.3923	C4-C5	1.3908
C5-C6	1.3905	C1-C6	1.3956	C1-C7	1.4943	C7-O8	1.2198
C7-N9	1.3667	C2-H10	1.0804	C3-H11	1.0807	C4-H12	1.0807
C5-H13	1.0807	C6-H14	1.0812	N9-H15	1.0051	N9-H16	1.0023
Angles (degrés)							
C1-C2-C3	120.12	C2-C3-C4	120.16	C3-C4-C5	119.86	C4-C5-C6	120.13
C5-C6-C1	120.04	C6-C1-C2	119.69	C2-C1-C7	117.39	C1-C7-O8	122.05
C1-C7-N9	115.71	C1-C2-H10	118.38	C2-C3-H11	119.86	C3-C4-H12	120.12
C4-C5-H13	120.07	C5-C6-H14	119.50	C7-N9-H15	115.63	C7-N9-H16	119.785
Angles dièdres (degrés)							
C2-C1-C7-O8	22.77	C2-C1-C7-N9	201.45	C1-C7-N9-H15	171.87	C1-C7-N9-H16	22.34

**Tableau 5.6:** Paramètres structuraux du benzamide ( $C_7H_7^{14}NO$ ) au niveau MP2/ cc-pVQZ<sup>(CP)</sup>. Les atomes sont numérotés comme indiqué dans la figure 5.8.

## 2) Calcul des paramètres spectroscopiques

Les structures évaluées à différents niveaux de calculs ont été utilisées pour le calcul des paramètres spectroscopiques. La **tableau 5.7** présente les constantes principales de rotation (A,B,C) et le moment électrique dipolaire permanent. A partir des calculs aux niveaux B3LYP et MP2 avec des bases cc-pVnZ (n=D,T,Q), nous pouvons extrapoler les constantes principales de rotation à la limite **CBS** (Complete Basis Set). Chaque constante sera extrapolée à partir des formules  $B_n^{HF} = B_\infty^{HF} + ae^{-bn^{25}}$  et  $B_n^{MP2} = B_\infty^{MP2} + a/n^{3^{26}}$  où B est la constante de rotation à déterminer, n=D,T,Q et a, b les paramètres à calculer. De plus, la correction due à la corrélation électronique de cœur a été prise en compte dans les calculs MP2/cc-pCVDZ et MP2=full/cc-pCVDZ. La même approche a été utilisée pour l'estimation du moment dipolaire électrique permanent  $\mu$ . La meilleure estimation de A, B et C et  $\mu$  est donnée dans le **tableau 5.7**. Malgré toutes ces corrections, les résultats les plus précis, c'est-à-dire, qui se rapprochent le plus des résultats expérimentaux, soit 0.5%, sur A, B et C sont obtenus avec les méthodes B3LYP/aug-cc-pVTZ et MP2/cc-pVTZ. L'explication est la même que pour l'étude de la FA, l'annulation accidentelle des erreurs allant dans des directions opposées pour le traitement de la corrélation électronique (la méthode) et l'espace actif de chaque électron (la base).

Les constantes de distorsion centrifuge quartiques ont été calculées avec un champ de forces harmoniques aux niveaux MP2 et B3LYP et une base cc-pVDZ<sup>(CP)</sup>. Les résultats au niveau MP2/cc-pVDZ sont en kHz :  $\Delta_j=0.034$ ,  $\Delta_{jk}=0.051$ ,  $\Delta_k=0.276$ ,  $\delta_j=0.008$  et  $\delta_k=0.231$ . Les fréquences harmoniques ont été calculées aux niveaux MP2 et B3LYP avec une base cc-pVDZ et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Il est intéressant de remarquer que la fréquence (au niveau harmonique) de torsion du groupement amine par rapport au phényle vaut respectivement  $72.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $75.9\text{ cm}^{-1}$  et  $58.05\text{ cm}^{-1}$ . Le mouvement de torsion du benzamide pourrait donc être détecté dans la région infrarouge lointain.

	Exp.	HF/ aug-cc-pVDZ	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3LYP cc-pVQZ <sup>(CP)</sup>	MP2 cc-pVDZ <sup>(CP)</sup>	MP2 cc-pVTZ <sup>(CP)</sup>	Meilleure estimation
A <sub>c</sub> /MHz	3815.695178(310)	3870.7	3842.3	3841.5	3752.7	3815.9	3845.4
B <sub>c</sub> /MHz	1216.517274(88)	1220.4	1216.9	1215.9	1204.2	1221.7	1227.8
C <sub>c</sub> /MHz	934.408639(77)	943.6	937.7	937.5	926.1	941.2	947.6
Δu.Å <sup>2</sup>	-7.024	-9.089	-7.875	-8.129	-8.644	-9.157	-9.713
μ <sub>a</sub>	intense	1.79	1.56	1.56	1.56 <sup>a</sup>	-	1.59 <sup>b</sup>
μ <sub>b</sub>	très intense	-2.99	-3.06	-2.97	-2.79 <sup>a</sup>	-	-2.80 <sup>b</sup>
μ <sub>c</sub>	non observé	-1.56	-1.28	-1.38	-1.51 <sup>a</sup>	-	-1.49 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Calculs avec une base type aug-cc-pVDZ. <sup>c</sup> Valeurs à partir de calcul CCSD(T)/aug-cc-pVDZ.

**Tableau 5.7:** Comparaison des paramètres spectroscopiques pour l'isotopologue C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>14</sup>NO du benzamide issus des calculs *ab initio*.

Un autre paramètre d'intérêt pour nous est le moment électrique dipolaire permanent nécessaire pour estimer les intensités relatives. Il a été calculé avec différentes méthodes/bases. Les fonctions diffuses sont importantes pour le calcul de cette propriété. Nous pouvons remarquer que les résultats obtenus aux niveaux B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2 et CCSD(T)/aug-cc-pVDZ<sup>(CP)</sup> conduisent à trois composantes μ<sub>a</sub>, μ<sub>b</sub>, μ<sub>c</sub> non-nulles. Nous attendons donc un spectre complexe avec les trois types de transitions. La *section 3d* sera entièrement consacrée à la problématique des transitions de type-c.

Dans le cas de l'isotopologue C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>14</sup>NO il est intéressant d'estimer le tenseur quadripolaire dû à l'atome <sup>14</sup>N. Des travaux sur d'autres molécules contenant un groupe amino (NH<sub>2</sub>), comme par exemple le 3-amino-2-propenenitrile<sup>27</sup>, indiquent que le tenseur calculé au niveau HF avec une base cc-pVTZ donne des résultats satisfaisants. Le *tableau 5.8* résume les résultats obtenus avec différentes approches de calcul. Nous constatons que les résultats obtenus aux niveaux HF/cc-pVTZ, MP2/cc-pVTZ et MP2/cc-pVDZ sont consistants entre eux avec un élément diagonal χ<sub>bb</sub> très petit et un élément non-diagonal χ<sub>bc</sub> important. A priori, le résultat plus précis est obtenu avec le calcul MP2/cc-pVTZ. Par contre, l'accord avec le tenseur expérimental (*section 3c*) est relativement mauvais, notamment pour χ<sub>bb</sub>. Nous allons essayer de comprendre cela. D'abord nous n'avons eu accès qu'aux éléments diagonaux du tenseur expérimental. La structure *ab initio* est calculée à l'équilibre et celle expérimentale dans l'état fondamental. Il peut y avoir des différences entre ces deux structures, notamment concernant les angles dièdres, et cette différence peut être très grande si la molécule subit des mouvements de grande amplitude. La suggestion que nous faisons est de balayer l'angle dièdre C2-C1-C7-O8 et de calculer pour chaque valeur de celui-ci le tenseur quadripolaire en espérant trouver une valeur de l'angle qui donne un tenseur comparable à celui obtenu expérimentalement. Ce travail est en cours.

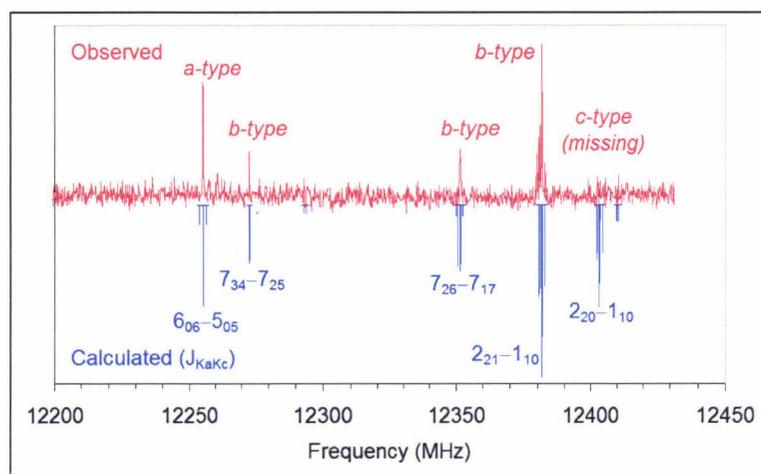
Paramètre	Expérimental	<sup>a</sup> HF/	<sup>b</sup> MP2/	<sup>b</sup> MP2=full/
		cc-p-VTZ	cc-pVTZ <sup>(CP)</sup>	cc-pCVDZ <sup>(CP)</sup>
$\chi_{aa}/\text{MHz}$	1.89346(132)	2.22	2.17	2.34
$\chi_{bb}/\text{MHz}$	1.28962	0.71	0.60	0.59
$\chi_{cc}/\text{MHz}$	-3.18308(93)	-2.92	-2.78	-2.93
$\chi_{ab}/\text{MHz}$	-	0.22	0.28	0.22
$\chi_{ac}/\text{MHz}$	-	-0.26	-0.20	-0.22
$\chi_{bc}/\text{MHz}$	-	2.94	3.00	3.18
$\chi_{xx}/\text{MHz}$	1.89346(132)	1.82	2.10	2.31
$\chi_{yy}/\text{MHz}$	1.28962	1.63	2.43	2.50
$\chi_{zz}/\text{MHz}$	-3.18308(93)	-4.57	-4.55	-4.82
$\eta^{(N)}/\text{MHz}$	-0.18970	-0.04158	-0.07253	-0.03942

<sup>a</sup> Avec une structure fixée au niveau MP2/cc-pVTZ. <sup>b</sup> Tenseur calculé avec DALTON.

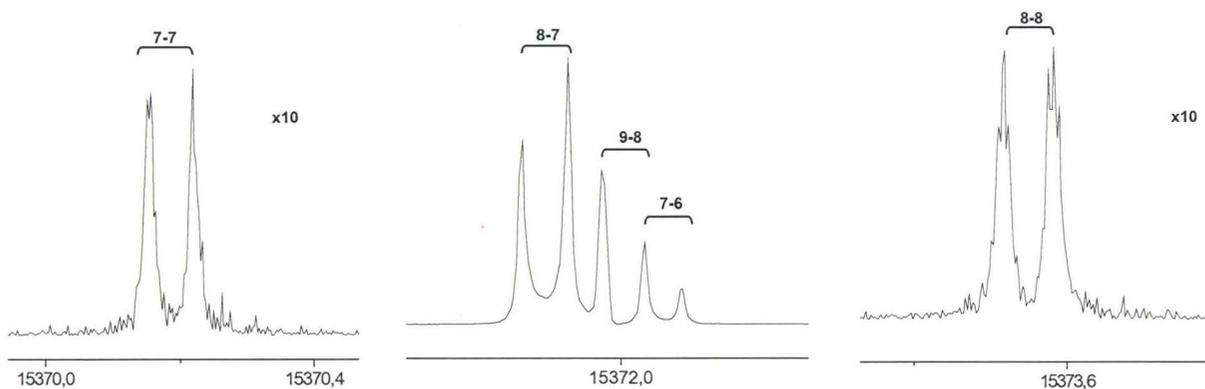
**Tableau 5.8:** Comparaison du tenseur quadripolaire de l'atome de  $^{14}\text{N}$  expérimental *ab initio* du benzamide  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$ . Le paramètre d'asymétrie est aussi donné.  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$ ,  $\chi_{zz}$  sont les trois composantes du tenseur diagonalisé.

### c. Spectres et analyse : structure expérimentale

Le spectre rotationnel des deux isotopologues du benzamide ( $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$  et  $\text{C}_7\text{H}_7^{15}\text{NO}$ ) a été enregistré dans la région 4-20 GHz avec un spectromètre à impulsion microondes à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique. Le benzamide en phase solide (Sigma-Aldrich, pureté >98%) a été placé dans le réservoir de l'injecteur chauffé à 363 K avec une pression du gaz porteur (Ne) de 1.5 – 3 bars. Le mélange a été introduit dans la cavité avec une fréquence d'injection de 1.5 Hz et une température de rotation estimée dans le jet à 0.5-1 K. Les molécules ont été polarisées avec des pulsations microonde de 2  $\mu\text{s}$ . Une première région entre 11.5 – 13.1 GHz a été d'abord enregistrée. La **figure 5.9** montre une portion du spectre expérimental obtenu dans la région 12.2-12.45 GHz pour l'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$ . Le balayage à basse résolution (1024 points) a été fait avec un pas de 300-400 kHz et 10 injections par point. Ensuite, chaque transition a été enregistrée à haute résolution (4096 points) avec une précision de 2.4 kHz. Les doublets Doppler sont séparés d'environ 100 kHz avec une largeur maximale à mi-hauteur de 10kHz (FWHM). La **figure 5.10** illustre un exemple de la transition  $J_{KaKc} = 8_{08} \leftarrow 7_{17}$  enregistrée à haute résolution, détaillant la structure hyperfine résolue due à l'atome  $^{14}\text{N}$  du benzamide. La **figure 5.9** met en évidence le fait que la raie de type-c  $2_{20} - 1_{10}$ , attendue intense, n'est pas observée. Il en va de même pour toutes les raies de type-c. Ce point sera discuté à la **section 3d**.



**Figure 5. 9:** Comparaison du spectre de rotation pure ( $J_{KaKc}$ ) expérimental basse résolution (en haut) et spectre calculé (en bas) pour l'isotopologue  $C_7H_7^{14}NO$  du benzamide dans la région de 13 GHz. La structure hyperfine n'est pas entièrement résolue. L'axe vertical est en échelle logarithmique arbitraire. Conditions expérimentales : 20 jets de gaz, 2  $\mu s$  de polarisation microonde, -10dBm (100  $\mu W$ ) de puissance, 700  $\mu s$  de durée d'injection, 3 bars de Ne,  $T_{inj} = 90^\circ C$ . Spectre calculé (en bas) à partir des constantes spectroscopiques expérimentales et moments dipolaires électriques *ab initio* au niveau MP2/ cc-pVDZ,  $\mu_a=1.6$  D,  $\mu_b=2.8$  D,  $\mu_c=1.5$  D et  $T_{rot}=0.6$  K.



**Figure 5. 10:** Spectre à haute résolution de la transition de type-b ( $\mu_b = 2.79$  D)  $J_{KaKc}=8_{08}-7_{17}$  montrant une structure hyperfine  $\Delta F=10-9$ ,  $9-8$ ,  $8-7$  très bien résolue pour l'isotopologue  $C_7H_7^{14}NO$  du benzamide. Axe vertical en échelle linéaire arbitraire, l'axe horizontal est en MHz. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 2$  bars,  $T_{inj} = 363$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 100 jets de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu s$  de polarisation microondes, -6 dBm (250  $\mu W$ ), 700  $\mu s$  de durée d'injection.

Le benzamide est une toupie asymétrique quasiment prolata ( $\kappa = -0.80$ ). La structure rotationnelle est caractérisée par les nombres quantiques  $J_{KaKc}$ . En raison de la structure hyperfine, le bon nombre quantique sera  $F$  ( $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ ). Le premier isotopologue étudié fut  $C_7H_7^{14}NO$ . Les premières transitions identifiées furent celles de type-a (**figure 5.9**) autour de 12 GHz avec une puissance microondes de -10 dBm (100  $\mu W$ ). Chaque transition rotationnelle aura une structure hyperfine (pour  $C_7H_7^{14}NO$ ) avec des règles de sélection  $\Delta F = 0, \pm 1$ . Les fréquences de chaque

isotopologue, ont été ajustées avec un hamiltonien semirigide standard  $\hat{H}_{SR}$  avec une réduction-A de Watson et une représentation I<sup>r</sup> en utilisant le programme développé par H.M. Pickett, SPFIT. Les trois éléments diagonaux du tenseurs quadripolaire,  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  et  $\chi_{cc}$  du  $^{14}\text{N}$ , ont été déterminés pour l'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$ . Nous avons ajusté un premier jeu de paramètres, ensuite nous avons prédit et identifié les transitions de type-b avec une puissance microondes de -6 dBm (250  $\mu\text{W}$ ). Finalement, pour l'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$ , nous avons ajusté un total de 169 transitions de type-a et 243 de type-b avec des valeurs  $J = 0 - 10$  et  $K_a = 0 - 4$ . L'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{15}\text{NO}$  ne présente pas une structure hyperfine ( $I(^{15}\text{N}) = 1/2$ ). Nous avons utilisé un échantillon enrichi en  $^{15}\text{N}$ , finalement nous avons ajusté 50 transitions de type-a et 71 de type-b avec des valeurs  $J = 0 - 10$  et  $K_a = 0 - 4$ . Les constantes spectroscopiques sont données dans le **tableau 5.9**: A, B et C sont les constantes principales de rotation ;  $\Delta$ ,  $\delta$  et  $\Phi$  sont les constantes de distorsion centrifuge quartiques et sextiques respectivement ; et  $\chi_{\alpha\beta}$  sont les éléments du tenseur quadripolaire de l'atome  $^{14}\text{N}$ .

Nous observons pour les deux isotopologues que la déviation de l'ajustement est environ trois fois la précision expérimentale (3 kHz). Pour les transitions aux valeurs de  $J \geq 9$  et  $K_a \geq 3$  les différences (exp-calc) sont de l'ordre de 40 kHz. Cet écart est dû, probablement, à des mouvements de grande amplitude au sein du benzamide. Par contre si on enlève la dizaine de raies perturbées de l'ajustement, la déviation standard est celle de la précision expérimentale. A ce jour, nous n'avons pas pu déperturber le système. En conséquence, le **tableau 5.9** donne un jeu de paramètres effectifs, l'introduction de constantes de distorsion centrifuge d'ordre sextique ( $\Phi$ ) rattrape partiellement la déviation totale. Pour l'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$ , seule la détermination des éléments diagonaux du tenseur quadripolaire de l'atome  $^{14}\text{N}$  a été possible.

Constantes	$\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$	$\text{C}_7\text{H}_7^{15}\text{NO}$
A/MHz	3815.695178(310)	3781.284814(262)
B/MHz	1216.517274(88)	1200.230383(106)
C/MHz	934.408639(77)	922.935971( 82)
$\Delta_j/\text{kHz}$	0.03669(143)	0.03768( 65)
$\Delta_{JK}/\text{kHz}$	0.1723(67)	0.16013(285)
$\Delta_K/\text{kHz}$	0.440(41)	0.4837(126)
$\delta_j/\text{kHz}$	0.006598(180)	0.007048(300)
$\delta_K/\text{kHz}$	-0.1433(47)	-0.0887(74)
$\Phi_j/\text{Hz}$	-0.0185(80)	-0.0185 <sup>a</sup>
$\Phi_{JK}/\text{Hz}$	-0.566(56)	-0.566 <sup>a</sup>
$\Phi_{JKK}/\text{Hz}$	-2.114(277)	-2.114 <sup>a</sup>
$\Phi_K/\text{Hz}$	11.64(170)	11.64 <sup>a</sup>
$\chi_{aa}/\text{MHz}$	1.89346(132)	-
$\chi_{cc}/\text{MHz}$	-3.18308( 93)	-
Data	412	121
RMS/kHz	9.686	8.999
RMS/kHz <sup>b</sup>	2,781	2,574
$\Delta/u.\text{\AA}^2$	-7.024	-7.144

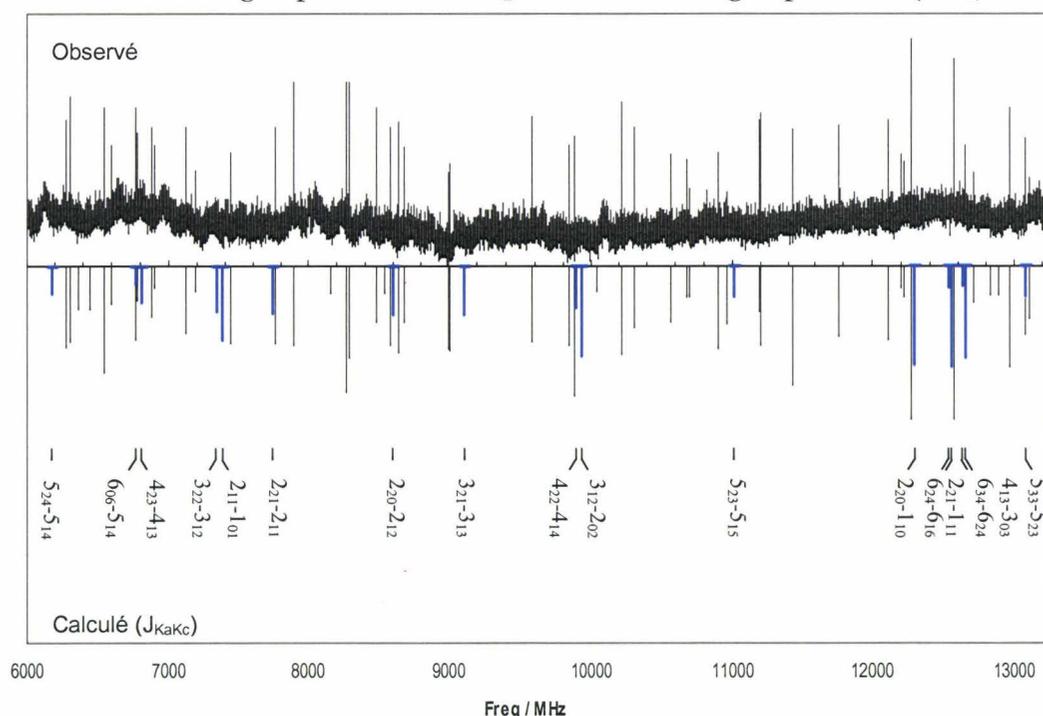
<sup>a</sup> Valeurs fixées à celle de l'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$ . <sup>b</sup> Sans les transitions perturbées.

**Tableau 5.9:** Paramètres spectroscopiques des isotopologues  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$  et  $\text{C}_7\text{H}_7^{15}\text{NO}$  de la Benzamide.

Le calcul du défaut d'inertie confirme l'identification d'une structure non-plane en accord avec les calculs *ab initio*. Nous avons fait une estimation de l'angle  $\alpha$ . Pour cela, on prend comme référence le défaut d'inertie expérimental ( $\Delta = -7.024 \text{ u.}\text{\AA}^2$ ) et on ajuste l'angle  $\alpha$  de la structure *ab initio* au niveau MP2/cc-pVTZ pour obtenir le défaut d'inertie expérimental. Nous avons obtenu  $\alpha_0 = 19.5^\circ$ , à comparer à  $\alpha_c = 22.8^\circ$ . Le lecteur peut trouver en **annexe 7** les ajustements pour les transitions expérimentales des isotopologues  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$  et  $\text{C}_7\text{H}_7^{15}\text{NO}$ .

#### d. Mouvements de grande amplitude

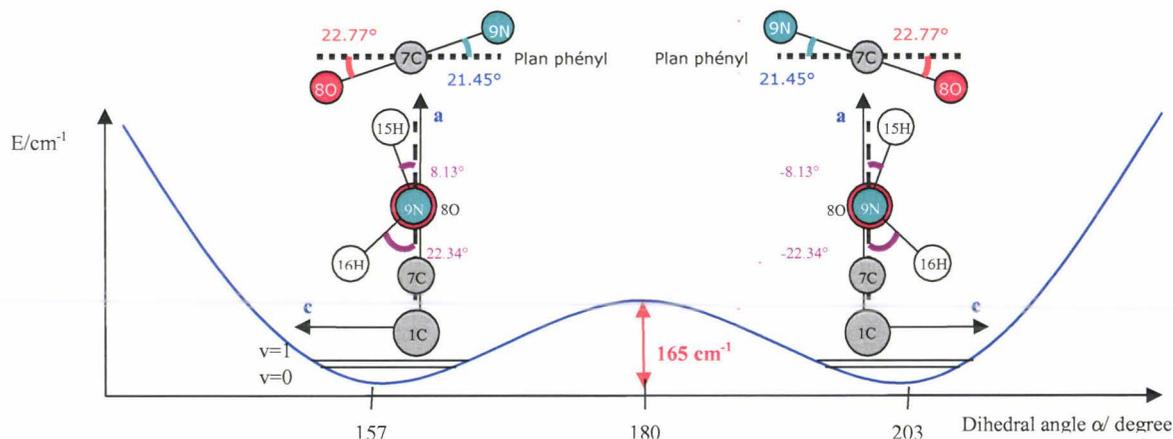
Les calculs *ab initio* prédisent une structure à l'équilibre non-plane. C'est pourquoi, la composante sur l'axe  $c$  du moment électrique dipolaire permanent est calculée non-nulle ( $\mu_c = 1.5 \text{ D}$  CCSD(T)/aug-cc-pVDZ). Expérimentalement, la structure dans l'état fondamental ( $v=0$ ) est aussi non-plane mais nous n'avons pas observé de transitions de type-c. Nous nous sommes d'abord assurés que les transitions de type-c étaient toutes absentes du spectre, et non pas déplacées en fréquence par un mouvement de grande amplitude. La **figure 5.11** présente un balayage dans la région 6-13 GHz. Aucune transition de type-c n'est visible. Pour essayer de comprendre cela, nous nous sommes investis dans l'étude des mouvements de grande amplitude concernant la torsion du groupement  $\text{CO-NH}_2$  et l'inversion du groupe amino ( $\text{NH}_2$ ).



**Figure 5.11:** Comparaison du spectre de rotation pure ( $J_{K_aK_c}$ ) expérimental (en haut) et spectre calculé (en bas) pour l'isotopologue  $\text{C}_7\text{H}_7^{15}\text{NO}$  du benzamide dans la région 6-13 GHz. Les transitions de type-c sont en trait gras bleu présentées avec une attribution dans le spectre calculé. L'axe vertical est en échelle logarithmique arbitraire. Conditions expérimentales : 20 jets de gaz, 2  $\mu\text{s}$  de polarisation microondes, -10dBm (100  $\mu\text{W}$ ) de puissance, 700  $\mu\text{s}$  de durée d'injection, 3 bar de Ne,  $T_{\text{inj}} = 90^\circ\text{C}$ . Spectre calculé (en bas) à partir des constantes spectroscopiques expérimentales et moments dipolaires électriques *ab initio* au niveau MP2/ cc-pVDZ,  $\mu_a = 1.6 \text{ D}$ ,  $\mu_b = 2.8 \text{ D}$ ,  $\mu_c = 1.5 \text{ D}$  et  $T_{\text{rot}} = 0.6 \text{ K}$ .

### 1) Configurations équivalentes

Les deux configurations équivalentes du benzamide sont des images miroir de la structure calculée (*figure 5.12*) où le groupement fonctionnel va passer d'un côté du pseudo plan moléculaire du squelette du phényl à l'autre côté. La faible liaison *intramoléculaire* entre 8O-15H va se conserver pendant le mouvement. Le passage par effet tunnel entre ces deux configurations nécessite, d'une part la torsion du groupement CO-NH<sub>2</sub> ( $\alpha=8O-7C-1C-2C$ ) et d'autre part l'inversion du groupe NH<sub>2</sub>.



**Figure 5.12:** Schéma qualitatif des deux positions équivalentes pour la molécule de benzamide autour des angles  $\alpha$  et  $\beta$ . La barrière énergétique selon  $\alpha$  est très petite, 1.97 kJ/mol ( $165\text{ cm}^{-1}$ ) au niveau MP2=full/6-311+G(3df,2p).

Les deux positions équivalentes du benzamide illustrent bien que la composante du moment dipolaire électrique sur l'axe  $c$  est non-nulle avec des directions opposées. Si le mouvement de torsion-inversion a lieu, nous allons observer une composante effective selon l'axe  $c$  presque nulle.

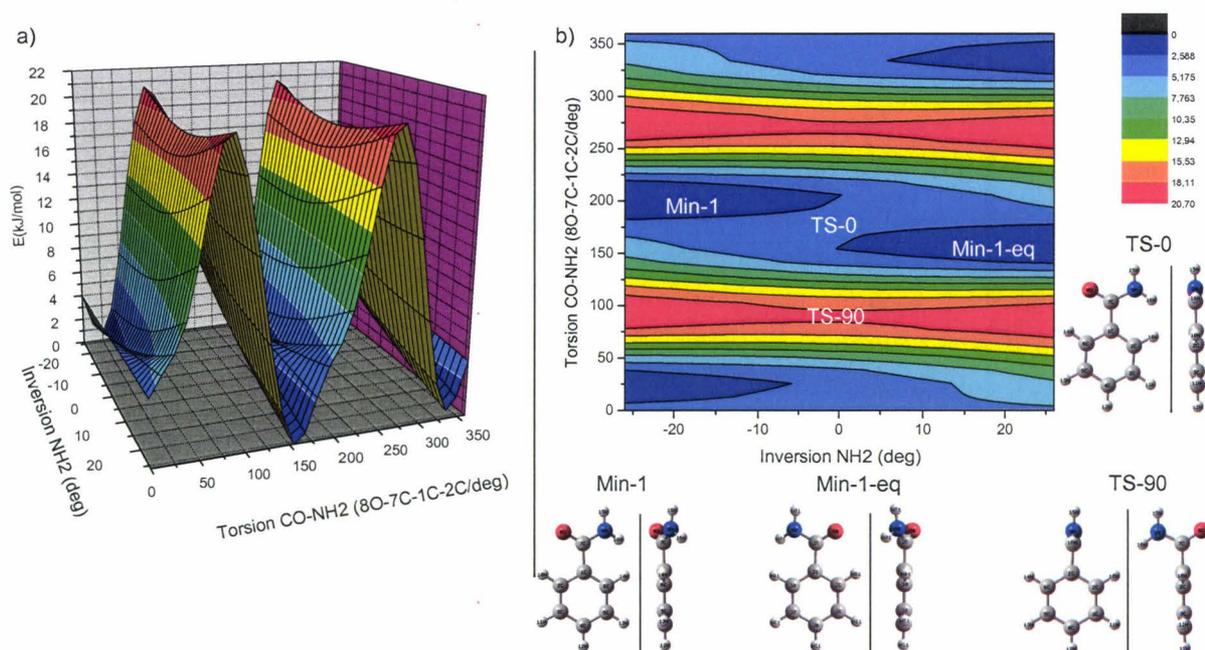
Lorsque les niveaux  $v=0,1$  se trouvent plus bas que la barrière de passage entre les deux configurations équivalentes, nous allons trouver expérimentalement deux structures équivalentes donnant un spectre superposable. Concernant les transitions de type- $c$ , les deux structures équivalentes possèdent un  $\mu_{c(\text{effectif})} \neq 0$  du même module et des signes opposés, les transitions ne seront pas visibles expérimentalement. Par contre, lorsque les niveaux  $v=0,1$  se trouvent plus haut que la barrière de passage, nous trouverons par l'expérience une seule structure qui possède un  $\mu_{c(\text{effectif})} = 0$ . La structure sera plane lorsqu'elle est située à plus haute énergie que la barrière de passage, nous ne parlons plus des deux configurations équivalentes.

### 2) Etude à deux coordonnées de la torsion-inversion

Le mouvement d'inversion-torsion du benzamide a été modélisé par une surface à deux dimensions de l'énergie potentielle (*figure 5.13*) autour de la coordonnée  $\alpha=8O-7C-1C-2C$  (torsion du groupement CONH<sub>2</sub> par rapport au phényl) et l'inversion du groupement amino (NH<sub>2</sub>). Elle a été construite avec une grille de pas de  $5^\circ$  et une optimisation de 250 points au niveau HF/6-31G\*. Ensuite, les maxima et les minima ont été optimisés au niveau B3LYP/aug-

cc-pVTZ. Finalement, un seul conformère est bien trouvé, avec une configuration Min-1 qui présente deux structures équivalentes. Deux états de transition ont été identifiés : TS-0 (structure plane) et TS-90 (groupement fonctionnel CO-NH<sub>2</sub> et phényle à 90°). Les énergies reportées au **tableau 5.10** ont été calculées au niveau MP2=full/6-311+G(3df,2p) pour bien estimer les barrières énergétiques. De plus, un calcul de l'énergie au point zéro (ZPE) a été mené au niveau HF/6-31G\* pour Min-1 et TS-0. Même avec la correction ZPE nous sommes plus bas en énergie que la barrière TS-0.

Dans la surface calculée nous pouvons distinguer deux chemins qui connectent les deux configurations équivalentes du benzamide. Le premier chemin passe par le maximum plan TS-90 à une énergie de 15.69 kJ/mol (1311.3 cm<sup>-1</sup>), c'est une barrière trop élevée pour observer un effet tunnel. Par contre, un deuxième chemin à travers l'état TS-0 à une énergie de 1.56 kJ/mol (130.8 cm<sup>-1</sup>) est plus favorisé énergétiquement. Cette barrière est confirmée par les calculs d'énergie au niveau MP2=full/6-311+G(3df,2p). Nous pensons que c'est le chemin favorisé expérimentalement et que le mouvement d'inversion-torsion du benzamide à travers TS-0 peut expliquer la disparition des transitions de type-c. En absence d'interactions observables dans la région microonde entre les sous-niveaux  $v=0$  et  $v=1$ , la détermination expérimentale de l'énergie qui les sépare reste impossible. Par contre, une étude du spectre infrarouge lointain pourrait aboutir à l'observation de la torsion du groupement amine autour de 58 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 5.13:** Surface d'énergie potentielle du benzamide en fonction des coordonnées concernant le groupe NH<sub>2</sub> (inversion) et le groupe CO-NH<sub>2</sub> (torsion 8O-7C-1C-2C) au niveau HF/6-31G\*. Les deux positions équivalentes de Min-1 sont connectées par les états TS-0 et TS-90. a) Surface représentée à trois dimensions en fonction des deux angles (degrés) et de l'énergie (kJ/mol). b) Surface représentée sous la forme de courbes de niveau en fonction des deux angles balayés. L'énergie est représentée par le code des couleurs : en rouge la plus élevée et en bleu la plus faible.

Energie (kJ/mol)	HF/6-31G*		B3LYP/aug-cc-pVTZ	MP2=full/6-311++G(3df,2p)
	Sans ZPE	Avec ZPE	Sans ZPE	Sans ZPE
Min-1	0.00	0.00	0.00	0.00
TS-90	18.82		15.69	12.47
TS-0	3.33	1.00	1.56	1.97

**Tableau 5.10:** Energie des états de transition TS-0 et TS-90 du benzamide par rapport à la configuration d'équilibre Min-1 à laquelle sont associés deux configurations équivalentes.

### e. Conclusions

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la structure et aux mouvements de grande amplitude de la molécule de benzamide en phase gazeuse dans la région microonde. La caractérisation de deux isotopologues étudiés couple l'expérience microondes à transformée de Fourier avec des calculs *ab initio* de haut niveau. La comparaison des constantes expérimentales de rotation avec celles issues de calculs *ab initio* est très satisfaisante. Une fois de plus, les méthodes/bases qui marchent le mieux pour les constantes principales de rotation sont MP2/VTZ et B3LYP/VTZ avec des différences de moins de 1% par rapport à l'expérience. Concernant l'isotopologue  $C_7H_7^{14}NO$  l'accord entre le tenseur quadripolaire de l'atome  $^{14}N$  *ab initio* et expérimental n'est pas vraiment satisfaisant. Des calculs pour estimer le tenseur à des valeurs différentes de l'angle dièdre de torsion  $\alpha=8O-7C-1C-2C$  sont en cours. L'étude par une surface d'énergie potentielle à deux dimensions (inversion-torsion) met en évidence l'existence de deux configurations équivalentes du benzamide. Le passage par effet tunnel entre ces deux configurations équivalentes à travers d'une barrière de 1.56 kJ/mol explique la disparition des transitions de type-c pour raison de symétrie. Nous estimons que l'étude du spectre dans la région infrarouge lointain peut être très intéressante pour l'étude des mouvements inversion-torsion, notamment le mode de torsion situé aux environs de  $50\text{ cm}^{-1}$ .

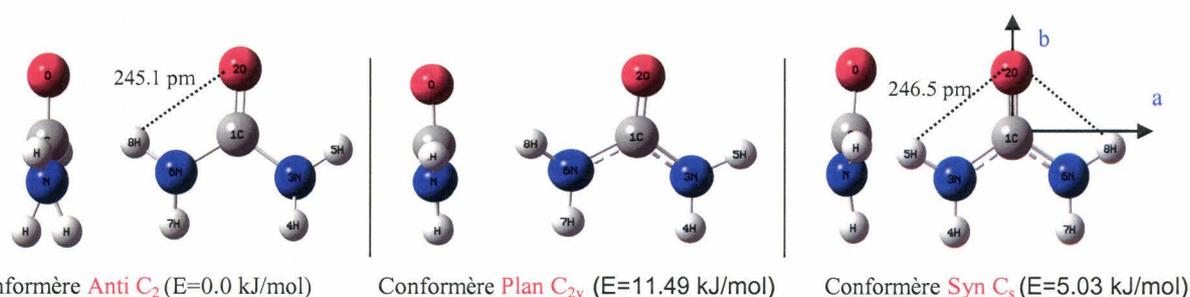
#### 4. Complexe hydraté urée-eau

C'est le premier système que nous avons étudié dans le cadre de cette thèse et celui pour lequel un certain nombre de problèmes sont non résolus. Toutefois, cette étude nous a permis de comprendre la complexité de ces systèmes au niveau expérimental et théorique. Nous avons beaucoup appris de nos erreurs et ceci nous a permis d'envisager avec un autre point de vue et plus de succès les études menées plus tard.

Théoriquement ce problème nous a permis de comprendre quelle est la démarche la plus judicieuse à suivre. Dans un premier temps plusieurs scans de la surface d'énergie potentielle au niveau HF/3-21G\* ont permis l'identification des minima et une première optimisation de la structure à l'équilibre. Après, une optimisation à plus haut niveau (DFT, MP2) a été menée. Ces calculs ont permis la détermination des constantes principales de rotation, l'énergie relative de conformation et le moment électrique dipolaire permanent. La comparaison entre les constantes de rotation expérimentales de la littérature et *ab initio* donne un accord très satisfaisant d'environ 1% pour la molécule d'urée. Concernant le complexe hydraté, les expériences ont été infructueuses mais les résultats théoriques obtenus restent pertinents.

##### a. Introduction et étude de la molécule d'urée

La molécule d'urée ( $\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})\text{NH}_2$ ) est une des molécules d'intérêt biologique les plus simples, elle possède deux groupements amine. C'est un système idéal pour une étude approfondie des propriétés physico-chimiques de petites briques modèles pouvant faire le lien avec la biologie. L'urée et ses dérivés (phényl-urée, diphényl-urée, etc.) sont des dénaturants importants des protéines<sup>28</sup> et des agents antiviraux<sup>29,30</sup>. La structure cristalline de l'urée est plane ( $C_{2v}$ ), en raison de l'existence d'un réseau de liaisons *intermoléculaires* hydrogène<sup>31</sup>. En phase gazeuse (**figure 5.14**), il a été montré par spectroscopie rotationnelle<sup>32,33,34</sup>, électronique<sup>35</sup>, UV-IR<sup>36</sup> et calculs *ab initio*<sup>37,38,39,40</sup> que la molécule d'urée est probablement non-plane. Les calculs *ab initio* prédisent deux conformères pour l'urée en phase gaz, anti ( $C_2$ ) et syn ( $C_s$ ), avec la structure anti la plus stable.



**Figure 5.14:** Structures à l'équilibre des trois conformères de l'urée calculées au niveau MP2/ 6-311++G(d,p)<sup>24</sup> montrant que la molécule est non-plane (sans correction ZPE). Les axes d'inertie (a, b et c) et les énergies relatives de conformation sont donnés. Les distances des liaisons hydrogène sont issues des structures MP2/aug-cc-pVTZ.

La planéité de la molécule d'urée est un sujet d'étude. Plusieurs études spectroscopiques ont été menées dans le temps. En phase cristalline<sup>41</sup> la structure est plane. En phase gaz, la première

étude infrarouge<sup>42</sup> conclut pour une structure plane. Mais, d'après les études microondes sur la formamide<sup>43</sup>, les groupements amino sont pyramidaux et la structure de l'urée est non-plane<sup>44</sup>, ce qui est discuté dans les travaux de Godfrey<sup>45,46</sup> et Hirota<sup>47</sup>, sur base de la valeur du défaut d'inertie à  $v=0$  ( $-0.4 \text{ amu } \text{Å}^2$ ). Rappelons aussi que même si les groupes amino sont pyramidaux, un mouvement de grande amplitude (inversion  $\text{NH}_2$ ) peut donner une structure expérimentale ( $v=0$ ) presque plane même si les calculs *ab initio* prédisent une structure à l'équilibre clairement non-plane ( $\Delta_{\text{anti}} = -0.4 \text{ amu } \text{Å}^2$ ).

Au niveau théorique et afin de mieux comprendre la controverse sur la planéité ou non de la molécule d'urée en phase gazeuse nous avons mené une étude systématique des structures à l'équilibre des conformères syn et anti à différents niveaux de calcul. Aussi, nous avons calculé systématiquement l'énergie relative de conformation avec et sans correction du point zéro (ZPE). Les résultats sont résumés dans le **tableau 5.11**, ainsi qu'une comparaison avec les résultats expérimentaux et *ab initio* publiés<sup>45</sup>.

Le problème n'est pas simple. Le défaut d'inertie expérimental ( $\Delta^0 = -0.425 \text{ amu } \text{Å}^2$ ) est élevé pour une structure plane. Toutefois, cette valeur n'est pas directement comparable à  $\Delta^e$  car  $\Delta^0$  comporte des corrections vibrationnelles qui n'ont pas été déterminées. Au niveau *ab initio* regardons d'abord la valeur des constantes de rotation (A, B et C). Godfrey<sup>45</sup> *et al.* obtiennent des constantes en bon accord pour une structure plane mais calculent (MP2/6-311++G(d,p)) le conformère anti comme étant plus stable (sans correction ZPE). De plus, les mouvements d'inversion des deux groupements  $\text{NH}_2$  pourraient expliquer la disparition des transitions de type-c et un défaut d'inertie non-nul. Notre méthodologie montre bien que la prise en compte de la correction du point zéro (ZPE) semble être très importante. Aux niveaux B3LYP/6-311++G(2df,p) et MP2/aug-cc-pVTZ le conformère anti est prédit comme étant le plus stable. Par contre avec la correction ZPE, les deux conformères présentent un écart en énergie de seulement 0.4 kJ/mol. Aussi, l'énergie relative de conformation a été prédite avec la méthode G3 et nous confirmons que les conformères anti et syn sont énergétiquement très proches ( $\Delta E < 0.1 \text{ kJ/mol}$ ). Il est très difficile de comparer les constantes de rotation car, par rapport aux valeurs expérimentales, l'accord est très bon au niveau B3LYP/6-311++G(2df,p) pour le conformère anti et au niveau MP2/aug-cc-pVTZ pour le conformère syn. Vue l'expérience acquise sur d'autres systèmes, nous pouvons aujourd'hui privilégier les résultats obtenus au niveau MP2/aug-cc-pVTZ qui sont en faveur du conformère syn, à condition de tenir compte des corrections de point zéro. Afin de mieux comprendre les mouvements de grande amplitude associés aux groupes amino, il serait intéressant de construire une surface d'énergie potentielle autour des conformations anti et syn. S'il est clair que la structure expérimentale présente un défaut d'inertie indiquant la présence d'un mouvement de grande amplitude, nous ne sommes pas capables de l'associer à une structure anti ou syn.

		A/MHz	B/MHz	C/MHz	$\Delta/u.\text{\AA}^2$	$\mu_a/D$	$\mu_b/D$	$\mu_c/D$	$E_{\text{rel}}$ (kJ/mol)	ZPE
Expérimental <sup>45</sup>		<b>11233.3</b>	<b>10369.4</b>	<b>5416.6</b>	<b>-0.425</b>	<b>0.00</b>	<b>-3.85</b>	<b>0.00</b>	-	-
MP2/6-311++G(d,p) <sup>ref</sup>	Anti	11053.8	10373.8	5408.2	-0.993	0.00	-3.47	0.00	0.0	-
	Syn	11151.5	10314.8	5394.4	-0.617	0.00	-3.85	1.79	5.0	-
	Plane	11176.7	10403.2	5388.2	0.000	0.00	-4.34	0.00	11.5	-
HF/3-21G*	Plane	11269.9	10585.6	5458.5	-0.000	0.00	-4.66	0.00	-	-
HF/6-31++G**	Anti	11523.2	10518.0	5536.6	-0.627	0.00	-4.19	0.00	0.0	-
	Syn	11592.1	10520.6	5526.0	-0.178	0.00	-4.64	1.04	3.3	0.7
HF/6-311++G(d,p)	Anti	11548.8	10531.4	5549.9	-0.688	0.00	-4.06	0.00	0.0	0.0
	Syn	11617.9	10525.1	5539.1	-0.277	0.00	-4.47	1.26	3.7	0.1
B3LYP/6-311++G(d,p)	Anti	11190.3	10316.7	5408.4	-0.706	0.00	-3.89	0.00	0.0	0.0
	Syn	11260.7	10294.5	5395.8	-0.311	0.00	-4.26	1.23	3.3	0.3
B3LYP/6-311++G(2df,p)	Anti	<b>11243.5</b>	<b>10349.5</b>	<b>5427.7</b>	<b>-0.668</b>	<b>0.00</b>	<b>-3.90</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
	Syn	<b>11312.5</b>	<b>10335.9</b>	<b>5416.8</b>	<b>-0.271</b>	<b>0.00</b>	<b>-4.26</b>	<b>1.11</b>	<b>2.9</b>	<b>0.4</b>
MP2/aug-cc-pVTZ	Anti	<b>11132.8</b>	<b>10427.2</b>	<b>5433.4</b>	<b>-0.849</b>	<b>0.00</b>	<b>-4.03</b>	<b>0.00</b>	<b>0.0</b>	-
	Syn	<b>11220.5</b>	<b>10390.7</b>	<b>5421.6</b>	<b>-0.463</b>	<b>0.00</b>	<b>-4.37</b>	<b>1.18</b>	<b>3.9</b>	-
G3	Anti	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0
	Syn	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1

**Tableau 5.11:** Comparaison des paramètres spectroscopiques pour les trois conformères de la molécule d'urée issus des calculs *ab initio*.

Enfin, la valeur de  $\chi_{\text{cc}} \approx -4.0$  MHz du tenseur quadripolaire<sup>33,34</sup> de l'atome de  $^{14}\text{N}$  est caractéristique d'un groupe amino plan et non pyramidal, mais encore une fois ceci est une valeur effective qui peut être due à la moyenne résultante de deux configurations avec des groupements amino pyramidaux.

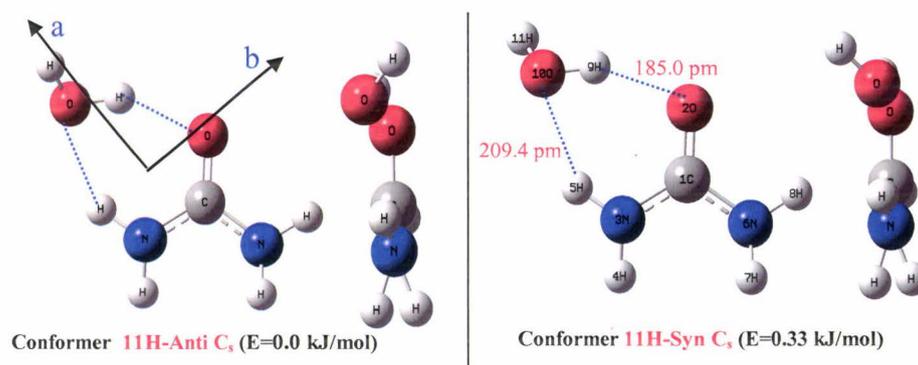
### b. Etude théorique de la micro-solvation de la molécule d'urée

Certaines études théoriques indiquent que le processus dynamique de repliement dans les protéines (formation de la structure secondaire) serait initié par micro-solvation d'une molécule spécifique, par exemple un acide aminé. Il est donc important de comprendre la formation de complexes moléculaires avec l'eau et de caractériser leur structure. Par ailleurs, l'urée ( $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ) en solution acide ( $\text{pH} < 7$ ) a notamment pour propriété de dénaturer les protéines (démanteler la structure tertiaire), et elle est utilisée pour caractériser ce processus<sup>28</sup>. L'urée étant présente dans l'organisme humain en solution aqueuse, l'étude de sa micro-solvation est donc importante. D'un point de vue physico-chimique, ce processus de micro-solvation peut être idéalement étudié en phase gazeuse, grâce au contrôle des conditions expérimentales, et de la modélisation des signaux observés au niveau quantique et aux calculs *ab initio*.

A notre connaissance, il n'y a pas encore eu de caractérisation en phase gaz du système urée-eau. Par contre il existe plusieurs travaux, théoriques et expérimentaux, sur le système urée-eau en solution et à l'état solide. P.O. Åstrand *et al.*<sup>48,49</sup> ont calculé que le complexe urée-eau est stabilisé par une énergie de -10.9 kcal/mol par rapport aux molécules mères séparées. Aussi, ils ont mené des calculs de dynamique moléculaire sur l'urée entourée de 210 molécules d'eau pour étudier les propriétés de polarisation de la dissolution en présence d'urée. La molécule d'urée

augmente la solubilité de molécules organiques dans l'eau et est propice à certains processus biologiques. X. Hoccart *et al.*<sup>50</sup> ont étudié le spectre Raman de solutions d'urée-eau et concluent que la molécule d'urée est plane. C. Lee *et al.*<sup>51</sup> ont étudié par des calculs DFT les différentes structures de complexes urée-(eau)<sub>n</sub> et (urée)<sub>2</sub>-(eau)<sub>n</sub> (n<5) et concluent qu'en phase liquide le dimère de l'urée sera détruit quand le nombre n de molécules d'eau environnantes est supérieur à n=2. J. Grdadolnik *et al.*<sup>52</sup> ont étudié le spectre infrarouge du système urée-eau en phase solide et liquide. Seul un petit nombre de molécules d'eau (2 ou 3) suffisent à stabiliser l'urée en solution. Par contre, une étude théorique menée par T. Ishida *et al.*<sup>53</sup> et A. Caballero-Herrera *et al.*<sup>54</sup> concluent que la molécule d'urée en solution aqueuse est clairement non-plane, plus proche de sa structure en phase gaz que dans sa phase solide.

Au niveau théorique, modéliser par chimie quantique les complexes formés par liaison(s) hydrogène(s) nécessite la prise en compte d'effets énergétiques autres que celui liée à l'attraction coulombienne. Nous avons choisi de contourner cette difficulté en utilisant une méthode couramment employée qui consiste à travailler avec un potentiel coulombien et des fonctions étendues qui prennent en compte la polarisation et la portée à longue distance de ces liaisons hydrogène. Nous avons considéré les différentes configurations du complexe urée-eau, en fonction de la position de la molécule d'eau relativement à l'urée, ainsi qu'avec l'oxygène de l'eau ou les azotes de l'urée comment donneurs d'électrons. Les scans de la surface d'énergie potentielle au niveau HF/3-21G\* nous ont permis de repérer essentiellement un conformère dont la structure est présentée dans la **figure 5.15**. La molécule d'eau est proche du plan moléculaire de l'urée et stabilisée par deux liaisons *intermoléculaires* hydrogène. Les deux positions différentes de la molécule d'eau sont similaires à celles des conformères CC-W-1 et CC-W-2 du complexe hydraté du glycolaldéhyde (**chap. 4**). En effet, l'atome d'oxygène 10O possédant deux orbitales avec deux électrons chacune, deux positions actives sont disponibles pour former une liaison hydrogène avec l'atome 5H (groupe amino de l'urée).



**Figure 5.15:** Structure à l'équilibre des deux conformères les plus stables du complexe urée-eau. Les structures ont été optimisées au niveau B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les énergies relatives rapportées ont été calculées au niveau G3MP2B3. Les axes d'inertie (a, b et c) et les énergies relatives de conformation sont donnés.

La structure de chacun des deux conformères, 11H-Anti et 11H-Syn, a été optimisée à différents niveaux : HF/6-31+G\*, HF/6-311++G(d,p), B3LYP et MP2 en utilisant pour les atomes lourds et les hydrogènes des fonctions gaussiennes polarisées et diffuses de type 6-

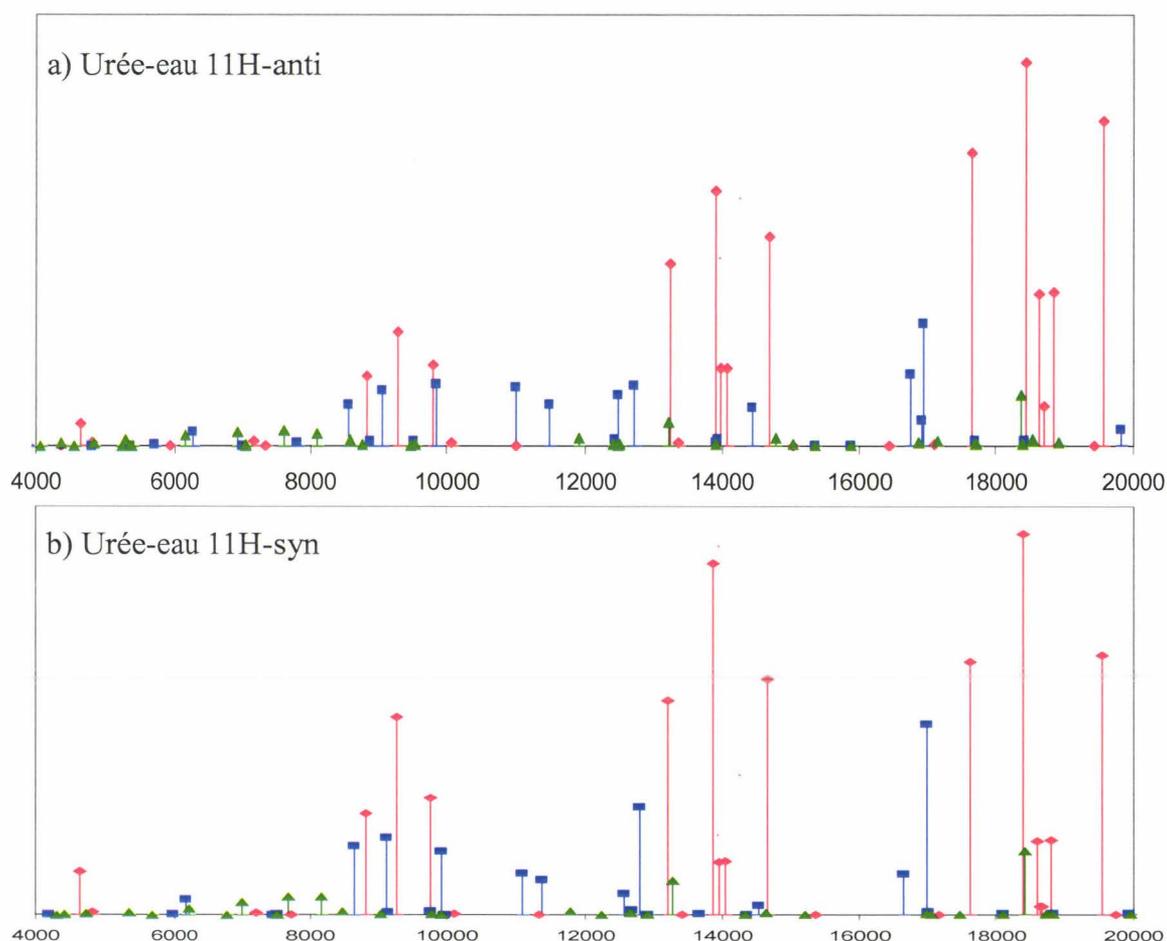
311++G(d,p) et 6-311++G(2df,p). Ce niveau de calcul n'est pas encore suffisant pour estimer correctement les constantes principales de rotation ainsi que les énergies relatives des conformères. Nous avons essayé de prendre en compte plus correctement la corrélation électronique grâce aux fonctions de Dunning de type aug-cc-pVTZ, au niveau B3LYP. Cela suppose déjà un coût computationnel considérable. De plus, l'énergie relative de conformation a été calculée aux niveaux G3, G3MP2B3, MP2/aug-cc-pVnZ (n=T, Q, avec une structure B3LYP/aug-cc-pVTZ). Deux calculs ont été menés sans résultat concluant : d'abord une optimisation au niveau CCSD(T)/aug-cc-pVTZ qui n'a pas abouti en raison de la taille du problème ; ensuite un calcul avec MolPro qui est mieux optimisé pour ce type de méthode, mais qui n'a pas donné de résultat concluant pour des raisons similaires. Les résultats sont résumés dans le *tableau 5.12*.

		A/MHz	B/MHz	C/MHz	$\Delta/u.\text{\AA}^2$	$\mu_a/D$	$\mu_b/D$	$\mu_c/D$	$E_{\text{rel}}$ (kJ/mol)	ZPE
B3LYP/6-311++G(d,p)	11H-Anti	10609.7	2573.7	2089.2	-2.091	2.61	1.84	1.13	0.00	0.00
	11H-Syn	10669.6	2568.8	2083.3	-1.523	2.71	1.82	1.02	0.33	0.20
B3LYP/6-311++G(2df,p)	11H-Anti	10654.1	2574.9	2091.6	-2.089	2.79	1.94	1.16	0.00	0.00
	11H-Syn	10719.8	2571.3	2086.5	-1.474	2.86	1.91	1.03	0.29	0.11
<b>B3LYP/aug-cc-pVTZ</b>	<b>11H-Anti</b>	<b>10648.8</b>	<b>2571.6</b>	<b>2089.8</b>	<b>-2.147</b>	<b>2.84</b>	<b>1.98</b>	<b>1.10</b>	<b>0.00</b>	-
	<b>11H-Syn</b>	<b>10719.3</b>	<b>2567.9</b>	<b>2084.3</b>	<b>-1.486</b>	<b>2.91</b>	<b>1.95</b>	<b>0.97</b>	<b>0.23</b>	-
MP2/6-311++G(2df,p)	11H-Anti	10611.9	2606.2	2113.2	-2.385	2.67	1.98	1.11	0.00	-
	11H-Syn	10698.7	2601.9	2106.5	-1.558	2.76	1.95	1.01	0.36	-
MP2/aug-cc-pVTZ <sup>a</sup>	11H-Anti	-	-	-	-	-	-	-	0.00	-
	11H-Syn	-	-	-	-	-	-	-	0.29	-
MP2/aug-cc-pVQZ <sup>a</sup>	<b>11H-Anti</b>	-	-	-	-	-	-	-	<b>0.00</b>	-
	<b>11H-Syn</b>	-	-	-	-	-	-	-	<b>0.26</b>	-
G3	11H-Anti	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
	11H-Syn	-	-	-	-	-	-	-	-	0.26
G3MP3B3	11H-Anti	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00
	11H-Syn	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33

<sup>a</sup> Calcul d'énergie avec une structure B3LYP/aug-cc-pVTZ.

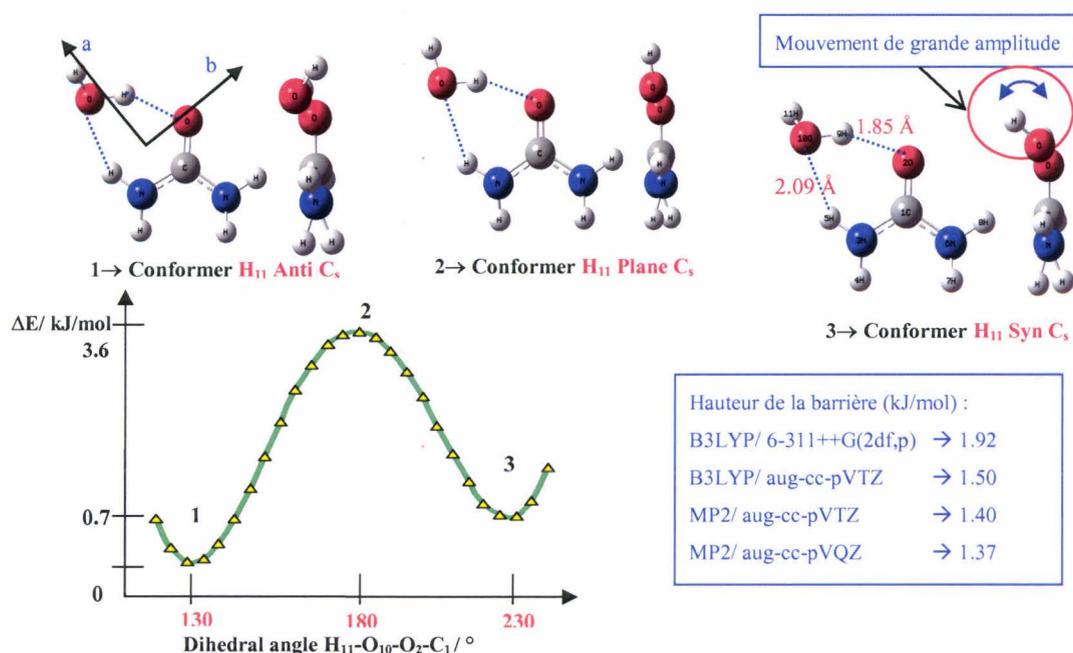
**Tableau 5.12:** Comparaison des paramètres spectroscopiques pour le conformère le plus stable du complexe urée-eau issus des calculs *ab initio*.

Les constantes de rotation des conformères 11H-Anti et 11H-Syn restent suffisamment différentes pour pouvoir les distinguer par leur spectre microonde. La *figure 5.16* illustre les spectres prédits dans la région 4-20 GHz pour les conformères 11H-anti et 11H-syn à partir de la structure issue du calcul B3LYP/aug-cc-pVTZ. Le défaut d'inertie calculé montre bien que les structures 11H-Anti ( $\Delta = -2.147 \text{ amu.\AA}^2$ ) et 11H-Syn ( $\Delta = -1.486 \text{ amu.\AA}^2$ ) ne sont pas planes. Ceci est dû en grande partie à la position hors plan de l'atome 10O de l'eau. Par contre nous avons calculé systématiquement l'énergie relative des conformations, avec et sans correction du point zéro. A priori, le conformère le plus stable est 11H-Anti (même avec la correction ZPE) avec une différence d'environ 0.26 kJ/mol (MP2/aug-cc-pVQZ) par rapport au conformère 11H-Syn. Cette différence est trop petite pour confirmer la stabilité relative d'une des deux structures, c'est l'expérience qui confirmera ce fait.



**Figure 5. 16:** Spectres théoriques dans la région 4-20 GHz calculés avec SPCAT à partir de la structure à l'équilibre issue du calcul B3LYP/ aug-cc-pVTZ pour les conformères 11H-Anti (a) et 11H-syn (b) du complexe urée-eau,  $T_{rot} = 1$  K. L'échelle horizontale est en MHz et l'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité. Etiquetage des transitions : ● = type-a, ■ = type-b, ▲ = type-c.

Par contre, il semble raisonnable que des mouvements de grande amplitude associés à la molécule d'eau puissent être présents. Nous avons calculé la barrière énergétique pour déterminer si un mouvement de grande amplitude associé à l'atome hydrogène non-lié de la molécule d'eau est possible. Notre démarche a été de faire des scans (sans optimisation de structure) de l'angle dièdre 11H10O2O1C aux niveaux B3LYP/ 6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(2df,p) et B3LYP/aug-cc-pVTZ. La structure de deux minima (11H-Anti et 11H-Syn) et le maximum (11H Plan) a été optimisée aux niveaux B3LYP/ 6-311++G(2df,p) et B3LYP/aug-cc-pVTZ. Ensuite, à partir de la structure B3LYP/ aug-cc-pVTZ nous avons estimé les différences d'énergie aux niveaux MP2/ aug-cc-pVnZ ( $n=T, Q$ ). La **figure 5.17** résume les résultats. La différence énergétique entre les deux minima est donnée dans le **tableau 5.12**. La valeur de la barrière énergétique est très petite, de l'ordre de 1.37 kJ/mol au niveau MP2/aug-cc-pVQZ. Un mouvement de grande amplitude est peut être observable expérimentalement.



**Figure 5. 17:** Scan (sans optimisation de structure) de la surface d'énergie potentielle du complexe urée-eau en fonction de la coordonnée de grande amplitude associée à l'hydrogène non-lié de l'eau (11H) au niveau B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les deux positions, 11H-Anti et 11H-Syn, diffèrent très peu en énergie ( $\Delta E=0.7$  kJ/mol). La valeur de la barrière calculée est très faible.

La structure du conformère urée-eau 11H-Anti ressemble fortement à celle du glycolaldéhyde-eau. Dans le futur une approche similaire à celle adoptée pour le complexe hydraté du glycolaldéhyde (*chap. 4*) pourrait être suivie pour le complexe urée-eau. L'étude de la flexibilité conformationnelle à l'aide d'une surface d'énergie potentielle à deux dimensions semble une stratégie pertinente. Dans le cas d'urée-eau nous pouvons avoir deux positions équivalentes du conformère 11H-Anti selon que la molécule d'eau passe d'un côté du plan moléculaire de l'urée à l'autre côté, en mettant en jeu le conformère 11H-Syn. Les coordonnées à faire varier sont 11H10O2O1C (liaison OH libre de l'eau) et l'inversion d'un des groupes amino.

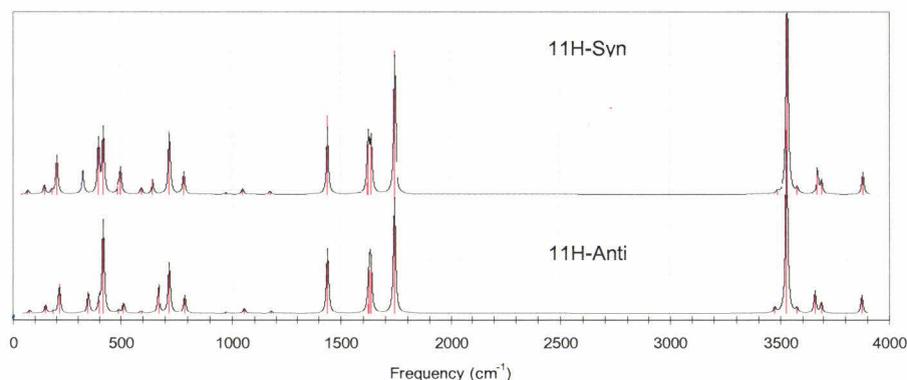
Le *tableau 5.13* illustre les résultats d'un calcul préliminaire du tenseur quadripolaire de l'atome  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) pour les conformères 11H-Anti et 11H-Syn d'urée-eau, ainsi qu'une comparaison avec le tenseur de l'urée. Pour l'isotopologue ( $^{14}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{14}\text{NH}_2$ ) le spectre présentera une structure hyperfine caractéristique associée aux deux atomes identiques  $^{14}\text{N}$ . Par contre dans le complexe hydraté, les deux atomes  $^{14}\text{N}$  ne sont plus identiques et la structure hyperfine sera différente. Nous avons estimé le tenseur quadripolaire des atomes 3N (amino lié à l'eau) et 6N (amino libre) aux niveaux HF/3-21G\* et B3LYP/ aug-cc-pVTZ. Les valeurs dans le repère principal d'inertie de  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$ ,  $\chi_{cc}$  de l'atome 6N semblent comparables à celles obtenues pour l'urée. Ce résultat est logique car l'atome 6N est loin de la molécule d'eau et le tenseur ne doit pas être très perturbé. Par contre le tenseur associé à l'atome 3N est fortement perturbé car cet atome fait partie du groupe amino directement lié par une liaison hydrogène *intermoléculaire* à l'eau. La valeur de  $\chi_{cc}=-3.73$  pour 3N (B3LYP/VTZ) met en évidence un groupe amino non-

plane. Ces résultats préliminaires sont comparables à ceux obtenus pour le complexe formamide-eau<sup>55</sup>.

Paramètre	Urée <sup>34</sup>	Urée - eau			
	Expérience	B3LYP/ aug-cc-pVTZ			
		<sup>14</sup> N	11H-Anti		11H-Syn
		<sup>14</sup> N (6)	<sup>14</sup> N (3)	<sup>14</sup> N (6)	<sup>14</sup> N (3)
$\chi_{aa}$ /MHz	2.2005(26)	2.18	1.32	2.12	1.39
$\chi_{bb}$ /MHz	1.8884(29)	1.68	2.15	1.68	2.18
$\chi_{cc}$ /MHz	-4.0889	-3.85	-3.47	-3.81	-3.57
$\chi_{ab}$ /MHz	-	-0.02	-0.24	-0.04	-0.17
$\chi_{ac}$ /MHz	-	-0.47	0.71	-0.73	0.44
$\chi_{bc}$ /MHz	-	-0.62	0.94	-0.56	0.88
$\chi_{xx}$ /MHz	2.2005	2.22	1.41	2.22	1.42
$\chi_{yy}$ /MHz	1.8884	1.74	2.32	1.74	2.32
$\chi_{zz}$ /MHz	-4.0889	-3.95	-3.73	-3.95	-3.74
$\eta^{(N)}$ /MHz	-0.08	-0.12	0.24	-0.12	0.24

**Tableau 5.13:** Comparaison des tenseurs quadripolaires des atomes <sup>14</sup>N de l'urée (expérience) et du complexe urée-eau (*ab initio*). Le paramètre d'asymétrie ( $\eta$ ) est également donné.

Finalement nous avons calculé le spectre de fréquences harmoniques de vibration pour les conformères 11H-Anti et 11H-Syn au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p) parce que nous pensons qu'il serait intéressant de sonder la région infrarouge lointain (mouvements de grande amplitude) qui peut différencier ces deux structures. La **figure 5.18** indique que les spectres sont quasi équivalents sauf dans la région autour de 500 cm<sup>-1</sup> où nous trouvons les bandes associées aux déformations du groupe amino (urée) et 11H-10O (eau).

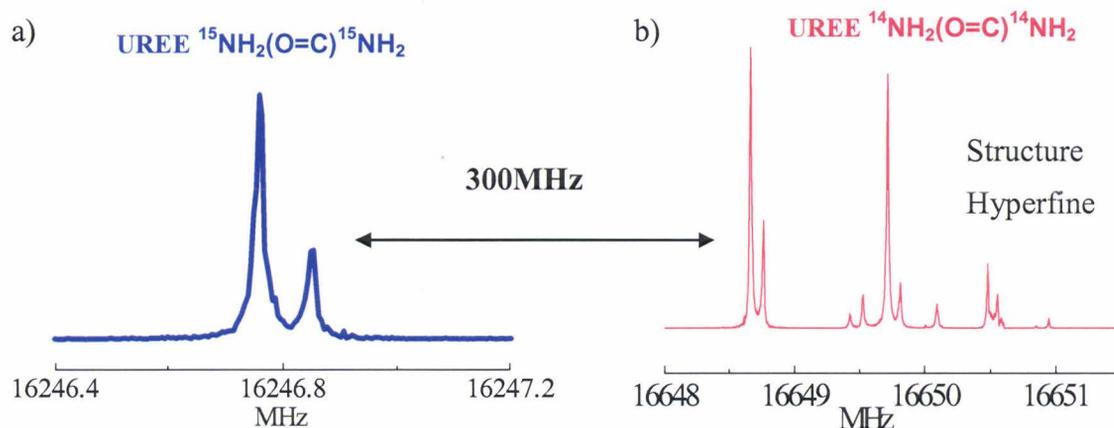


**Figure 5. 18:** Spectres des fréquences harmoniques calculées pour les conformères 11H-Anti (E= 0.0 kJ/mol) et 11H-Syn (E= 0.1 kJ/mol) au niveau B3LYP/ 6-311++G(2df,p). La région en fréquences qui permet de distinguer ces deux conformères est autour de 500 cm<sup>-1</sup>.

### c. Résultats expérimentaux : le complexe ammoniac-eau

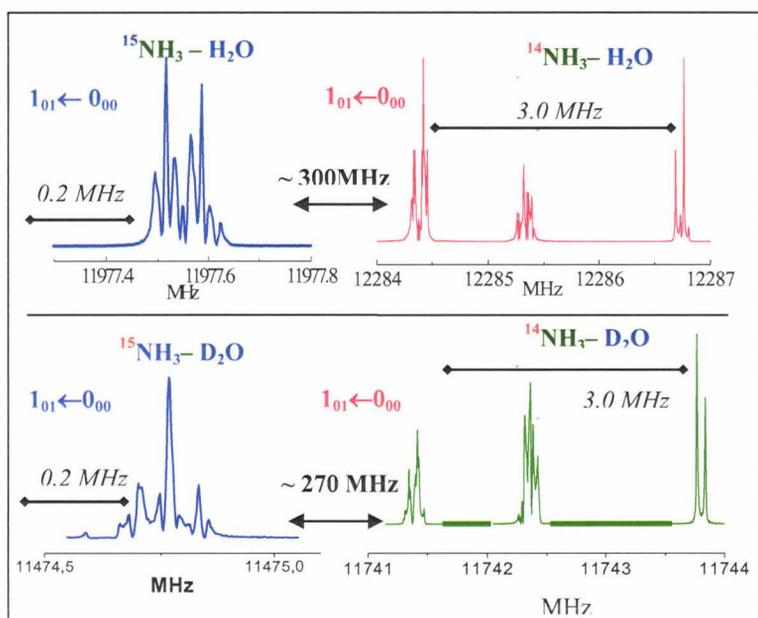
Expérimentalement nous avons appris à contrôler les conditions expérimentales pour la vaporisation de molécules fragiles dans l'injecteur chauffé. La température est le paramètre le plus délicat à régler. Le problème est que ce type de molécules se décompose très vite lorsqu'on les chauffe et une solution de compromis s'impose. Pour l'urée, une température d'environ 393 K a

été choisie. La pression est un autre paramètre important à régler, nous avons fait des tests avec différents gaz porteurs comme le Ne, He et Ar et à différentes pressions. Le gaz porteur qui donne les meilleurs résultats au niveau de la sensibilité est le Ne avec des pressions comprises entre 3-4 bars. La **figure 5.19** illustre un exemple de transition à haute résolution pour les isotopologues ( $^{14}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{14}\text{NH}_2$ ) et ( $^{15}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{15}\text{NH}_2$ ) de l'urée. La structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome de  $^{14}\text{N}$  est très bien résolue.



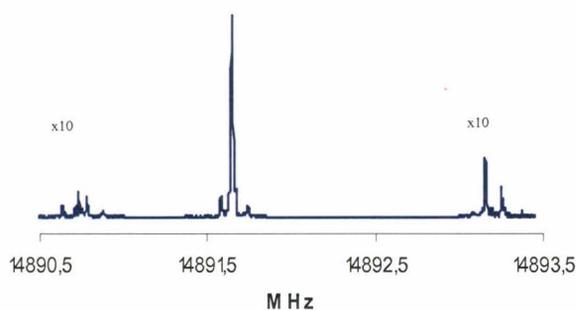
**Figure 5. 19:** Spectre à haute résolution de la transition de type-b ( $\mu_b = 3.8 \text{ D}$ )  $J_{KaKc}=1_{00}-0_{00}$  pour l'isotopologue  $^{15}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{15}\text{NH}_2$  (a) et  $^{14}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{14}\text{NH}_2$  de l'urée (b) montrant une structure hyperfine très bien résolue (de gauche à droite)  $\Delta F_1$ ,  $\Delta F=21-00$ ,  $21-22$ ,  $11-11$ ,  $23-22$ ,  $12-11$ ,  $01-00$ ,  $01-22$ ,  $22-22$ ,  $10-11$  pour l'isotopologue  $^{14}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{14}\text{NH}_2$ . Axe vertical en échelle logarithmique, l'axe horizontal est en MHz. Conditions expérimentales :  $P_{\text{Ne}} = 1.5 \text{ bars}$ ,  $T_{\text{inj}} = 393 \text{ K}$ ,  $T_{\text{rot}} = 0.5 - 1 \text{ K}$ , 100 jet de gaz de gaz à  $1.5 \text{ Hz}$ ,  $2 \mu\text{s}$  de polarisation microondes,  $-10 \text{ dBm}$  ( $250 \mu\text{W}$ ),  $700 \mu\text{s}$  de durée d'injection.

Nous avons ensuite optimisé les conditions expérimentales pour l'étude des complexes hydratés de l'urée. Nous avons utilisé la ligne à vide équipée d'un bulleur décrite au **chapitre 3**. Malheureusement, il semble que les conditions expérimentales n'étaient pas optimales car nous avons détecté des signaux très intenses associés au complexe ammoniac-eau ( $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) déjà étudié<sup>56</sup>. En fait, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est un produit de décomposition (de déshydratation) de l'urée. La **figure 5.20** illustre un exemple de transition à haute résolution pour les isotopologues ( $^{14}\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) et ( $^{15}\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) de l'ammoniac. La structure hyperfine due au spin nucléaire de l'atome de  $^{14}\text{N}$  est très bien résolue. De plus, le spectre se complique en raison de la présence de mouvements de grande amplitude associés à la rotation et à l'inversion de l'ammoniac<sup>57,58</sup>.



**Figure 5. 20:** Spectre à haute résolution de la transition de type-a  $J_{KaKc}=1_{01}-0_{00}$  pour les isotopologues  $^{14}\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $^{14}\text{NH}_3\text{-D}_2\text{O}$ ,  $^{15}\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  et  $^{15}\text{NH}_3\text{-D}_2\text{O}$ . Axe vertical en échelle logarithmique, l'axe horizontal est en MHz. Conditions expérimentales :  $P_{\text{Ne}} = 1.5$  bars,  $T_{\text{inj}} = 393$  K,  $T_{\text{rot}} = 0.5 - 1$  K, 100 jet de gaz de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu\text{s}$  de polarisation microondes, -10 dBm (250  $\mu\text{W}$ ), 700  $\mu\text{s}$  de durée d'injection.

Rétrospectivement nous pensons que le problème principal a été la température de travail très élevée (120 °C) qui favorise la décomposition de l'urée et la diminution des signaux associés au dimère de l'eau. En fait, nous avons compris quelque temps après que la formation des complexes hydratés nécessite, entre autres conditions, la présence de signaux intenses associées à la molécule mère : (sucre/amine) et au dimère de l'eau. En analysant plus en détail les spectres obtenus, nous nous apercevons de la présence de transitions plus faibles (**figure 5.21**) montrant une structure hyperfine. A ce jour aucune analyse du complexe urée-eau n'est achevée.



**Figure 5. 21:** Spectre à haute résolution d'une transition inconnue autour de 15 GHz obtenue avec un mélange  $^{14}\text{NH}_2(\text{O}=\text{C})^{14}\text{NH}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Axe vertical en échelle logarithmique, l'axe horizontal est en MHz. Conditions expérimentales :  $P_{\text{Ne}} = 3.5$  bars,  $T_{\text{inj}} = 393$  K, 100 jets de gaz à 1.5 Hz, 2  $\mu\text{s}$  de polarisation microondes, -7 dBm (200  $\mu\text{W}$ ), 1200  $\mu\text{s}$  de durée d'injection.

#### d. Conclusions et perspectives

Les premières expériences envisageant la détection des complexes hydratés de l'urée ont été infructueuses. Le problème principal reste les produits de décomposition, notamment l'ammoniac. Des expériences avec un contrôle plus optimal de la température et de l'intensité des signaux des molécules mères (urée) et du dimère de l'eau sont envisagées. Il serait aussi très intéressant de déterminer expérimentalement la structure du complexe monohydraté et de voir les analogies par rapport au complexe glycolaldéhyde-eau.

A plus long terme, l'étude des complexes avec D<sub>2</sub>O et DHO peut donner des informations sur les mouvements de grande amplitude.

Au niveau *ab initio* il reste à confirmer la validité des barrières calculées concernant les mouvements de grande amplitude de 11 H. De plus, nous aimerions étudier ces mouvements en incluant le mouvement de torsion-inversion du groupe amino et valider une démarche du même type que pour le système glycolaldéhyde-eau.

#### 5. Références bibliographiques du chapitre 5

---

<sup>1</sup> L. Stryer, « *Biochemistry* » 4th edition, 9th printing, W. H. Freeman and Company, New York (2000).

<sup>2</sup> <http://www-lfp.cea.fr/>.

<sup>3</sup> W. Chin, F. PiuZZi, I. Dimicoli, M. Mons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1033 (2006).

<sup>4</sup> W. Chin, F. PiuZZi, J.P. Dognon, I. Dimicoli, B. Tardivel, M. Mons, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11900 (2005).

<sup>5</sup> <http://www3.uva.es/gem/>

<sup>6</sup> M. Eugenia Sanz, A. Lessari, M. Isabel Peña, V. Vaquero, V. Cortijo, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3812 (2006).

<sup>7</sup> A. Lessari, E. J. Cocinero, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2572 (2005).

<sup>8</sup> V.P. Manea, K.J. Wilson, J.R. Cable, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2033 (1997).

<sup>9</sup> J.A. Dickinson, M.R. Hockridge, E.G. Robertson, J.P. Simons, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6938 (1999).

<sup>10</sup> P. Ottaviani, S. Melandri, A. Maris, P.G. Favero, W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.*, **205**, 173 (2001).

<sup>11</sup> S. Blanco, J.C. Lopez, A. Lessari, W. Caminati, J.L. Alonso, *Mol. Phys.*, **103**, 1473 (2005).

<sup>12</sup> J.-R. Aviles Moreno, T.R. Huet, D. Petitprez, *J. Mol. Struct.*, **780-781**, 234 (2006).

<sup>13</sup> J.-R. Aviles Moreno, D. Petitprez, T.R. Huet, *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 411 (2006).

<sup>14</sup> H.M. Pickett, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1715 (1972).

<sup>15</sup> H.P. Benz, A. Bauder and Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 156 (1966).

<sup>16</sup> I.C. Bowater, J.M. Brown and A. Carrington, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **333**, 265 (1973).

<sup>17</sup> A.J.R. Bourn, D.G. Gillies, E.W. Randall, *Tetrahedron*, **20**, 1811 (1966).

<sup>18</sup> T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, New York, 2002 (Chapter 15).

<sup>19</sup> T. Helgaker, J. Gauss, P. Jorgensen, J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6430 (1997).

- <sup>20</sup>H. Takeuchi, M. Sato, T. Tsuji, H. Takashima, T. Egawa, S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, **485-486**, 175 (1999).
- <sup>21</sup>Q. Gao, G. A. Jeffrey, J. R. Rubble, R. K. McMullan, *Acta Cryst. B*, **47**, 742 (1991).
- <sup>22</sup>T. Takeshima, H. Takeuchi, T. Egawa, S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, **644**, 197 (2003).
- <sup>23</sup>B. Vogelsanger, R. D. Brown, P. D. Godfrey, A. P. Pierlot, *J. Mol. Spectrosc.*, **145**, 1 (1991).
- <sup>24</sup>“DALTON, a molecular electronic structure program, Release 1.2 (2001)”, written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hetttema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfenning, K. O. Sylverester-Hvid, P. R. Taylor, and O. Vahtra.
- <sup>25</sup>T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997); A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.*, **111**, 4424 (1999).
- <sup>26</sup>D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6104; D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7059 (1993).
- <sup>27</sup>Eva Askeland, Harald Møllendal, Einar Uggerud, Jean-Claude Guillemin, Juan Ramon Aviles Moreno, Jean Demaison, Thérèse Huet, *J. Phys. Chem. A*, *in press* (2006).
- <sup>28</sup>D. Neri, M. Billeter, G. Wider, K. Wüthrich, *Science*, **257**, 1559 (1992).
- <sup>29</sup>D. C. DeLong, R. L. Stone, K. Kisner and C. J. Paget, *J. Med. Chem.*, **12**, 1010 (1969).
- <sup>30</sup>D. C. DeLong, R. L. Stone, K. Kisner and C. J. Paget, *J. Med. Chem.*, **12**, 1016 (1969).
- <sup>31</sup>P. Vaughan and J. Donahue, *Acta Crystallogr.*, **5**, 530 (1952).
- <sup>32</sup>P. D. Godfrey, R. D. Brown and A. N. Hunter, *J. Mol. Struct.*, **413-414**, 405 (1997).
- <sup>33</sup>S. Kassi, D. Petitprez and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.*, **228**, 293 (2004).
- <sup>34</sup>U. Kretschmer, D. Consalvo, A. Knaack, W. Schaade, W. Stahl and H. Dreizler, *Mol. Phys.*, **87**, 1159 (1996).
- <sup>35</sup>F. Lecomte, B. Lucas, G. Grégoire, J. P. Schermann and C. Desfrancois, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3120 (2003).
- <sup>36</sup>F. Lecomte, B. Lucas, G. Grégoire, J. P. Schermann and C. Desfrancois, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3120 (2003).
- <sup>37</sup>R. Emery, N.A. Macleod, L.C. Snoek, J.P. Simons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2816 (2003).
- <sup>38</sup>A.M.J. Sanchez de Meras, I. Garcia Cuesta, H. Kock, *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 469 (2001).
- <sup>39</sup>A. Masunov, J.J Dannenberg, *J. Phys. Chem.*, **103**, 178 (1999).
- <sup>40</sup>P. Skurski, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8373 (2001).
- <sup>41</sup>S. Swaminathan, B.M. Craven, and R.K. McMullan, *Acta Crystallogra. Sect. B*, **40**, 300 (1984); S. Swaminathan, B.M. Craven, M.A. Spackman and R.F. Stewart. *Acta Crystallogra. Sect. B*, **40**, 98 (1984).
- <sup>42</sup>R.D Waldron, R.M. Badger. *J. Chem. Phys.*, **18**, 566 (1951).
- <sup>43</sup>C.C. Costain, J.M. Dowling. *J. Chem. Phys.*, **32**, 158 (1960).
- <sup>44</sup>S.T. King, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 165 (1972).
- <sup>45</sup>R.D. Brown, P.D. Godfrey, B. Kleibömer, *J. Mol. Spectrosc.*, **124**, 34 (1987).
- <sup>46</sup>R.D. Brown, P.D. Godfrey. J. Storey, *J. Mol. Spectrosc.*, **58**, 445 (1975).
- <sup>47</sup>E. Hirota, R. Sugisaki, C.J. Nielsen, G.O. Sørensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **49**, 251 (1974).

- <sup>48</sup>P.O Åstrand, A. Wallqvist, G. Karlstöm, P. Linse, *J. Chem. Phys.*, **95** (11), 8419 (1991).
- <sup>49</sup>P.O Åstrand, A. Wallqvist, G. Karlstöm, *J. Chem. Phys.*, **100** (2), 1262 (1994).
- <sup>50</sup>X. Hoccart, G. Turrel, *J. Chem. Phys.*, **99** (11), 8498 (1993).
- <sup>51</sup>C. Lee, E.A. Stahlberg, G. Fitzgerald, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17737 (1995).
- <sup>52</sup>J. Grdadolnik, Y. Maréchal, *J. Mol. Struct.*, 615, 177 (2002).
- <sup>53</sup>T. Ishida, P.J. Rossky, E.W. Castner, *J. Phys. Chem.B*, **108**, 17583 (2004).
- <sup>54</sup>A. Caballero-Herrera, L. Nilsson, *J.Mol. Struct.: THEOCHEM*, **758**, 139 (2006).
- <sup>55</sup>R. D. Suenram, G. T. Fraser, F. J. Lovas, C. W. Gillies and J. Zozom, *J. Chem. Phys.*, **89** (10), 6141 (1988).
- <sup>56</sup>P. Herbine, T.R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, **83** (8), 3768 (1985).
- <sup>57</sup>P.A. Stockman, R.E. Bumgarner, S. Suzuki, G.A. Blake, *J. Chem. Phys.*, **96** (4), 2496 (1992).
- <sup>58</sup>G.T. Fraser, R.D. Suenram, *J. Chem. Phys.*, **96** (10), 7287 (1992).



## **PARTIE 2 :**

**Flexibilité conformationnelle  
dans les amines, les sucres, et  
leurs complexes hydratés**

## **CHAPITRE 6 :**

**Etude de la molécule chirale  
CHClFI**

Le travail présenté dans ce chapitre a fait objet de deux publications que le lecteur pourra trouver en *annexe 8* et *annexe 9*. Il a été réalisé au cours de la première année de thèse (2003-2004), pendant laquelle j'ai eu l'opportunité de travailler avec Arnaud CUISSET qui a passé un an dans notre laboratoire en temps que ATER (attaché temporaire d'enseignement et de recherche). La molécule de CHCIFI a été le premier système que nous avons étudié grâce au spectromètre à impulsions microondes. Nous nous sommes familiarisés avec l'enregistrement expérimental et l'analyse des spectres de rotation complexes présentant une structure hyperfine. Aussi, l'étude *ab initio* de ce système nous a permis de nous familiariser avec les démarches à suivre dans l'étude des molécules rigides contenant des atomes lourds.

## 1. Introduction et motivations

Les molécules chirales sont notamment étudiées pour observer l'effet de violation de parité. Cet effet est bien connu dans les atomes mais il n'a pas été encore observé dans les molécules. D'après les calculs théoriques, c'est la force d'interaction faible la responsable de la rupture de la symétrie (*figure 6.1*) entre les énantiomères S et R d'une molécule chirale. Le groupe de Schwerdtfeger a montré l'importance des contributions anharmoniques en utilisant le formalisme relativiste<sup>1</sup>. L'écart énergétique est proportionnel à  $Z^5$  (où Z est la masse atomique), dans le cas de la liaison C-F<sup>2</sup> il est calculé de l'ordre de la dizaine de mHz. Une analyse précise des paramètres spectroscopiques dans les régions microonde et infrarouge devrait aider à mesurer une telle différence à l'aide d'un dispositif expérimental à ultra-haute résolution dans la région infrarouge, tel que celui développé par l'équipe de C. Chardonnet à Villetaneuse.

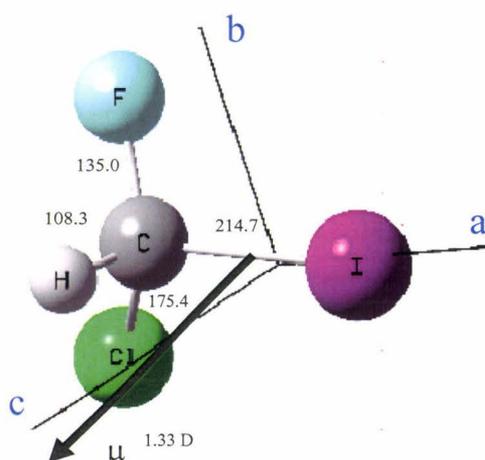


**Figure 6. 1:** Rupture de symétrie pour les énantiomères R et S de la molécule CHCIFI : R et S sont les images l'un de l'autre par un miroir plan.

Il est intéressant de caractériser des molécules type CFXYZ (X, Y, Z = H, Cl, Br, I) où les différences en fréquence (liaison C-F) entre les énantiomères R et S ont été calculées de l'ordre de 1.7 mHz pour CHBrClF, 11.6 mHz pour CBrClFI, 23.7 mHz pour CHCIFI et 50.8 mHz pour CHBrFI<sup>2</sup>. Le choix de ces molécules a été motivé par l'étude de CHBrClF par Bauder<sup>3</sup> *et al.* Malheureusement les expériences ultérieures dans l'infrarouge dans l'équipe de Chardonnet ont été non concluantes en raison de la résolution expérimentale<sup>4,5</sup>. Quack *et al.* ont mené une étude théorique sur l'isotopologue CDBrClF<sup>6</sup> mais il semble que la résolution expérimentale, à ce jour, est insuffisante. Il paraît logique, alors, d'étudier des molécules contenant des atomes plus lourds, c'est le cas de CHCIFI.

Notre contribution est la caractérisation expérimentale de CH<sup>35</sup>CIFI et CH<sup>37</sup>CIFI (*figure 6.2*) pour une détermination précise des paramètres moléculaires dans l'état fondamental. Nous

avons enregistré et analysé les spectres dans la région microonde dans un jet supersonique et millimétrique dans une cellule.



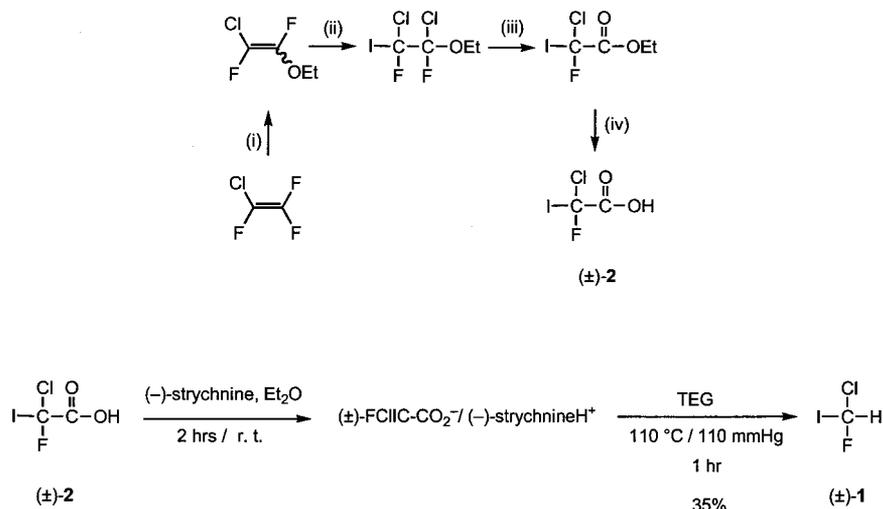
**Figure 6. 2:** Structure *ab initio* (MP2/ SDB-VTZ) de CHCIFl (table 6.3 et 6.5). Les distances sont données en pm. Le vecteur (moment dipolaire électrique permanent  $\mu$  en debyes) est centré sur l'origine des charges.

La molécule CHCIFl possède une structure rotationnelle dense en raison des constantes principales de rotation très petites. Les atomes d'iode et de chlore vont induire une structure hyperfine très complexe. Enfin, expérimentalement nous allons observer deux isotopologues du chlore ( $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  et  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$ ) dans un rapport 3:1. Le spectre expérimental attendu sera très complexe. Toutefois grâce à des calculs *ab initio* de haut niveau, il sera possible de prédire des paramètres spectroscopiques qui seront une aide précieuse à l'analyse du spectre expérimental. Les transitions à basses valeurs de  $J$  ont été enregistrées avec un spectromètre à impulsions microondes à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique, cela nous permet d'atteindre des valeurs sur la température de rotation d'environ quelques kelvins et par conséquent une simplification de la signature spectrale. En plus, une portion du spectre millimétrique a été mesurée, cela nous permet l'enregistrement des transitions à hautes valeurs de  $J$  et une meilleure détermination des constantes de distorsion centrifuge.

2. Expérience : synthèse et spectres

a. Synthèse de la molécule chirale CHClFI

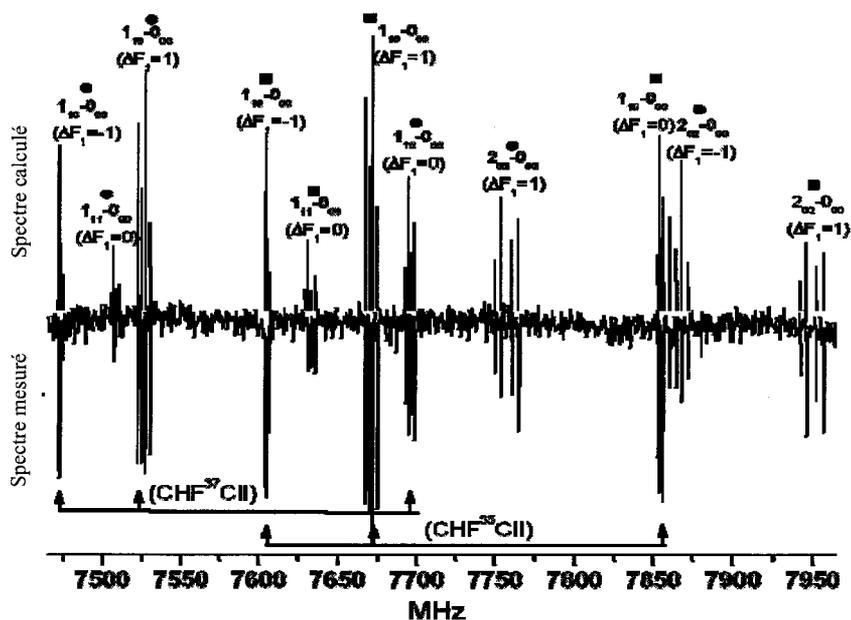
La synthèse du mélange racémique a été faite à Lyon par l'équipe de J. Crassous. Sans rentrer dans le détail, le mélange a été obtenu en quatre étapes à partir du chlorotrifluoroéthylène, le lecteur pourra trouver la description complète en référence<sup>7</sup>. La **figure 6.3** montre un schéma simplifié de la synthèse.



**Figure 6.3:** Synthèse du mélange racémique de CHClFI. (i) EtONa, Et<sub>2</sub>O; (ii) ICl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (iii) concd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (iv) NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

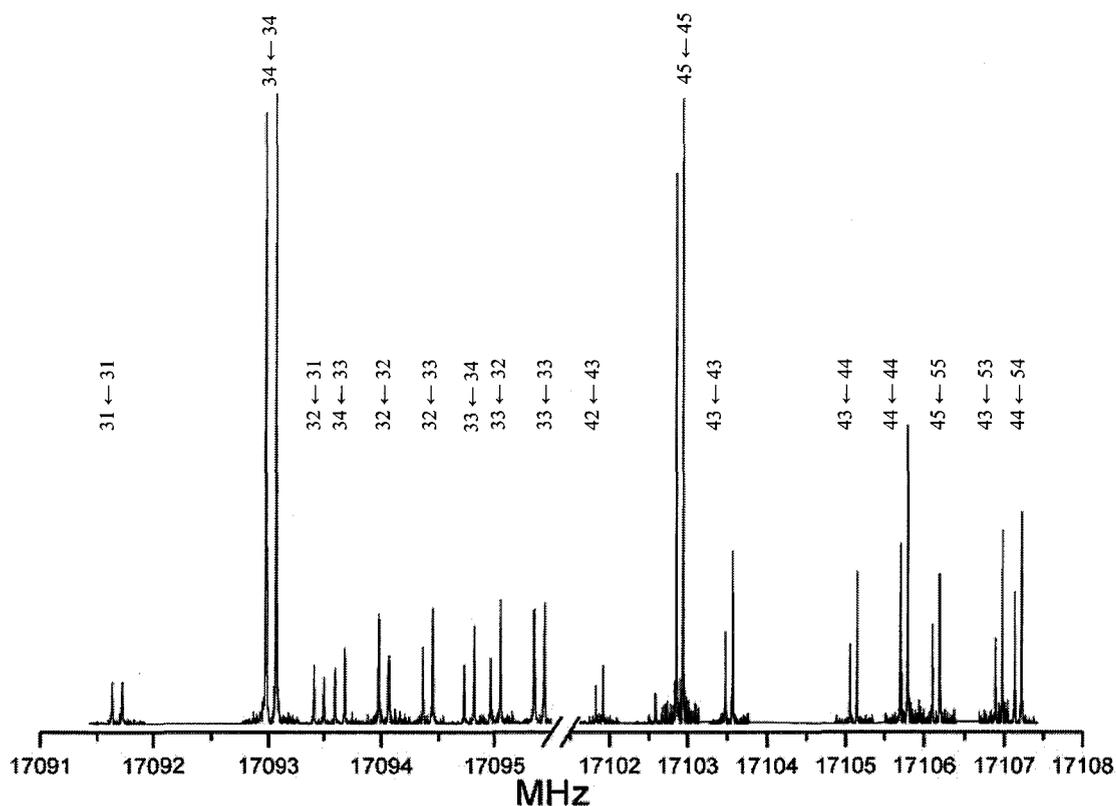
b. Spectres microondes et millimétriques

Concernant la région microondes, le spectre rotationnel a été enregistré dans la région 6-20 GHz. Le mélange gazeux a été préparé avec environ 3 mbar de CHClFI dilués dans 1 bar de Ne. D'abord la région 7-16 GHz a été balayée à basse résolution avec une fréquence d'injection de 1.5 Hz, 10 accumulations par pas de 400 kHz. La **figure 6.4** montre une portion autour de 7 GHz du spectre expérimental comparé avec un spectre calculé.



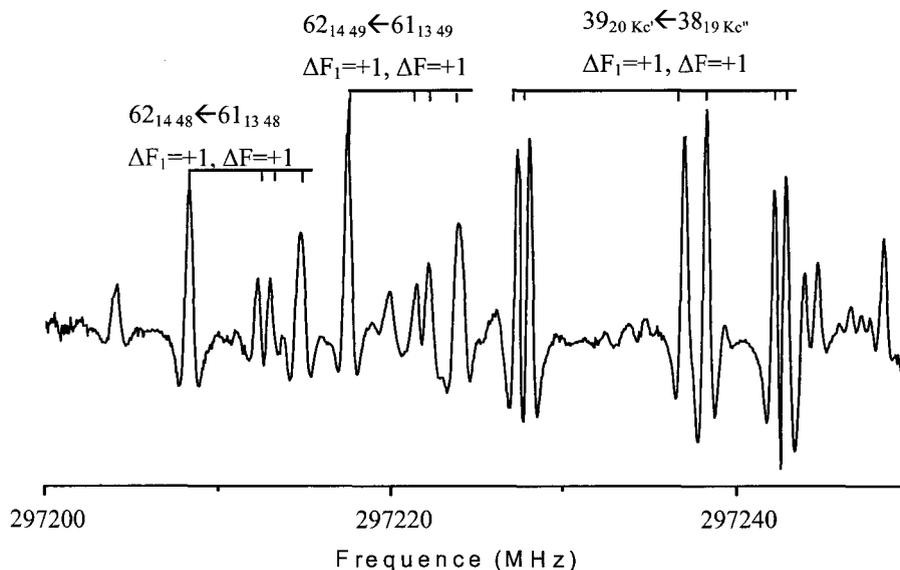
**Figure 6. 4:** Spectre expérimental (en bas) entre 7465 et 7965 MHz montrant les transitions  $J_{kakc} = 1_{10} \leftarrow 0_{00}$ ,  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  et  $2_{02} \leftarrow 0_{00}$  de  $\text{CH}^{35}\text{CIFI}$  (carrés) et  $\text{CH}^{37}\text{CIFI}$  (cercles). Conditions expérimentales :  $P_{\text{Ne}} = 1$  bar,  $T_{\text{inj}} = 273$  K,  $T_{\text{rot}} = 0.5 - 1$  K, 10 pulses de gaz à 2 Hz, 2  $\mu\text{s}$  de polarisation microonde, 20 mW (13 dBm), 700  $\mu\text{s}$  de durée d'injection. Spectre calculé (en haut) à partir des constantes spectroscopiques expérimentales et moments dipolaires électriques *ab initio* au niveau MP2/ SDB-VTZ (**tableaux 6.3 et 6.5**).

Pour chaque transition détectée dans le balayage à basse résolution, nous avons mesuré la fréquence à haute résolution (4096 points) avec une précision de 2.4 kHz et une largeur de raie de 10 kHz, typiquement. La **figure 6.5** montre une portion de spectre à haute résolution autour de 17 GHz. Les trois types de transitions  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ , et  $\mu_c$  ont été observées avec une puissance optimale de 20 mW (13 dBm) pour  $\mu_a$  et  $\mu_b$  et 4 mW (6 dBm) pour  $\mu_c$ . Nous pouvons en déduire que  $\mu_c > \mu_b \approx \mu_a$ .



**Figure 6. 5:** Spectre à haute résolution de la transition  $J_{KaKc}=4_{13} \leftarrow 3_{03}$  et  $\Delta F_1=3 \leftarrow 3$  et  $4 \leftarrow 4$ . Le spectre a été obtenu par l'addition de 100 mesures. Conditions expérimentales :  $P_{Ne} = 1$  bar,  $T_{inj} = 273$  K,  $T_{rot} = 0.5 - 1$  K, 100 pulses de gaz à 2 Hz, 2  $\mu$ s de polarisation microondes, 20 mW (13 dBm), 700  $\mu$ s de durée d'injection

Le spectre millimétrique a aussi été enregistré au Laboratoire PhLAM entre 270-350 GHz (*figure 6.6*) avec une pression de 0.13 mbar et détecté avec un bolomètre. La précision des mesures est de 20 kHz, par contre la présence des deux tenseurs de couplage quadripolaire (iode et chlore) montrant des structures hyperfines non résolues (notamment pour le chlore) dégrade la précision des mesures à 50 kHz. Ces mesures sont très importantes pour une détermination précise de paramètres moléculaires, notamment les constantes de distorsion centrifuge grâce à l'enregistrement des transitions à hautes valeurs de J et K. La résolution spectrale d'environ 400 kHz ne permet pas de distinguer toutes les composantes de structure hyperfine, notamment pour le chlore, et ne lève pas totalement la dégénérescence en K, notamment en  $K_c$ .



**Figure 6. 6:** Portion du spectre millimétrique autour de 297 GHz montrant des transitions ( $J_{KaKc}$ ) à hautes valeurs de  $J$  et  $K_a$ . Seule la structure hyperfine de l'iode est résolue, toutes les composantes montrées sont de type  $\Delta F_1=+1$ . Concernant la transition notée  $J_{KaKc} = 39_{20\ Kc'} \leftarrow 38_{19\ Kc''}$ , où  $\Delta K_c = 0, \pm 1$  et les valeurs de  $K_c'$  et  $K_c''$  sont 19 et 20. Conditions expérimentales : 0.13 mbar de CHCIFI, température ambiante. L'échelle horizontale est en MHz et l'échelle verticale est en unités arbitraires d'intensité.

### c. Identification et analyse

La molécule CHCIFI est un rotateur asymétrique presque prolatae ( $\kappa = -0.90$ ). Le spectre observé correspond à la rotation de la molécule dans l'état électronique et vibrationnel singulet fondamental. Le spectre a été traité avec un hamiltonien standard composé de plusieurs termes sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{RR} + \hat{H}_{CD}^{(A)} + \hat{H}_Q^{(I)} + \hat{H}_Q^{(Cl)} + \hat{H}_{NSR}^{(I)} \quad (6.1)$$

L'hamiltonien est composé par un terme du rotateur rigide asymétrique  $\hat{H}_{RR}$  (*chap.1, éq 1.28*),  $\hat{H}_{CD}^{(A)}$  sont les corrections en distorsion centrifuge avec une réduction-A de Watson (*chap.1, éq 1.45*),  $\hat{H}_Q^{(I)}$  et  $\hat{H}_Q^{(Cl)}$  sont les interactions quadripolaires électriques dues à l'iode ( $I^{(I)}=5/2$ ) et au chlore ( $I^{(Cl)}=3/2$ ) (*chap.1, éq 1.60*). Enfin,  $\hat{H}_{NSR}^{(I)}$  est une correction due au couplage de spin-rotation de l'atome d'iode, elle est définie par :

$$\hat{H}_{NSR}^{(I)} = \sum_i \hat{I}_i C_i \hat{J} \quad (6.2)$$

Où  $C_i$  est le tenseur de couplage spin-rotation du noyau  $i$ .

Une fois l'hamiltonien défini, nous pouvons obtenir les paramètres moléculaires à partir d'un ajustement par moindres carrés des différences entre les fréquences expérimentales et

théoriques. Nous avons utilisé le programme développé par H. Pickett, SPFIT. Avant de commencer l'analyse, les paramètres moléculaires sont estimés grâce à l'optimisation d'une structure à l'équilibre *ab initio* (**tableau 6.3**). Pour estimer les tenseurs quadripolaires électriques de l'iode et du chlore, nous nous sommes basés sur les résultats expérimentaux de  $\text{CH}_3\text{I}^8$  pour le tenseur  $\chi^{(I)}$  et  $\text{CH}_3\text{Cl}^9$  pour  $\chi^{(Cl)}$ . Si on part des tenseurs diagonaux pour l'iode et le chlore, il est supposé que la composante  $\chi_{zz}$  du tenseur coïncide avec les liaisons : C-I pour le tenseur  $\chi^{(I)}$  de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$  et C-Cl pour le tenseur  $\chi^{(Cl)}$  de la molécule  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Les tenseurs  $\chi^{(I)}$  et  $\chi^{(Cl)}$  ont été tournés par l'intermédiaire d'une matrice de rotation dans les axes principaux d'inertie (a, b et c) de la molécule de CHClFI. Pour donner un exemple, le tenseur  $\chi^{(I)}$  pour  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  issu de la rotation de celui de  $\text{CH}_3\text{I}$  est en MHz :  $\chi_{aa}^{(I)} = -1625.1$ ,  $\chi_{bb}^{(I)} = 801.7$ ,  $\chi_{ab}^{(I)} = 654.6$ ,  $\chi_{ac}^{(I)} = 610.0$  et  $\chi_{bc}^{(I)} = -154.0$ . Pour l'isotopologue  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$ , ce tenseur est en MHz :  $\chi_{aa}^{(I)} = -1603.3$ ,  $\chi_{bb}^{(I)} = 784.3$ ,  $\chi_{ab}^{(I)} = 685.2$ ,  $\chi_{ac}^{(I)} = 616.9$  et  $\chi_{bc}^{(I)} = -164.4$ . Les tenseurs extrapolés ont été utilisés pour l'analyse préliminaire du spectre. Entre le quadripole électrique  $Q^{(I)} = -0.79$  barn,  $Q^{(35Cl)} = -0.079$  barn et  $Q^{(37Cl)} = -0.062$  (**chap.1, tableau 1.5**) il y a presque un ordre de grandeur, raison pour laquelle le couplage séquentiel a été choisi (**chap1, sec. 4c**) :  $\vec{F}_1 = \vec{I}_1 + \vec{J}$  et  $\vec{F} = \vec{I}_{Cl} + \vec{F}$ .

Grâce aux premières prévisions des constantes de rotation :  $A = 6307.2$  MHz,  $B = 1402.2$  MHz et  $C = 1177.0$  MHz pour  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  et  $A = 6221.4$  MHz,  $B = 1362.7$  MHz et  $C = 1146.2$  MHz pour  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$ , nous estimons que les transitions à basse valeur de J de type - a et type - b doivent se trouver dans la même région spectrale. La **figure 6.4** illustre bien que les transitions  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  et  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  apparaissent autour de 7.6 GHz. Le tenseur quadripolaire d'iode se traduit par une structure hyperfine éclatée de 100 à 200 MHz, par contre celle du chlore se traduit par un éclatement de seulement quelques MHz. Les règles de sélection des transitions observées sont  $\Delta F_1, \Delta F = 0, \pm 1$ . Il faut ajouter l'existence de deux empreintes très similaires associées avec deux isotopes du chlore ( $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  et  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$ ). L'identification des transitions  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  et  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  permettent de déterminer la valeur et le signe des éléments diagonaux des tenseurs  $\chi^{(I)}$  et  $\chi^{(Cl)}$  (**chap.1, éq.1.74**). Cette figure montre aussi l'existence d'une transition  $\Delta J = 2$ ,  $2_{02} \leftarrow 0_{00}$ , dont l'intensité est due à l'existence des éléments non-diagonaux dans les tenseurs qui permettent de coupler avec une forte interaction les niveaux  $2_{02}$  et  $1_{10}$  ( $\Delta E \approx 300$  MHz).

Les paramètres spectroscopiques préliminaires obtenus sont ensuite raffinés en ajoutant plus de raies : soit des transitions à hautes valeurs de J et  $K_a$  pour mieux déterminer les constantes principales de rotation et distorsion centrifuge, soit des transitions  $\Delta F \neq \Delta J$  pour déterminer les éléments non-diagonaux des tenseurs quadripolaires. Finalement, nous avons ajusté 328 transitions pour l'isotopologue  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  et 140 pour l'isotopologue  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$  avec des nombre quantiques  $J < 5$  et  $K_a < 3$  dans la région microonde. En plus, pour améliorer la détermination des constantes de distorsion centrifuge, 281 transitions ont été incluses dans la région millimétrique avec des nombre quantiques  $23 < J < 75$  et  $1 < K_a < 31$  pour l'isotopologue  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$ . Enfin, nous avons dû tenir compte du tenseur de couplage spin-rotation  $C_{xy}$  ( $x, y = a, b, c$ ) de l'atome d'iode pour arriver à la précision expérimentale d'environ 2.4 kHz, seulement les éléments diagonaux et

la constante non-diagonale  $C_{ab}$  ont été déterminées. Les autres constantes non-diagonales du tenseur  $C_{xy}$  n'ont pas été déterminées parce qu'il y a de la corrélation entre ces constantes. En plus, les contributions plus faibles de spin-rotation dues aux atomes d'hydrogène, du fluor et du chlore ont été négligées. Les résultats sont donnés au **tableau 6.1**, ils seront discutés dans la **section 4**. Concernant l'isotopologue  $CH^{35}CIFI$ , la déviation standard est de 2.3 kHz sur les transitions microondes et de 44 kHz en ajoutant les transitions millimétriques et de 2.1 kHz pour l'isotopologue  $CH^{37}CIFI$  où nous avons seulement ajusté des transitions microondes dans la région 4-20 GHz. Pour l'isotopologue  $CH^{37}CIFI$  les constantes de distorsion centrifuge ont été fixées aux valeurs obtenues pour l'isotopologue  $CH^{35}CIFI$ .

Constante/MHz	Expérience	CH <sup>35</sup> CIFI		Expérimental	CH <sup>37</sup> CIFI	
		<i>Ab initio</i>	(Exp - Calc / Exp)/%		<i>Ab initio</i>	(Exp - Calc / Exp)/%
<b>A</b>	6278.651148(129)	6290.82 <sup>a</sup>	-0.19	6192.865335(197)	6204.68 <sup>f</sup>	-0.19
<b>B</b>	1474.152806(76)	1471.31 <sup>a</sup>	0.19	1432.702503(173)	1429.90 <sup>f</sup>	0.20
<b>C</b>	1224.416397(104)	1222.95 <sup>a</sup>	0.12	1192.568955(193)	1191.10 <sup>f</sup>	0.12
<b>Δ<sub>J</sub> 10<sup>+4</sup></b>	2.22294(52)	2.15 <sup>b</sup>	3.25	2.22294 <sup>*</sup>		
<b>Δ<sub>JK</sub> 10<sup>+5</sup></b>	-1.622(42)	-5.68 <sup>b</sup>	-250.51 <sup>c</sup>	-1.622 <sup>*</sup>		
<b>Δ<sub>K</sub> 10<sup>+3</sup></b>	7.25410(103)	7.48 <sup>b</sup>	-3.13	7.25410 <sup>*</sup>		
<b>δ<sub>J</sub> 10<sup>+5</sup></b>	4.66127(133)	4.39 <sup>b</sup>	5.71	4.66127 <sup>*</sup>		
<b>δ<sub>K</sub> 10<sup>+4</sup></b>	9.3128(78)	8.86 <sup>b</sup>	4.85	9.3128 <sup>*</sup>		
<b>Noyau d'iode</b>						
<b>χ<sub>aa</sub></b>	-1704.58015(252)	-1898.04 <sup>c</sup>	-11.35	-1685.7418(42)	-	-
<b>χ<sub>bb</sub></b>	838.57959	926.00 <sup>c</sup>	-10.42	820.3798	-	-
<b>χ<sub>cc</sub></b>	866.00056(244)	972.04 <sup>c</sup>	-12.25	865.3620(47)	-	-
<b>χ<sub>ab</sub></b>	-699.7668(61)	792.63 <sup>c</sup>	-13.27	-731.8297(68)	-	-
<b>χ<sub>ac</sub></b>	-622.6878(160)	651.99 <sup>c</sup>	-4.71	-622.004(132)	-	-
<b>χ<sub>bc</sub></b>	-140.4346(265)	-154.10 <sup>c</sup>	-9.73	-148.7207(247)	-	-
<b>C<sub>aa</sub> 10<sup>+3</sup></b>	4.786(162)	3.6 <sup>c</sup>	24.78	4.895(220)	-	-
<b>C<sub>bb</sub> 10<sup>+3</sup></b>	5.647(152)	5.3 <sup>c</sup>	6.14	5.95(37)	-	-
<b>C<sub>cc</sub> 10<sup>+3</sup></b>	5.753(164)	5.5 <sup>c</sup>	4.40	5.575(253)	-	-
<b>C<sub>ab</sub> 10<sup>+3</sup></b>	-2.17(34)	-	-	-2.18(46)	-	-
<b>Noyau de chlore</b>						
<b>χ<sub>aa</sub></b>	-13.3970(34)	-13.93 <sup>d</sup>	-4.05	-11.5924(59)	-	-
<b>χ<sub>bb</sub></b>	-15.4498	-14.84 <sup>d</sup>	3.92	-11.2132	-	-
<b>χ<sub>cc</sub></b>	28.8468(38)	28.78 <sup>d</sup>	0.22	22.8056(67)	-	-
<b>χ<sub>ab</sub></b>	51.3943(117)	-50.30 <sup>d</sup>	2.13	40.5472(139)	-	-
<b>χ<sub>ac</sub></b>	22.7366(201)	-21.44 <sup>d</sup>	5.70	18.0474(234)	-	-
<b>χ<sub>bc</sub></b>	-21.107(40)	-19.97 <sup>d</sup>	5.38	-16.343(46)	-	-

\* Valeurs fixées à celles de l'isotopologue  $CH^{35}CIFI$ . <sup>a</sup> MP2/SDB-VTZ. <sup>b</sup> B3LYP/a<sup>3</sup>-VTZ-pp. <sup>c</sup> HF/6-311G\*\*. <sup>d</sup> B3LYP/SDB-VTZ. <sup>e</sup> Lire le texte pour explication de ce désaccord. <sup>f</sup> Valeurs obtenues à partir des valeurs *ab initio* de  $CH^{35}CIFI$ .

**Tableau 6.1:** Paramètres spectroscopiques expérimentaux et *ab initio* de  $CH^{35}CIFI$  et  $CH^{37}CIFI$ .

### 3. Calculs *ab initio*

L'objectif des calculs de chimie quantique pour cette étude est double : d'une part le calcul d'une structure à l'équilibre proche de celle détectée expérimentalement et d'autre part le calcul des paramètres moléculaires pour faciliter l'analyse du spectre expérimental.

#### a. Calcul d'une structure précise à l'équilibre

Dans le cadre de l'étude de la molécule chirale CHCIFI, le premier objectif des calculs de chimie quantique est l'obtention d'une structure à l'équilibre la plus précise possible. Il est très intéressant de comparer la structure de CHCIFI avec les structures des molécules contenant des atomes de brome et chlore<sup>17</sup>.

Tous les calculs ont menés avec GAUSSIAN 03 et MOLPRO 2000. La structure de CHCIFI a été calculée au niveau CCSD(T), dans la plupart de cas elle semble être une méthode précise pour le calcul d'une structure à l'équilibre si la base est adaptée. Ce n'est pas le cas de méthodes moins poussées telles que MP2. Afin de tester la convergence, nous avons testé différentes tailles de bases. Les détails sont donnés dans la **tableau 6.2**. Pour les atomes de la première rangée (H, C et F) les bases triple- $\zeta$  ont été utilisées. Pour le chlore (deuxième rangée) il faut ajouter plus de fonctions polarisées et les bases de type cc-pV(T+d)Z sont choisies. Pour l'iode il faut tenir en compte les effets relativistes dû au grand nombre d'électrons grâce au potentiel effectif de cœur de Stuttgart-Dresden-Bonn (SDB<sup>10</sup>) inséré dans une base SDB-cc-pVTZ.

	Qualité triple zêta				Qualité quadruple zêta	
	a'-VTZ-pp	Réf	SDB-VTZ	Réf	SDB-VQZ	Réf
H	cc-pVTZ	11	cc-pVTZ	11	cc-pVQZ	11
C	cc-pVTZ	11	cc-pVTZ	11	cc-pVQZ	11
F	aug-cc-pVTZ	12	cc-pVTZ	11	cc-pVQZ	11
Cl	cc-pV(T+d)Z	13	cc-pV(T+d)Z	13	cc-pV(Q+d)Z	13
I	cc-pVTZ-pp	14	SDB-cc-pVTZ	15	SDB-cc-pVQZ	16

**Tableau 6.2:** Définitions des bases utilisées dans les calculs *ab initio* de CHCIFI.

Tous les calculs ont été optimisés avec une approche cœur gelé où seul les électrons de valence sont corrélés. La convergence n'est pas achevée au niveau triple- $\zeta$  et une base plus large SDB-VQZ a été choisie aux niveaux MP2 et CCSD(T) où le coût computationnel devient important. Même au niveau de calcul CCSD(T)/SDB-VQZ, les distances des liaisons calculées correspondent aux valeurs à l'équilibre. Nous pouvons encore améliorer les résultats sur les liaisons grâce à la prise en compte d'un offset pour les quatre liaisons de CHCIFI. Cet offset est obtenu par soustraction des valeurs CCSD(T)/SDB-VQZ aux valeurs expérimentales des liaisons à l'équilibre des molécules CH<sub>3</sub>X (X= F, Cl, I) dont la structure est précisément connue<sup>17</sup>. Les résultats sont présentés dans le **tableau 6.3** et comparés avec les résultats de la Référence<sup>2</sup>. Les meilleurs résultats que nous avons obtenus sont donnés dans la colonne notée  $r_e$ .

Il est intéressant de remarquer que le niveau/base qui donne la meilleure structure à l'équilibre est MP2/ SDB-VTZ. Les paramètres structuraux (liaisons et angles) sont en très bon accord avec la structure  $r_e$  proposée, les différences sont inférieures à 0.5 pm pour les distances des liaisons et de l'ordre de 0.2° pour les angles. De plus, les constantes principales de rotation sont en très bon accord avec les constantes expérimentales avec une différence inférieure à 1%. Ce résultat n'est pas accidentel et a comme origine l'annulation des erreurs provenant de la troncation de l'espace actif par électron (la base) et le traitement approximatif de l'espace de N-électrons (méthode). Ces sont des erreurs allant en sens opposés. Une conclusion intéressante est que la méthode MP2/ VTZ donne les meilleurs résultats et elle est vivement conseillée quand CCSD(T)/ VQZ est inaccessible.

Paramètres	Méthodes et bases <sup>a</sup>							$r_e^c$	Exp.
	CCSD(T) <sup>b</sup>	B3LYP	MP2		CCSD(T)				
	cc-pVDZ	a'-VTZ-pp	SDB-VTZ	SDB-VQZ	SDB-VTZ	SDB-VQZ <sup>e</sup>	Offset <sup>d</sup>		
$r_{C-I}$ / pm	218.9	217.59	214.69	213.99	216.57	215.87	1.0	214.87	-
$r_{C-H}$ / pm	110.1	108.37	108.32	108.30	108.09	108.06	0.2	107.91	-
$r_{C-F}$ / pm	135.9	135.21	134.96	134.94	134.81	134.79	0.3	134.53	-
$r_{C-Cl}$ / pm	177.9	176.81	175.40	174.98	176.82	176.40	0.6	175.80	-
$\angle HCl$ / deg	107.1	106.71	107.09	107.26	107.11	107.28	-	107.28	-
$\angle ICF$ / deg	109.3	109.18	109.45	109.48	109.48	109.52	-	109.52	-
$\angle ICCl$ / deg	113.3	112.82	112.23	112.06	112.27	112.10	-	112.10	-
$\angle HCF$ / deg	109.6	109.60	109.65	109.57	109.82	109.74	-	109.74	-
$\angle HCCL$ / deg	108.1	108.73	108.63	108.76	108.44	108.56	-	108.56	-
$\angle FCCl$ / deg	109.4	109.73	109.73	109.66	109.67	109.59	-	109.59	-
<b>A</b> / MHz	6222.99	6258.07	6290.82	6303.03	6251.61	6257.56	-	6296.90	6278.65
<b>B</b> / MHz	1405.27	1429.65	1471.31	1482.04	1446.49	1457.27	-	1469.39	1474.15
<b>C</b> / MHz	1174.96	1192.86	1222.95	1230.90	1204.41	1212.09	-	1221.87	1224.42

<sup>a</sup> Voir **Tableau 6.2**. <sup>b</sup> Ref 2. <sup>c</sup>  $CCSD(T)/SDB-VQZ \cong CCSD(T)/SDB-VTZ - [MP2/SDB-VTZ - MP2/SDB-VQZ]$ .

<sup>d</sup> L'offset a été calculé par comparaison entre CCSD(T)/SDB-VQZ et les valeurs expérimentales pour CH<sub>3</sub>X (X=F, Cl et I). <sup>e</sup>  $r_e = CCSD(T)/SDB-VQZ - \text{Offset}$

**Tableau 6.3:** Paramètres structuraux de CH<sup>35</sup>CIFI à différents niveaux de calcul.

### b. Calcul des paramètres spectroscopiques

Le deuxième objectif des calculs *ab initio* a été l'estimation des paramètres spectroscopiques, notamment les constantes principales de rotation, distorsion centrifuge, tenseurs quadripolaires, spin-rotation et moments dipolaires électriques permanents pour les molécules CH<sup>35</sup>CIFI et CH<sup>37</sup>CIFI. Ceci est une aide indispensable à l'analyse du spectre. Les paramètres spectroscopiques sont présentés au **tableau 6.1**.

1. Les constantes principales de rotation ont été estimées au niveau MP2/VTZ. Ce niveau est suffisant car la molécule est rigide. Les valeurs des constantes *ab initio* à l'équilibre par rapport à celles obtenues expérimentalement pour l'état fondamental diffèrent de moins de 1%.

- Concernant les constantes de distorsion centrifuge, une méthode DFT type B3LYP a été choisie comme étant un compromis entre le coût computationnel et la qualité des résultats. Pour le fluor la base aug-cc-pVTZ<sup>12</sup> avec les fonctions diffuses aug- a été choisie, et pour l'iode une base avec correction relativiste des électrons de cœur cc-pVTZ-pp<sup>18</sup> a été choisie.
- Le tenseur quadripolaire électrique a été calculé avec une démarche plus empirique. Nous avons calculé le tenseur pour les halides CH<sub>3</sub>X (X=I et Cl) où les tenseurs expérimentaux sont connus, et la méthode donnant les meilleurs résultats a été appliquée à CHClFI. Les méthodes choisies sont : B3LYP/cc-pV(T+d)Z pour l'atome Cl et HF/6-311G\*\* pour l'atome I. En plus des calculs pour les molécules CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>I<sup>35</sup>Cl au niveau MP2/SDB-VTZ ont été menés pour valider notre approche. Le **tableau 6.4** montre les résultats obtenus. Les résultats *ab initio* pour CH<sub>3</sub>Cl sont en MHz :  $\chi_{zz}^{(Cl)} = -73.0$ ,  $\chi_{xx}^{(Cl)} = \chi_{yy}^{(Cl)} = 36.5$ , et comparés avec les résultats expérimentaux<sup>19</sup>  $\chi_{zz}^{(Cl)} = -74.74$ ,  $\chi_{xx}^{(Cl)} = \chi_{yy}^{(Cl)} = 37.37$ . En conclusion, les résultats *ab initio* sont satisfaisants pour l'atome I et très précis pour l'atome Cl. Notre démarche pour la molécule CHFCII est validée.

Paramètres	CH <sup>35</sup> ClFI		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub> I <sup>35</sup> Cl		CH <sub>3</sub> I	
	Exp. <sup>a</sup>	<i>Ab initio</i> <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	<i>Ab initio</i> <sup>b</sup>	Exp. <sup>d</sup>	<i>Ab initio</i> <sup>b</sup>	Exp. <sup>e</sup>	<i>Ab initio</i> <sup>b</sup>
r(C-I)/pm	-	214.7	213.5	213.0	213.7	213.6	213.4	213.2
r(C-Cl)	-	175.4	-	-	177.4	176.0	-	-
∠HCI /°	-	107.08	-	107.58	-	106.95	107.62	107.94
∠ICCl /°	-	112.23	-	-	112.48	113.61	-	-
∠HCCI /°	-	108.63	-	-	108.40	108.93	-	-
∠ICI /°	-	-	113.90	115.07	-	-	-	-
$\chi_{zz}^{(Cl)}$	-75.070(22)	-75.2	-	-	-69.3	-73.0	-	-
$\chi_{yy}^{(Cl)}$	39.045(25)	39.0	-	-	37.5	37.4	-	-
$\chi_{xx}^{(Cl)}$	36.025(35)	36.2	-	-	31.5	35.6	-	-
$\eta^{(Cl)}$ /MHz	0.04023(65)	0.0372	-	-	0.0866	0.0246	-	-
$\chi_{zz}^{(I)}$ /MHz	-2025.218(9)	-2244.6	-2030.11(49)	-2213.4	-1988.1(42)	-2162.9	-1940.413(72)	-1987.4
$\chi_{yy}^{(I)}$ /MHz	1032.013(25)	1141.3	1036.66(18)	1111.7	1021.1(43)	1098.3	970.206(36)	993.7
$\chi_{xx}^{(I)}$ /MHz	993.177(27)	1103.3	993.45(49)	1101.7	967.0(34)	1064.6	970.206(36)	993.7
$\eta^{(I)}$ /MHz	0.01918(2)	0.0169	0.02129(26)	0.0045	0.0272(28)	0.0156	0.0000	0.0000

<sup>a</sup>Ce travail. <sup>b</sup>MP2/SDB-VTZ pour la structure, HF/6-311G\*\* pour le tenseur quadripolaire d'iode et B3LYP/SDB-VTZ pour le tenseur quadripolaire du chlore. <sup>c</sup>Ref.<sup>20</sup>. <sup>d</sup>Ref.<sup>21</sup>. <sup>e</sup>Ref.<sup>17</sup> pour les paramètres structuraux Ref.<sup>8</sup> pour les constantes de couplage quadripolaire.

**Tableau 6.4:** Paramètres expérimentaux et *ab initio* des constantes de couplage quadripolaire, paramètres d'asymétrie et paramètres structuraux pour les molécules CHClFI, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ClI, CH<sub>3</sub>I.

- Une autre donnée d'intérêt pour nous est le calcul de moments électriques dipolaires permanents nous permettant d'obtenir des informations sur l'intensité relative des transitions moléculaires. Les résultats sont présentés dans le **tableau 6.5**. Nous avons testé les méthodes MP2/SDB-VQZ, MP2/SDB-VTZ et B3LYP/a'-VTZ-pp. Les trois démarches donnent des résultats consistants, par contre un test avec la molécule CH<sub>3</sub>I

montre que la méthode MP2/ SDB-VTZ donne des résultats en très bon accord avec l'expérience. Pour CH<sup>35</sup>CIFI nous prédisons que les trois types de transitions vont être observées avec une intensité relative :  $\mu_c > \mu_b \approx \mu_a$ . La même approche reste valable pour l'isotopologue CH<sup>37</sup>CIFI.

Parameter	CH <sup>35</sup> CIFI			CH <sub>3</sub> I	
	B3LYP/a <sup>3</sup> -VTZ-pp	MP2/SDB-VTZ	MP2/SDB-VQZ	exp <sup>22</sup>	MP2/SDB-VTZ
$\mu / D$	1.08	1.33	1.32	1.64	1.62
$ \mu_a  / D$	0.29	0.23	0.23	0.00	0.00
$ \mu_b  / D$	0.20	0.21	0.23	0.00	0.00
$ \mu_c  / D$	1.14	1.30	1.28	1.64	1.62

**Tableau 6.5:** Moments dipolaire électrique permanents expérimentaux et *ab initio* pour CH<sup>35</sup>CIFI et CH<sub>3</sub>I.

#### 4. Discussion

##### a. Constantes de rotation et distorsion centrifuge quartique

Les résultats présentés dans le *tableau 6.1* indiquent que les constantes principales de rotation expérimentales (état fondamental) et *ab initio* (à l'équilibre) MP2/ SDB-VTZ diffèrent de moins de 1%. L'explication est que pour les molécules lourdes comme CHCIFI, la structure à l'équilibre est proche de celle de l'état fondamental. Seule les molécules CH<sup>35</sup>CIFI et CH<sup>37</sup>CIFI ont été étudiées, l'information structurale accessible expérimentalement est limitée. Néanmoins, la comparaison des coordonnées cartésiennes dans le repère principal d'inertie (a, b et c) expérimentales et *ab initio* (MP2/SDB-VTZ) pour l'atome de <sup>35</sup>Cl peut être faite à partir des équations de Kraitchman. L'accord est très bon. Le *tableau 6.6* montre les résultats :

$r_s[^{35}\text{Cl}]$	Exp./pm	MP2/SDB-VTZ/pm
$ a_{\text{Cl}} $	223.5	222.8
$ b_{\text{Cl}} $	76.3	76.3
$ c_{\text{Cl}} $	5.3	6.0

**Tableau 6.6:** Coordonnées de l'atome de <sup>35</sup>Cl dans le repère principal d'inertie. Comparaison expérimentale et *ab initio* MP2/ SDB-VTZ.

Pour les constantes de distorsion centrifuge quartique, la différence est de l'ordre de 5%. La différence de 250% observée pour  $\Delta_{JK}$  est due à l'annulation accidentelle des termes du même ordre de grandeur qui intervient dans le calcul. Sauf pour  $\Delta_{JK}$ , les écarts obtenus sont très raisonnables. Pour la molécule de CH<sup>35</sup>CIFI cette constante a été calculée au niveau HF/6-311G\*\* en étant :  $\Delta_{JK} = \frac{3}{8}(\tau_{\text{bbbb}} + \tau_{\text{aaaa}}) - \frac{1}{4}(\tau_{\text{aacc}} + \tau_{\text{bbcc}} + \tau_{\text{ccaa}}) = -0.6452 \text{ kHz} + 0.5883 \text{ kHz} = -0.0568 \text{ kHz}$ .

### b. Structure hyperfine des atomes d'iode et de chlore

Concernant les tenseurs quadripolaires  $\chi^{(I)}$  et  $\chi^{(Cl)}$ , il est important de noter qu'il n'est pas possible de déterminer expérimentalement un seul jeu de signes pour les éléments non-diagonaux. Bauder et al.<sup>3</sup> ont montré que les différentes combinaisons qui peuvent donner le même spectre sont :

$$\prod^{(I)} = \text{sign}(\chi_{ab}^{(I)} \chi_{ac}^{(I)} \chi_{bc}^{(I)}) \quad (6.3)$$

$$\prod^{(Cl)} = \text{sign}(\chi_{ab}^{(Cl)} \chi_{ac}^{(Cl)} \chi_{bc}^{(Cl)}) \quad (6.4)$$

$$\prod_{ab} = \text{sign}(\chi_{ab}^{(I)} \chi_{ab}^{(Cl)}) \quad (6.5)$$

$$\prod_{ac} = \text{sign}(\chi_{ac}^{(I)} \chi_{ac}^{(Cl)}) \quad (6.6)$$

$$\prod_{bc} = \text{sign}(\chi_{bc}^{(I)} \chi_{bc}^{(Cl)}) \quad (6.7)$$

Cependant, dans ce travail les tenseurs  $\chi^{(I)}$  et  $\chi^{(Cl)}$  ont été calculés à partir de l'orientation des tenseurs de  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (**sec.2c**) et nous avons obtenu les éléments non-diagonaux avec les signes corrects, c'est-à-dire en accord avec les calculs *ab initio*. Le **tableau 6.1** montre un excellent accord pour le tenseur du chlore avec un erreur de 5% et un accord satisfaisant pour l'atome d'iode avec une erreur de 10%. Ces sont des résultats très satisfaisants, notamment pour l'iode qui est un atome lourd.

La qualité des résultats expérimentaux et *ab initio* nous permet de faire quelques commentaires sur la nature des interactions des quadripôles nucléaires avec le gradient du champ électrique pour les atomes Cl et I. Une fois que les tenseurs  $\chi^{(I)}$  et  $\chi^{(Cl)}$  sont diagonalisés, il faut deux paramètres pour caractériser l'interaction : la composante  $\chi_{zz}$  du tenseur qui mesure le couplage quadripolaire dans la direction de la liaison moléculaire (C-I ou C-Cl) et le paramètre d'asymétrie  $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy}) / \chi_{zz}$  qui définit la déviation du gradient du champ électrique par rapport à cette liaison. Le **tableau 6.7** donne les éléments principaux  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$  et  $\chi_{zz}$  pour les molécules  $\text{CH}^{35}\text{CIFI}$  et  $\text{CH}^{37}\text{CIFI}$ .

Paramètres	CH <sup>35</sup> CIFI		CH <sup>37</sup> CIFI	
	Noyau d'iode	Noyau de chlore	Noyau d'iode	Noyau de chlore
$\chi_{zz}$ / MHz <sup>a</sup>	-2025.222(8)	-75.070(21)	-2025.177(8)	-59.167(24)
$\chi_{yy}$ / MHz <sup>a</sup>	1032.023(24)	39.041(23)	1031.977(23)	30.768(28)
$\chi_{xx}$ / MHz <sup>a</sup>	993.198 (26)	36.030(33)	993.200(25)	28.399(38)
$\eta$ <sup>b</sup>	0.01917(2)	0.04011(7)	0.01915(2)	0.04005 (8)
$\theta_{z,a}$ <sup>c</sup> /deg	161.1035(2)	132.335(7)	160.5824(2)	133.006(11)
$\theta_{C-X,a}$ <sup>d</sup> /deg	160.6496	130.878	160.0682	131.551
$\theta_{z,b}$ <sup>c</sup> /deg	103.9897(1)	47.021(4)	104.6718(2)	47.649(7)
$\theta_{C-X,b}$ <sup>d</sup> /deg	104.8150	45.548	105.5242	46.172
$\theta_{z,c}$ <sup>c</sup> /deg	77.5547(3)	73.392(14)	77.5644(2)	73.472(20)
$\theta_{C-X,c}$ <sup>d</sup> /deg	77.8344	73.436	77.8108	73.518

<sup>a</sup> Valeurs propres des tenseurs quadripolaires expérimentaux (Table 6.1). <sup>b</sup> Paramètre d'asymétrie  $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/\chi_{zz}$ .

<sup>c</sup> Angles calculés à partir de la rotation des tenseurs quadripolaires expérimentaux à leur système d'axes x, y et z.

<sup>d</sup> Angles entre la liaison C-X et le repère principal d'inertie a,b et c, structure calculée au niveau MP2/SDB-VTZ.

**Tableau 6.7:** Tenseurs quadripolaires dans leur repère principal de CH<sup>35</sup>CIFI et CH<sup>37</sup>CIFI.

Ces éléments ont été calculés par diagonalisation des tenseurs déterminés expérimentalement dans le repère principal d'inertie a, b et c (*tableau 6.1*). Le *tableau 6.7* permet faire quelques commentaires. D'une part, le paramètre d'asymétrie pour les deux isotopes est très petit (spécialement pour l'iode), indiquant que l'axe z du tenseur est très proche de la liaison C-X (X=I, Cl). Ce résultat est tout a fait consistant avec d'autres études sur des molécules avec plusieurs liaisons carbone-halogène<sup>3,20,21</sup> ou la déviation de charge axiale par rapport à la liaison est petite. La comparaison entre les angles  $\theta_{z,i}$  et  $\theta_{C-X,i}$  le confirme.  $\theta_{z,i}$  est l'angle entre l'axe z du tenseur (supposé centré sur C-X) et les axes principaux d'inertie a, b et c.  $\theta_{C-X,i}$  est l'angle entre la liaison C-X et les axes principaux d'inertie, cet angle est déduit des calculs *ab initio*. La quasi égalité entre ces deux angles montre que l'axe z du tenseur coïncide avec la liaison C-I pour le tenseur  $\chi^{(I)}$  et C-Cl pour le tenseur  $\chi^{(Cl)}$ .

Le *tableau 6.7* montre aussi que le tenseur  $\chi^{(I)}$  expérimental est le même pour les molécules CH<sup>35</sup>CIFI et CH<sup>37</sup>CIFI, autrement dit, l'iode « ne voit pas » l'atome de chlore. Le rapport  $\chi_{zz}^{(35Cl)}/\chi_{zz}^{(37Cl)} = 1.26878(69)$ , est en bon accord avec le rapport trouvé dans BrCl (1.26889(3)<sup>23</sup>). Le paramètre d'asymétrie est très petit pour ce type de molécules (*tableau 6.4*) et la valeur des composantes du tenseur diagonal,  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$  et  $\chi_{zz}$  varie seulement de quelques pourcents entre toutes ces molécules.

Concernant les constantes de couplage spin-rotation pour l'atome d'iode, elles ont été calculées au niveau HF/ 6-311G\*\* et l'accord avec l'expérience est relativement bon.

### c. Moment dipolaire électrique

La discussion de ce point est plus complexe car les moments dipolaires électriques dépendent de la distribution de charge de la molécule dans sa totalité, contrairement aux tenseurs quadripolaires qui dépendent fortement de la distribution de charge autour du noyau en question. Malgré cela, nous pouvons faire un petit commentaire. Si on suppose que les liaisons ne changent pas d'une molécule type méthyle-halogène à une autre, les moments dipolaires électriques s'additionnent vectoriellement pour chaque liaison. Le **tableau 6.5** montre que la molécule CH<sub>3</sub>I (une seule liaison polaire) a un moment dipolaire électrique supérieur à CHCIFI (deux liaisons polaires) due à cette somme vectorielle.

## 5. Conclusion

En conclusion, le spectre de rotation pure de la molécule chirale CHCIFI a été enregistré dans la région microonde et millimétrique. La combinaison des calculs *ab initio* et de l'expérience est nécessaire pour une telle analyse. En plus le très bon accord entre la théorie et l'expérience montre d'une part l'intérêt des expériences à haute résolution pour l'obtention des paramètres spectroscopiques et moléculaires précis et d'une autre part la puissance des calculs *ab initio* de haut niveau. Les constantes spectroscopiques dans l'état fondamental obtenues dans ce travail serviront à l'analyse du spectre infrarouge à haute résolution et à l'obtention d'un nouveau jeu des paramètres. Ensuite, la vibration d'élongation C-F (1081.4 cm<sup>-1</sup>) peut être une bonne candidate pour l'étude de l'effet de violation de parité. Malgré tout, l'effet est proportionnel à Z<sup>5</sup> et il faudra chercher des molécules alternatives plus lourdes. Par exemple, l'étude de molécules avec des atomes très lourds (Re et Os) et avec une liaison Re=O et Os=O a été proposée récemment par Schwerdtfeger et al.<sup>24</sup>. Dans ces molécules l'effet estimé est d'environ 1Hz pour l'étude des élongations Re=O et Os=O autour de 1000 cm<sup>-1</sup>, plus proche de la résolution expérimentale dont dispose les laboratoires de métrologie.

## 6. Références bibliographiques du chapitre 6

- 
- <sup>1</sup> J.K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H.M. Quiney, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 3811 (2000).
  - <sup>2</sup> P. Schwerdtfeger, J.K. Laerdahl, C. Chardonnet, *Phys. Rev. A*, 65, 42508 (2002).
  - <sup>3</sup> A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller, M. Quack, *J. Chem. Phys.*, 106, 7558 (1997).
  - <sup>4</sup> M. Ziskind, C. Daussy, T. Marrel, C. Chardonnet, *Eur. Phys. D*, 10, 219 (2002).
  - <sup>5</sup> C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. Nguyen, C. Bordé, C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 1554 (1999).
  - <sup>6</sup> M. Quack, J. Stohner, *J. Chem. Phys.*, 119, 11228 (2003).
  - <sup>7</sup> J. Crassous, Z. Jiang, V. Schurig, P.L. Polavarapu, *Tetrahedron: Asymmetry*, 15(13), 1995 (2004).
  - <sup>8</sup> A. Dubrulle, J. Burie, D. Boucher, F. Herlemont, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, 88, 394 (1981).
  - <sup>9</sup> G. Wlodarczak, D. Boucher, R. Bocquet, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, 116, 251 (1986).
  - <sup>10</sup> A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, 80, 1431 (1993).
  - <sup>11</sup> Jr.T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007 (1989).

- <sup>12</sup> D.E. Woon and Jr.T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).
- <sup>13</sup> Jr.T.H. Dunning, K.A Peterson, A.K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 114, 9244 (2001).
- <sup>14</sup> K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 119, 11099 (2003).
- <sup>15</sup> Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/19/03, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.
- <sup>16</sup> J.M.L. Martin, A.J. Sundermann, *Chem. Phys.*, 114, 3408 (2001).
- <sup>17</sup> J. Demaison, L. Margulès, J.E. Boggs, *Struct. Chem.*, 14, 159 (2003).
- <sup>18</sup> K.A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 119, 11099 (2003).
- <sup>19</sup> H.T. Man, R.J. Butcher, *J. Mol. spectrosc.*, 110, 19 (1985).
- <sup>20</sup> Z. Kisiel, L. Pszczolkowsky, W. Caminati, P.G. Favero, *J. Chem. Phys.*, 105, 1778 (1996).
- <sup>21</sup> I. Okhoshi, Y. Niide, M. Takano, *J. Mol. Spectrosc.*, 139, 11 (1990).
- <sup>22</sup> J. Gadhi, G. Wlodarczack, J. Legrand, J. Demaison, *Chem. Phys. Lett.*, 156, 401 (1989).
- <sup>23</sup> A.C. Legon, J.C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.*, 215, 554 (1993).
- <sup>24</sup> P. Schwerdtfeger, R. Bast, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1652 (2004).

# Conclusion générale

### 1. Conclusion générale

L'étude expérimentale et *ab initio* de biomolécules permet de mettre en évidence expérimentalement leurs structures les plus stables ainsi que celles des complexes hydratés en phase gazeuse. Les calculs de chimie quantique sont une source très importante d'information et constituent une aide précieuse pour la mise en évidence (gain de temps considérable) et l'analyse de données expérimentales. Plus fondamentalement, sans les calculs de chimie quantique, associer nos spectres expérimentaux, détectés au laboratoire, aux conformères les plus stables ne serait pas possible et limiterait l'analyse structurale. Les spectres expérimentaux permettent de comprendre le rôle des liaisons hydrogène *intra-* et *intermoléculaires*. Ce sont des informations complémentaires à celles obtenues dans la région infrarouge moyen où nous pouvons étudier des systèmes de plus grande taille. La région de l'infrarouge lointain est prometteuse, elle permettrait de mettre en évidence des mouvements de grande amplitude, très importants pour la caractérisation des différentes conformations.

*Mes premières conclusions portent sur les travaux que j'ai mené sur les complexes hydratés.*

Concernant les **sucre en C<sub>2</sub>**, nous avons mené la première étude spectroscopique du complexe hydraté du plus petit sucre (le glycolaldéhyde) en combinant la haute résolution (10 kHz) et la grande sensibilité ( $\alpha = 10^{10} \text{ cm}^{-1}$ ) de la spectroscopie microonde aux calculs de chimie quantique de haut niveau. En plus, la petite taille du système étudié a permis de mettre expérimentalement en évidence une flexibilité conformationnelle au sein du complexe. Grâce aux calculs de chimie quantique de haut niveau nous avons expliqué cette flexibilité avec une surface d'énergie potentielle à deux dimensions. Nous n'avons pas observé de processus de rotation interne de la molécule d'eau au sein du complexe. Nous pensons que notre stratégie pour l'étude des sucres dans la région microonde est d'intérêt général et complémentaire aux études infrarouges menées à ce jour. Ce type de flexibilité peut être trouvé dans d'autres complexes hydratés et l'utilisation d'une surface à deux coordonnées peut donner des réponses. Enfin, nous pensons que pour ce type de systèmes il est intéressant d'étudier la région des mouvements de grande amplitude dans l'infrarouge, pour cela nous avons calculé le spectre infrarouge pour les deux conformères les plus stables.

Concernant les **sucre en C<sub>3</sub>**, nous avons réalisé une étude théorique des complexes hydratés du glyceraldéhyde et 1,3-DHP. Nous avons cherché à mettre en évidence les spectres des complexes hydratés du glyceraldéhyde et 1,3-DHA ces derniers mois. Nous avons une série de spectres préliminaires dont l'analyse est en cours. A ce jour, nous ne pouvons pas conclure sur la présence des complexes recherchés. De plus, nous verrons si l'analyse des spectres expérimentaux révèle des mouvements de grande amplitude similaires à ceux du complexe glycolaldéhyde-eau.

Concernant la molécule d'*urée*, les premières expériences envisageant la détection des complexes hydratés de l'urée ont été infructueuses dû à la présence de produits de décomposition. Des expériences avec un contrôle plus optimal de la température et de l'intensité des signaux des molécules mères (urée) et du dimère de l'eau sont envisagées. Au niveau *ab initio* il reste à confirmer la validité des barrières calculées concernant les mouvements de grande amplitude de l'atome d'hydrogène libre de l'eau. De plus, nous aimerions étudier ces mouvements en incluant le mouvement de torsion-inversion des groupes amino et valider une démarche du même type que pour le système glycolaldéhyde-eau.

Pour finir, je voudrais ajouter que notre stratégie d'étude des complexes hydratés de sucres en phase gazeuse par spectroscopie microonde est complémentaire à l'étude infrarouge. Nous pensons aussi que la région de l'infrarouge lointain, signature des mouvements de grande amplitude peut apporter des réponses supplémentaires. Nous envisageons l'utilisation des lignes de lumière, par exemple, la ligne AILES<sup>a</sup> (Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy), du synchrotron SOLEIL.

*Je voudrais également faire plusieurs commentaires sur l'étude des biomolécules isolées.*

Concernant les **sucres en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>**, la structure hyperfine a été étudiée par spectroscopie microonde à haute résolution et calculs de chimie quantique. Nous avons montré que l'interaction responsable des structures observées est de type spin nucléaire – spin nucléaire. Seuls les hydrogènes du groupe hydroxyméthyle doivent être pris en compte. Notre modèle peut expliquer les spectres observés pour les sucres en C<sub>2</sub> (glycolaldéhyde) et C<sub>3</sub> (1,3-DHA) et pourrait être appliqué aux carbohydrates C<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> en général.

Concernant les **sucres en C<sub>4</sub>**, j'ai mené une étude structurale poussée pour l'érythrose, le thréose et l'érythrulose. Grâce aux méthodes de chimie quantique de haut niveau, nous avons caractérisé les conformères les plus stables ainsi que les énergies relatives pour chacun des trois sucres étudiés. De plus, grâce aux paramètres spectroscopiques théoriques, nous avons prédit le spectre microonde dans la région 4-20 GHz. Nos calculs développés avec une méthode/base adaptée indiquent que les liaisons hydrogène *intra*- et *inter*moléculaires stabilisent fortement les conformères les plus stables. Finalement le spectre des fréquences harmoniques a été optimisé pour les conformères les plus stables de chacun des sucres. En perspective, nous aimerions mettre en évidence le spectre microonde en phase gazeuse de ces trois sucres.

---

<sup>a</sup> <http://www.synchrotron-soleil.fr/anglais/science-and-users/experiments/ailles/index.htm>.

Concernant le *N-phénylformamide*, nous avons étudié les deux conformations qu'il présente, E et Z, par spectroscopie microonde et calculs de chimie quantique. La conformation la plus stable (Z) présente une structure planaire, confirmée par nos calculs. Le deuxième conformère (E) se situe à une  $E_{\text{rel}} = 3.29 \pm 1$  kJ/mol, et présente une structure non-planaire avec une barrière vers sa configuration équivalente d'environ  $1.82 \pm 0.02$  kJ/mol. Nous avons résolu la controverse sur l'énergie relative et la concentration relative des conformères. Nous avons montré que grâce à une méthodologie appropriée, un niveau MP2/aug-cc-pVTZ peut donner des structures à l'équilibre et des énergies relatives très précises pour les amines de taille moyenne (10-20 atomes), et proches de la précision microonde. Nous pensons que cette approche *ab initio* pourrait être utilisée dans le futur pour l'étude d'autres systèmes d'intérêt biologique de petite taille.

Concernant le *benzamide*, la caractérisation de deux isotopomères étudiés couple l'expérience microondes à transformée de Fourier avec des calculs de chimie quantique de haut niveau. Une fois de plus, les méthodes/bases qui marchent le mieux pour les constantes principales de rotation sont MP2/VTZ et B3LYP/VTZ avec des différences de moins de 1% par rapport à l'expérience. Concernant l'isotopomère  $\text{C}_7\text{H}_7^{14}\text{NO}$  l'accord entre le tenseur quadripolaire de l'atome  $^{14}\text{N}$  *ab initio* et expérimental n'est pas vraiment satisfaisant. Des calculs pour estimer le tenseur à de différentes valeurs de l'angle dièdre de torsion sont en cours. L'étude par une surface d'énergie potentielle à deux dimensions (inversion-torsion) met en évidence l'existence de deux configurations équivalentes du benzamine. Le passage par effet tunnel entre ces deux configurations équivalentes à travers une barrière de 1.56 kJ/mol explique la disparition des transitions de type-c pour raison de symétrie. Nous estimons que l'étude du spectre dans la région infrarouge lointain peut être très intéressante pour l'étude des mouvements d'inversion-torsion, notamment le mode de torsion situé aux environs de  $50\text{ cm}^{-1}$ .

Concernant la molécule chirale *CHCIFI*, le spectre de rotation pure a été enregistré dans la région microonde et millimétrique. Le très bon accord entre la théorie et l'expérience montre d'une part l'intérêt des expériences à haute résolution pour l'obtention des paramètres spectroscopiques et moléculaires précis et d'autre part la puissance des calculs *ab initio* de haut niveau. La vibration d'élongation C-F ( $1081.4\text{ cm}^{-1}$ ) peut être une bonne candidate pour l'étude de l'effet de violation de parité. Malgré tout, l'effet est proportionnel à  $Z^5$  et il faudra chercher des molécules alternatives plus lourdes. Notre équipe bénéficie d'un contrat ANR NCPMOL (Non-Conservation de la Parité Moléculaire) pour l'étude de molécules avec des atomes lourds (Re) et avec une liaison  $\text{Re}=\text{O}$ . Dans ces molécules l'effet estimé est d'environ 1Hz pour l'étude des élongations  $\text{Re}=\text{O}$  et  $\text{Os}=\text{O}$  autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , plus proche de la résolution expérimentale dont dispose les laboratoires de métrologie.

*Pour conclure ce manuscrit, je voudrais présenter quelques perspectives.*

L'équipe BioSimo poursuit la mise en place d'un dispositif expérimental qui a pour but d'analyser des molécules plus lourdes que celles actuellement étudiées au laboratoire. Ces espèces ont des constantes de rotation plus faibles. Il faut donc observer des transitions de rotation mettant en jeu des niveaux de plus basse énergie, et donc plus peuplés dans le jet supersonique. Ceci ne peut être fait avec le dispositif déjà existant dont la couverture spectrale s'étend de 5 à 20 GHz. La diffraction du rayonnement électromagnétique est une limite à l'existence des modes fondamentaux au sein de la cavité. Il faut pour cela que la dimension des miroirs soit plus importante que celle de la longueur d'onde du rayonnement. La nouvelle cavité couvre la gamme spectrale 2-20 GHz. Dans le futur, l'équipe voudrait aussi investir sur une expérience de double résonance MW-(Sub)millimétrique.

Le passage en phase gaz par chauffage a ses limites (dénaturation des molécules). La désorption laser permet la vaporisation de biomolécules sans les inconvénients de décomposition dus au chauffage. Ce système a été mis en place dans notre laboratoire.

En plus, le couplage à un spectromètre de masses quadrupolaire permet l'analyse de biomolécules vaporisées par la technique de désorption laser.

# Annexes

# **Annexe 1**

## **Tableaux de constantes et de facteurs de conversion**



Table A2 Fundamental Physical Constants and Conversion Factors<sup>256</sup>

Velocity of light	$c$	2.9979250	30 <sup>a</sup>	$10^8 \text{ m sec}^{-1}$	$10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$
Fine structure constant	$\alpha$	7.297351	33	$10^{-3}$	$10^{-3}$
	$\alpha^{-1}$	137.0360	6		
Electron charge	$e$	1.602192	21	$10^{-19} \text{ C}$	$10^{-20} \text{ emu}$
		4.80325	6		$10^{-10} \text{ esu}$
Planck's constant	$h$	6.62620	15	$10^{-34} \text{ J sec}$	$10^{-27} \text{ erg sec}$
	$h = h/2\pi$	1.054592	24	$10^{-34} \text{ J sec}$	$10^{-27} \text{ erg sec}$
Avogadro's number	$N$	6.02217	12	$10^{23} \text{ kmole}^{-1}$	$10^{23} \text{ mole}^{-1}$
Atomic mass unit	amu	1.660531	33	$10^{-27} \text{ kg}$	$10^{-24} \text{ g}$
Electron rest mass	$m_e$	9.10956	16	$10^{-31} \text{ kg}$	$10^{-28} \text{ g}$
	$m_e^*$	5.48593	10	$10^{-4} \text{ amu}$	$10^{-4} \text{ amu}$
Proton rest mass	$M_p$	1.672614	33	$10^{-27} \text{ kg}$	$10^{-24} \text{ g}$
	$M_p^*$	1.00727661	24	amu	amu
Neutron rest mass	$M_n$	1.674920	33	$10^{-27} \text{ kg}$	$10^{-24} \text{ g}$
	$M_n^*$	1.00866520	30	amu	amu
Rydberg constant	$R_\infty$	1.09737312	33	$10^7 \text{ m}^{-1}$	$10^5 \text{ cm}^{-1}$
Electron magnetic moment in Bohr magnetons	$\mu_e/\mu_B$	1.0011596389	9		
Bohr Magneton	$\mu_B$	9.27410	19	$10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	$10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$
Gas constant	$R_D$	8.3143	10	$10^3 \text{ J kmole}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$10^7 \text{ erg mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Boltzmann's constant $R_D/N$	$k$	1.38062	18	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$

<sup>a</sup> Estimated error based on 3 standard deviations and applies to the last two digits in the preceding column.

Table A3 Conversion Factors

Units	$\text{cm}^{-1}$	Hz	erg	cal mole <sup>-1</sup>	eV
1 $\text{cm}^{-1}$	1	$2.997925 \times 10^{10}$	$1.986486 \times 10^{-16}$	2.85922	$1.239855 \times 10^{-4}$
1 Hz	$3.33564 \times 10^{-11}$	1	$6.62620 \times 10^{-27}$	$9.53731 \times 10^{-11}$	$4.135707 \times 10^{-15}$
1 erg	$5.034015 \times 10^{15}$	$1.509161 \times 10^{26}$	1	$1.439334 \times 10^{16}$	$6.24145 \times 10^{11}$
1 cal mole <sup>-1</sup>	0.349746	$1.048513 \times 10^{10}$	$6.94766 \times 10^{-17}$	1	$4.33634 \times 10^{-5}$
1 eV	8065.46	$2.417966 \times 10^{14}$	$1.602192 \times 10^{-12}$	23060.9	1

$$\begin{aligned}
 h/(8\pi^2c) &= 27.9933 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1} = f \text{ g cm}^2 \times B \text{ cm}^{-1} \\
 &= 16.8580 \text{ amu } \text{Å}^2 \cdot \text{cm}^{-1} = f \text{ amu } \text{Å}^2 \times B \text{ cm}^{-1} \\
 h/(8\pi^2 \times 10^6) &= 8.39218 \times 10^{-35} \text{ g cm}^2 \cdot \text{MHz} = f \text{ g cm}^2 \times B \text{ MHz} \\
 &= 5.05391 \times 10^5 \text{ amu } \text{Å}^2 \cdot \text{MHz} = f \text{ amu } \text{Å}^2 \times B \text{ MHz}
 \end{aligned}$$



## Annexe 2

# Conformational Flexibility in Hydrated Sugars: the Glycolaldehyde-Water Complex

Juan-Ramon Aviles-Moreno, Jean Demaison, and Thérèse R. Huet

*J. AM. CHEM. SOC.*, **128**, 10467-10473 (2006)



### Conformational Flexibility in Hydrated Sugars: the Glycolaldehyde–Water Complex

Juan-Ramon Aviles-Moreno, Jean Demaison, and Thérèse R. Huet\*

Contribution from the Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, Bâtiment P5, UMR 8523 CNRS, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received April 5, 2006; E-mail: Therese.Huet@univ-lille1.fr

**Abstract:** Conformational flexibility in the smallest hydrated sugar, the glycolaldehyde–water complex, has been investigated in the gas phase by means of a combination of a microwave Fourier transform spectroscopy experiment in a supersonic molecular beam and ab initio quantum chemistry calculations. The water molecule inserts into glycolaldehyde using H-bonding selectivity: the two lowest energy conformations are stabilized by two intermolecular hydrogen bonds, and the next two by one intra- plus one intermolecular hydrogen bond. A dynamical flexibility associated with the two lowest energy conformations has been experimentally observed and accurately modeled with a two-dimensional potential energy surface involving the hydroxyl group and the free OH water group coordinates. The conclusions drawn from the role played in the conformational flexibility by the hydroxyl and carbonyl groups are extended to other carbohydrates and biomolecules.

#### Introduction

Carbohydrates form one of the four major classes of biomolecules and play a considerable role in several forms of life, building up most of the biorganic matter. Glycolaldehyde is the simplest sugar, a diose with a structural formula of CH<sub>2</sub>OHCHO. Its structure has been experimentally characterized in the gas phase in the microwave and millimeterwave ranges.<sup>1–3</sup> It is a significant compound in atmospheric chemistry (it can be emitted by biomass fires or formed in oxidation of volatile organic compounds),<sup>4–6</sup> and the presence of glycolaldehyde and its isomers (methyl formate and acetic acid) in the interstellar medium has been recently reported.<sup>7–10</sup> To our knowledge there is no published crystallographic data on glycolaldehyde, and most information on the dimer solid phases comes from Raman and infrared spectroscopies.<sup>11</sup> Water solutions of sugars have been studied in earlier multipulse NMR spectroscopy.<sup>12</sup>

Most hydrated biomolecules have a permanent electric dipole moment and exhibit a pure rotation spectrum. Supersonic gas

expansions can easily form a 1:1 complex on any site of the parent molecule available for hydration. Therefore our strategy was to study hydrated sugars in the microwave range because their structure may be determined more accurately with the help of high level ab initio calculations. In addition microwave spectroscopy is a recognized tool for studying the nature of the hydrogen bond with water in the gas phase.<sup>13</sup> In this paper we report the first observation of the glycolaldehyde–water complex in the gas phase, using microwave Fourier transform spectroscopy coupled to a supersonic molecular beam. The dynamical flexibility of glycolaldehyde–water was investigated with the help of ab initio calculations. The results obtained on the smallest hydrated sugar are shown to be of general interest for several hydrated complexes and bring complementary information to the mass-selected resonantly enhanced two-photon ionization (MS-R2PI) experiments, namely for the C6 hydrated sugars in the gas phase recently investigated in the group of Simons.<sup>14–17</sup>

#### Methods

**Microwave Fourier Transform Spectroscopy.** Rotational spectra of the glycolaldehyde–water complex were recorded in the 6–20 GHz region using a molecular beam Fourier transform microwave spectrometer.<sup>18,19</sup> Glycolaldehyde dimer was purchased from Sigma-Aldrich

- (1) Marstokk, K.-M.; Møllendal, H. *J. Mol. Struct.* **1970**, *5*, 205–213.
- (2) Butler, R. A. H.; De Lucia, F. C.; Petkie, D. T.; Møllendal, H.; Horn, A.; Herbst, E. *Ap. J. Supp. Ser.* **2001**, *134*, 319–321.
- (3) Weaver, S. L. W.; Butler, R. A. H.; Drouin, B. J.; Petkie, D. T.; Dyl, K. A.; De Lucia, F. C.; Blake, G. A. *Ap. J. Supp. Ser.* **2005**, *158*, 188–192.
- (4) Magneron, I.; Mellouki, A.; Le Bras, G.; Moortgat, G. K.; Horowitz, A.; Wirtz, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4552–4561.
- (5) Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoyo, M. E.; Vivier-Bunge A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 169–180.
- (6) Bacher, C.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J. *J. Atmos. Chem.* **2001**, *39*, 171–189.
- (7) Halfen, D. T.; Apponi, A. J.; Woolf, N.; Polt, R.; Ziurys, L. M. *Ap. J.* **2006**, *639*, 237–245.
- (8) Hollis, J. M.; Jewell, P. R.; Lovas, F. J.; Remijan, A. *Ap. J.* **2004**, *613*, L45–L48.
- (9) Hollis, J. M.; Vogel, S. N.; Snyder, L. E.; Jewell, P. R.; Lovas, F. J. *Ap. J.* **2001**, *554*, L81–L85.
- (10) Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Jewell, P. R. *Ap. J.* **2000**, *540*, L107–L110.
- (11) Mohaček-Grošev, V. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 453–461.
- (12) King-Morris, M. J.; Serianni A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3508.

- (13) Legon, A. C.; Millen, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 71–78.
- (14) Simons, J. P.; Jockusch, R. A.; Çarçabal, P.; Hünig, I.; Kroemer, R. T.; MacLeod, N. A.; Snoeck, L. C. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 489–531.
- (15) Çarçabal, P.; Jockusch, R. A.; Hünig, I.; Snoeck, L. C.; Kroemer, R. T.; Davis, B. G.; Gamblin, D. P.; Compagnon, I.; Oomens, J.; Simons, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11414–11425.
- (16) Çarçabal, P.; Patsias, T.; Hünig, I.; Liu, B.; Kaposta, C.; Snoek, L. C.; Gamblin, D. P.; Davis, B. G.; Simons, J. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 129–136.
- (17) Jockusch, R. A.; Kroemer, R. T.; Talbot, F. O.; Simons, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10725–10732.
- (18) Balle, T. J.; Flygare, W. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 33–45.

as a crystalline mixture of stereoisomers (purity  $\geq 98\%$ ) and used without further purification. The powder was placed in a nozzle heated at 363 K. The neon carrier gas was seeded with water vapor and mixed with the powder at a stagnation pressure of 3.0 bar (1 bar = 1013.25 hPa). Gas is then introduced into the vacuum tank by means of a pulsed nozzle at a rate of 1.5 Hz to create a supersonic beam expansion with  $T_{\text{rot}} = 0.5\text{--}1$  K. To amplify the electromagnetic signals, the cell consists of a high finesse Fabry–Perot cavity of adjustable length. The molecules are polarized with 2  $\mu\text{s}$  pulses of tunable microwave radiation, and the free-induction decay occurring at each resonance frequency is detected and processed. As the nozzle is inserted in the center of the fixed mirror of the Fabry–Perot cavity, the supersonic expansion is parallel to the optical axis of the cavity, and each transition is divided into two Doppler components separated by about 100 kHz. The central frequency of the lines are determined by averaging the frequencies of the two Doppler components (10 kHz full width at half-maximum, fwhm) after transformation of 4096 data points of the time domain signal, leading to a digital resolution and accuracy of 2.4 kHz. This operation is then automatically repeated every 0.4 MHz, which corresponds to the bandwidth of the Fabry–Perot cavity mode, to cover step-by-step the whole desired frequency region. By optimizing the temperature in order to minimize the transformation or the decomposition of the sugar, spectra were left with strong signals associated with the parent molecule (the CC conformer, see below),<sup>1</sup> and weak signals associated with both the water dimer<sup>20</sup> and the glycolaldehyde–water complex. Only very few weak features could not be assigned. The energy structure of the glycolaldehyde–water complex was studied with a standard Watsonian model. The Hamiltonian contains the operators for a semirigid rotor. The rigid asymmetric rotor is described in the  $I$  representation by the  $\hat{H}_R$  Hamiltonian:<sup>21</sup>

$$\hat{H}_R = A\hat{J}_z^2 + B\hat{J}_x^2 + C\hat{J}_y^2 \quad (1)$$

with  $A$ ,  $B$ , and  $C$  as the principal rotational constants and  $\hat{J}_g$  ( $g = x, y, z$ ) as the components of the rotational angular momentum operator. The asymmetry parameter  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$  being equal to  $-0.28$ , the centrifugal distortion corrections were accounted for by the Watson's A-reduced  $\hat{H}_{CD}$  Hamiltonian:<sup>22</sup>

$$\hat{H}_{CD} = -\Delta_J\hat{J}^4 - \Delta_{JK}\hat{J}_z^2\hat{J}^2 - \Delta_K\hat{J}_z^4 - \delta_K[\hat{J}_z^2\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2]_+ - 2\delta_J\hat{J}_x^2(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \quad (2)$$

with  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ , and  $\delta_K$  as the quartic centrifugal distortion constants. The energy levels are assigned with the usual  $J$ ,  $K_a$ , and  $K_c$  quantum numbers associated with an asymmetric rotor.

### Theoretical Calculations

The potential energy surface of glycolaldehyde has recently been investigated<sup>23</sup> at the frozen-core second-order Møller–Plesset (MP2) level of the theory, using the augmented correlation-consistent basis set aug-cc-pVTZ of Dunning and co-workers.<sup>24,25</sup> Four local minima were found; they are denoted CC (most stable), TT (14.63 kJ/mol), TG (15.39 kJ/mol), and CT (21.72 kJ/mol), where C, T, and G represent cis, trans, and gauche conformations, respectively, around the C–C and C–O bonds. The CC conformer is stabilized by an intramolecular

H-bond between the hydrogen atom of the hydroxyl group and the oxygen atom from the carbonyl group. The central bond torsion and the OH torsion have been subsequently studied at the MP4/cc-pVQZ level of the theory, and the relative energies of the four conformers were confirmed within 1 kJ/mol.<sup>26</sup>

For the study of the hydrated complex, all the calculations of the present work were conducted using the Gaussian03 software package.<sup>27</sup> We used the density functional theory with the Becke<sup>28</sup> three-parameter hybrid exchange functional and the Lee–Yang–Parr correlation functional<sup>29</sup> (B3LYP) with different split-valence basis sets as implemented in Gaussian. Our strategy was to optimize first the structure of the four conformers of the parent molecule, at the B3LYP/6-311++G-(d,p) level of theory, and then to calculate all the configurations associated with the hydrated complex, at the HF/3-21G\* and B3LYP/6-311++G(d,p) levels of theory. Seventeen conformers have been identified. The structures of the nine most stable ones have then been optimized at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level of theory, and the Gaussian-3 (G3) compound method was used in its G3MP2B3 version as implemented in Gaussian 03 to calculate the relative energies (MP2 means that the MP2 method is used instead of MP4 for the basis set extension correction, and B3 means that the B3LYP structures and frequencies were used). This method is known to give accurate energies.<sup>30</sup>

Then the two lowest experimentally accessible energy structures were also optimized using the B3LYP/aug-cc-pVTZ level of the theory. Finally harmonic vibrational frequencies were also calculated at the optimized structures for these two conformers at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level of the theory.

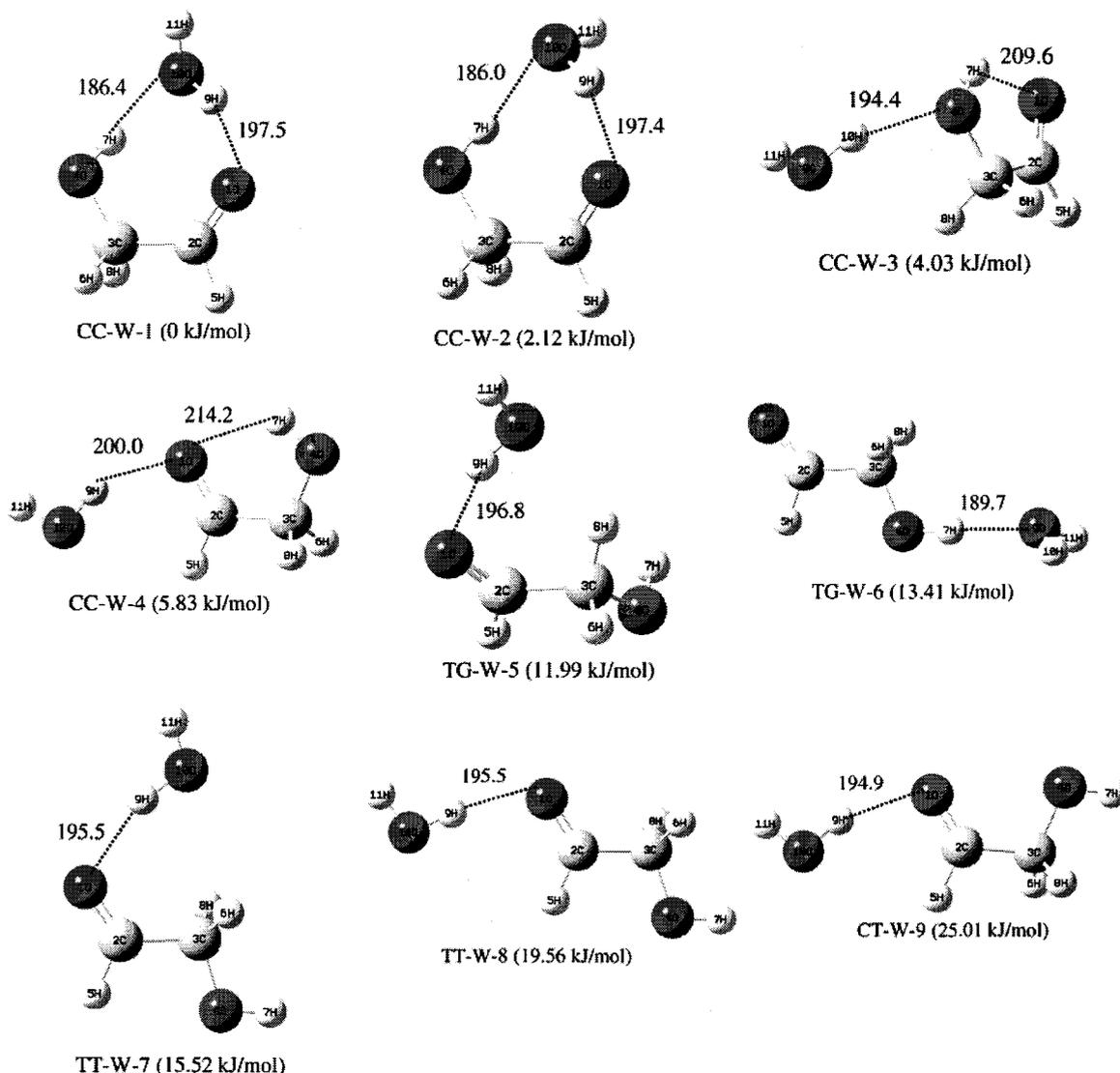
The conformational flexibility was investigated through a two-dimensional potential energy surface calculated along the hydroxyl group (i.e., the 7H–4O–3C–2C dihedral angle; see Figure 1) and the free OH water group (i.e., the 11H–10O–1O–2C dihedral angle; see Figure 1) coordinates and associated with the two most stable conformers (see below). The grid was built by steps of 5°, as a function of the energy by optimizing the structure of the 1440 grid points at the B3LYP/6-31G\* level of theory. The structure of all the maxima and minima was also optimized at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level. Finally the energies of the maxima and minima were calculated at the MP2/cc-pVQZ level of theory because the MP2 method is generally more reliable than the B3LYP one to calculate transition state energies.<sup>31</sup>

### Results

The glycolaldehyde–water complex MWFT spectrum, one transition of which is shown in Figure 2, displays the typical signature of an asymmetric rotor. The high-resolution spectrum reveals that all the lines are formed by a pair of doublets of the same intensity, separated by a few tens of kHz. The two series of lines were associated with two vibrational sublevels denoted 0<sup>+</sup> (ground state) and 0<sup>−</sup> (first excited state) and were fitted separately using a least-squares procedure (program SPFIT, developed by H. Pickett, Jet Propulsion Laboratory). All the lines were assigned to  $a$ -type and  $b$ -type transitions, and no  $c$ -type transition was observed. The frequencies of the assigned microwave lines, along with the observed-minus-calculated values are given in Table 1. The spectroscopic parameters are presented in Table 2. They reproduce the observed lines with a standard deviation of 4 kHz, close to the experimental accuracy.

- (19) Kassı, S.; Petitprez, D.; Włodarczak, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, 517–518, 375–386.  
 (20) Coudert, L. H.; Lovas, F. J.; Suenram, R. D.; Hougen, J. T. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 6290–6299.  
 (21) Krotto, H. W. *Molecular rotation spectra*; Dover Publications: New York, 1975.  
 (22) Watson, J. K. G. In *Vibrational spectra and Structure*; Durig, J. R., Ed.; Elsevier: New York/Amsterdam, 1977.  
 (23) Ratajczyk, T.; Pecul, M.; Sadlej, J.; Helgaker, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2758–2769.  
 (24) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.  
 (25) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796–6806.

- (26) Senent, M. L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6286–6293.  
 (27) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 03*, revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.  
 (28) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.  
 (29) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1998**, 37, 785–789.  
 (30) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4703–4709.  
 (31) Cybulski, S. M.; Seversen, C. E. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 0141171–0141179.



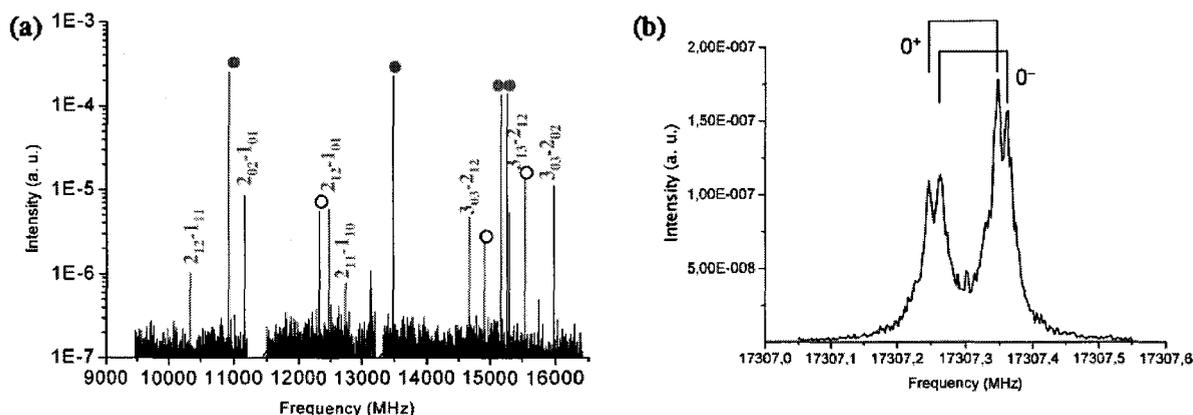
**Figure 1.** Ab initio calculated structure (B3LYP/6-311++G(2df,p)) and energy (G3MP2B3) of the most stable conformers of glycolaldehyde–water. The bond lengths are in picometers.

The very close values of the *A*, *B*, and *C* rotational constants indicate that the  $0^+$  and  $0^-$  levels are probably close in energy and are the two tunneling sublevels associated with two equivalent positions of the same conformer. Meanwhile in the absence of perturbation we do not have access, by microwave Fourier transform spectroscopy, to the energy difference between the  $0^+$  and  $0^-$  sublevels.

The conformational assignment was based on ab initio results. Figure 1 displays the nine most stable conformers of the glycolaldehyde–water complex. The notation that is employed combines the label of the parent molecule (CC, TT, TG, and CT) with the W letter for water and a number indicating the energy position relative to the most stable form. This figure deserves a few comments. At first, the four most stable conformers, i.e., CC–W-1 (0 kJ/mol), CC–W-2 (2.12 kJ/mol), CC–W-3 (4.03 kJ/mol), and CC–W-4 (5.83 kJ/mol), are associated with the CC conformer of the parent molecule. Second, these four conformers are stabilized by two hydrogen bonds, indicated by dashed lines, while, in the next five, i.e.,

TG–W-5 (11.99 kJ/mol), TG–W-6 (13.41 kJ/mol), TT–W-7 (15.52 kJ/mol), TT–W-8 (19.56 kJ/mol), and CT–W-9 (25.01 kJ/mol), only one hydrogen bond is present. Finally, the two lowest energy conformations (CC–W-1 and CC–W-2) are stabilized by two *intermolecular* hydrogen bonds, and the next two (CC–W-3 and CC–W-4), by one *intra-* plus one *inter-*molecular hydrogen bond. We observed that the intramolecular H-bond of the CC parent molecule is replaced by two intermolecular hydrogen bonds in CC–W-1 and CC–W-2. The structures of the four most stable conformers are available in the Supporting Information.

The calculated spectroscopic parameters (rotational constants and components of the electric dipole moment) are presented in Table 3. Only those conformers were considered that have a small enough energy difference from the lowest-energy conformer to be observed at the low temperature of the expansion; i.e., the four lowest-energy conformers have been considered.<sup>32</sup> The comparison with the experimental rotational constants (Table 2) leaves us with the conformers CC–W-1 or CC–W-2



**Figure 2.** (a) Low resolution frequency scan showing the pure rotation spectra of glycolaldehyde (dot), water dimer (circle), and glycolaldehyde–water ( $J_{KaKc}$  assigned lines); (b) High-resolution spectrum of the  $J_{KaKc} = 3_{22}-2_{21}$  transition of glycolaldehyde–water evidencing a large amplitude motion associated with the two equivalent positions of the CC–W-1 conformer.

**Table 1.** Frequencies of the Rotational Transitions of Glycolaldehyde–Water Associated with the Tunneling States  $0^+$  and  $0^-$  (the Observed Minus Calculated Value Is between Parentheses)

lines <sup>a</sup>	$0^+$ /MHz	$0^-$ /MHz	$\Delta\nu$ /kHz
1 <sub>01</sub> – 0 <sub>00</sub>	5769.196 (4)	5769.203 (3)	7
1 <sub>11</sub> – 0 <sub>00</sub>	7902.383 (–5)	7902.405 (5)	22
2 <sub>02</sub> – 1 <sub>11</sub>	9024.577 (–1)	9024.594 (6)	17
2 <sub>12</sub> – 1 <sub>11</sub>	10340.735 (–1)	10340.752 (5)	17
2 <sub>02</sub> – 1 <sub>01</sub>	11157.783 (9)	11157.783 (–6)	0
3 <sub>22</sub> – 3 <sub>13</sub>	11998.265 (–5)	11998.308 (1)	43
2 <sub>12</sub> – 1 <sub>01</sub>	12473.926 (–6)	12473.943 (–5)	17
2 <sub>11</sub> – 1 <sub>10</sub>	12735.837 (0)	12735.852 (–2)	15
3 <sub>31</sub> – 3 <sub>22</sub>	13868.933 (–1)	13869.008 (0)	75
3 <sub>03</sub> – 2 <sub>12</sub>	14668.326 (–2)	14668.349 (0)	23
4 <sub>23</sub> – 4 <sub>14</sub>	14669.140 (3)	14669.199 (4)	59
3 <sub>13</sub> – 2 <sub>12</sub>	15301.268 (–2)	15301.292 (3)	24
3 <sub>03</sub> – 2 <sub>02</sub>	15984.486 (–0)	15984.512 (4)	26
3 <sub>13</sub> – 2 <sub>02</sub>	16617.428 (0)	16617.452 (4)	24
3 <sub>22</sub> – 2 <sub>21</sub>	17307.297 (–3)	17307.313 (–11)	16
3 <sub>21</sub> – 2 <sub>20</sub>	18629.775 (4)	18629.796 (3)	21
3 <sub>12</sub> – 2 <sub>11</sub>	18813.426 (–7)	18813.464 (–1)	38
2 <sub>21</sub> – 1 <sub>10</sub>	19135.388 (8)	19135.417 (–3)	29
4 <sub>13</sub> – 3 <sub>22</sub>	19552.352 (1)	19552.389 (1)	37
4 <sub>04</sub> – 3 <sub>13</sub>	19848.391 (2)	19848.420 (1)	29

<sup>a</sup> The lines are assigned as  $(J_{KaKc})^+ - (J_{KaKc})^-$ . <sup>b</sup>  $\Delta\nu$  is the difference between the  $0^+$  and  $0^-$  line frequencies.

**Table 2.** Experimental Rotational and Quartic Centrifugal Distortion Constants of Glycolaldehyde–Water in the  $0^+$  and  $0^-$  Tunneling States<sup>a</sup>

constants	$0^+$	$0^-$
A/MHz	5616.5972(13)	5616.6051(13)
B/MHz	3483.4258(14)	3483.4321(14)
C/MHz	2285.7921(8)	2285.7929(8)
$\Delta_J$ /kHz	6.45(4)	6.47(4)
$\Delta_{JK}$ /kHz	–14.24(14)	–14.50(14)
$\Delta_K$ /kHz	21.94(11)	21.31(11)
$\delta_J$ /kHz	1.958(20)	1.934(20)
$\delta_K$ /kHz	5.16(25)	6.00(25)
Std/kHz	4.1	4.3
$\Delta$ /amu.Å <sup>2</sup>	–13.9648(2)	–13.9645(2)

<sup>a</sup> The values of the inertial defect ( $\Delta$ ) and of the standard deviation of the fit are also reported.

as possible candidates. The experimental optimized microwave power, indicating that  $\mu_b < \mu_a$ , is in favor of CC–W-1. Also the value of the inertial defect  $\Delta$  ( $\Delta = (1/C - 1/B - 1/A) \times 50\,5379.07$  amu Å<sup>2</sup>) confirms the identity of the experimentally detected conformer as being CC–W-1, in agreement with our

**Table 3.** Ab Initio Spectroscopic Parameters (Rotational Constants A, B, C, Inertial Defect  $\Delta$ , and Electric Dipole Moment Component  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$ ) Derived at the Equilibrium Structures of the Most Stable Conformers, and Calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ and B3LYP/6-311++G(2df,p) Levels

	expt	CC–W-1		CC–W-2		CC–W-3	CC–W-4
		VTZ	(2df,p)	VTZ	(2df,p)	(2df,p)	(2df,p)
A/MHz	5616.6	5551.8	5545.0	5577.8	5559.2	9883.4	17731.3
B/MHz	3483.4	3595.6	3592.4	3553.6	3562.5	1887.4	1675.5
C/MHz	2285.8	2309.4	2309.1	2277.1	2283.4	1877.9	1545.3
$\Delta$ /amu.Å <sup>2</sup>	–13.96	–12.75	–12.96	–10.88	–11.44	–49.78	–3.09
$\mu_a$ /D		–1.2	–1.1	–1.6	–1.5	–0.5	0.1
$\mu_b$ /D		0.6	0.7	1.2	1.3	1.5	0.6
$\mu_c$ /D		0.2	0.2	2.4	2.5	1.4	0.0

ab initio calculations. The absence of any *c*-type transition on the spectrum, which is associated with a very weak dipole moment along the *c* inertial axis, could also be in favor of CC–W-1. However the dipole moment value along the *c* axis is not discriminating. Indeed, in the presence of tunneling, it is well-known that a low *effective* dipole moment component results from the average of two opposite components associated with the two equivalent positions. Therefore, the same observation would have been made if the CC–W-2 conformer spectrum had been observed.

It should be noted that the difference between the CC–W-1 and the CC–W-2 conformers is mainly related to the position of the free H-atom from water (see Figure 1), as detailed with the main structural parameters presented in Table 4. Indeed in both cases the structure of the parent molecule is unchanged. Compared with the isolated CC glycolaldehyde conformer, the most striking features are the torsion of the C–C bond (the 10–2C–3C–4O dihedral angle moves from 0° in CC to –10.5° in CC–W-1, and to 10.8° in CC–W-2) and the reorientation of the 4O–7H hydroxyl group, moving from the 4O–3C–2C plane into the direction of water to form a dihedral angle (7H–4O–3C–2C) of about 46.9° in CC–W-1 (44.1° in CC–W-2). Among CC–W-1 and CC–W-2, the positions of the free 10O–11H water group with respect to 1O–2C (dihedral angle 11H–10O–1O–2C, equal to 135.5° and 255.2°, respectively) are separated by an angle of 119.7°, the 10O water atom being closer to the parent molecule in the CC–W-2 conformer

(32) Aviles Moreno, J.-R.; Petitprez, D.; Huet, T. R. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 411–416.

**Table 4.** Principal Bond Lengths, Bond Angles, and Dihedral Angles of Glycolaldehyde–Water in the Two Most Stable Conformations (CC–W-1 and CC–W-2) and in Their Associated Two Lowest Transition States (TS2 and TS3), Calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ and B3LYP/6-311++G(2df,p) Levels

	CC–W-1 <sup>a</sup>	CC–W-2 <sup>a</sup>	TS2 <sup>b</sup>	TS3 <sup>b</sup>
GA Skeleton:				
4O–7H/pm	97.6	97.5	97.6	97.7
3C–4O–7H/deg	110.88	111.49	111.00	113.20
1O–2C–3C–4O/deg	–10.5	10.8	–10.8	–2.7
7H–4O–3C–2C/deg	46.9	44.1	52.5	7.3
Water Skeleton:				
9H–10O/pm	97.2	97.1	96.9	97.0
11H–10O/pm	96.2	96.1	96.0	96.2
9H–10O–11H/deg	106.42	106.57	110.64	106.85
GA–W:				
7H–10O/pm	186.5	186.6	186.1	186.6
9H–1O/pm	195.4	195.2	200.4	198.4
10O–9H–3C–2C/deg	161.1	169.6	163.0	–178.2
11H–10O–1O–2C/deg	135.5	255.5	225.0	248.6

<sup>a</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory. <sup>b</sup> B3LYP/6-311++G(2df,p) level of theory. <sup>c</sup> Values reported on a 360° scale, as in Figure 3. On a 180° scale, the corresponding values are 135.5° (CC–W-1), –104.8° (CC–W-2), –135.0° (TS2), and –111.6° (TS3).

than in the CC–W-1 one. In each conformer the hydroxyl group of the parent molecule lies along the axis of one of the nonbonding electron pairs of the water oxygen. Therefore the two free OH water group positions are clearly related to the two possibilities of having one or the other free electronic orbital of the water oxygen linked to the hydroxyl group. The structure of the parent molecule in CC–W-1 and CC–W-2 is comparable with the conformation of glycolaldehyde in particules.<sup>33</sup> Indeed, in the particules, monomers with a 1O–2C–3C–4O dihedral angle of 0° and 7H–4O–3C–2C dihedral angle around 50° are strongly preferred. The intramolecular hydrogen bond observed in the gas phase is partly replaced by intermolecular hydrogen bonds.

A more detailed description of the conformational landscape is necessary to quantitatively understand the tunneling effect resulting in the presence of pairs of doublets in the spectrum of the CC–W-1 conformer. First, the two equivalent positions are the mirror images one from the other through the 4O–3C–2C plane: the water molecule goes from one side of the parent molecule to the opposite one, keeping the two intermolecular hydrogen bonds. The two paths through which the tunneling can proceed are identified on a two-dimensional potential energy surface, along the glycolaldehyde hydroxyl (7H–4O–3C–2C dihedral angle) and the free OH water group (11H–10O–1O–2C dihedral angle) coordinates; see Figure 3 (note that the potential energy surface was computed at a low level of theory, and the energy of the extrema was optimized at the MP2/cc-pVQZ level). For the first path the two global minima are linked through the diagonal path, which involves a “planar” transition state TS1: the water molecule lies in the 7H–4O–3C–2C–1O plane. Meanwhile it is a high energy path, the relative energy, and barrier, associated with the global maximum being equal to 17.72 kJ/mol. Clearly this barrier is too high to produce a splitting of a few tens of kHz on a microwave spectrum, knowing that the potential surface does not present any shallow feature.<sup>34–36</sup> The second path involves the conformer CC–W-2 (2.36 kJ/mol) which is associated with the

local minimum shown in Figure 3. The equivalent positions of CC–W-1 can be reached via a path along the free OH water 11H–10O–1O–2C dihedral angle, through a first barrier (TS2, 4.36 kJ/mol), followed by a path along the hydroxyl group 7H–4O–3C–2C dihedral angle, through a second barrier (TS3, 4.98 kJ/mol). This pathway is very interesting and evidences the conformational flexibility within the glycolaldehyde–water complex. Indeed the transition state TS2 associated with the first local maximum (saddle point) puts the plane of the water molecule into the direction of the hydroxyl group. Then the motion along the hydroxyl coordinate involves a transition state TS3 associated with the second local maximum (saddle point), i.e., with the hydroxyl group close to the 1O–2C–3C–4O plane. Finally the water molecule basically moves from one side of the molecule to the other one. The energy associated with the conformational temperature (about 3.0 kJ/mol) indicates that the CC–W-2 conformer can relax to the CC–W-1 conformer, leaving us only with the spectroscopic signature of the most stable conformer. If we estimate that the separation between the 0<sup>+</sup> and 0<sup>–</sup> sublevels is of the order of 1 cm<sup>–1</sup> (30 GHz), the conformational flexibility occurs in the time scale of the picosecond. It should be noted that the observed line splittings (Table 1) are now in agreement with the calculated height of the barrier. Indeed in benzonitrile–water, a transition splitting was also observed in the microwave range (10 kHz at 10 GHz and a few MHz at 60 GHz).<sup>37</sup> It was assumed to be due to the “pure” rotation of water because of the observation of a 3:1 intensity ratio. Due to the presence of a perturbation it was possible to determine the barrier to the internal rotation of water. It was found equal to 287(20) cm<sup>–1</sup> (3.43(24) kJ/mol). Although the dynamics in benzonitrile–water and in glycolaldehyde–water are not exactly the same, the large amplitude motions of the OH group in both molecules are hindered by a barrier of the same order of magnitude. Therefore we believe that the dynamical path suggested for glycolaldehyde–water gives observed splittings which are in qualitative agreement with the height of the barriers. Finally ab initio quantum chemistry calculations indicate that the fingerprint vibrational signatures, which permit distinction between CC–W-1 and CC–W-2, lie in the mid-infrared region. In particular strong resolved bands appear in the vicinity of 500 cm<sup>–1</sup>, as illustrated in Figure 4. They are associated with the localized bending deformations of the 4O–7H hydroxyl group and 10O–9H water bond. For the sake of completeness, the unscaled harmonic frequencies of the 27 normal modes of CC–W-1 and CC–W-2, along with the associated line strengths, are presented in the Supporting Information.

## Discussion

It is the high symmetry of the parent molecule which allowed us to see a tunneling effect through two equivalent positions of glycolaldehyde–water. This effect was already observed in formic acid–water, the most simple carboxylic acid containing both carbonyl and hydroxyl groups.<sup>38</sup> Obviously this effect can only be observed in carbohydrates where the pseudorotation

(33) Jetzki, M.; Luckhaus, D.; Signorell, R. *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 915–924.

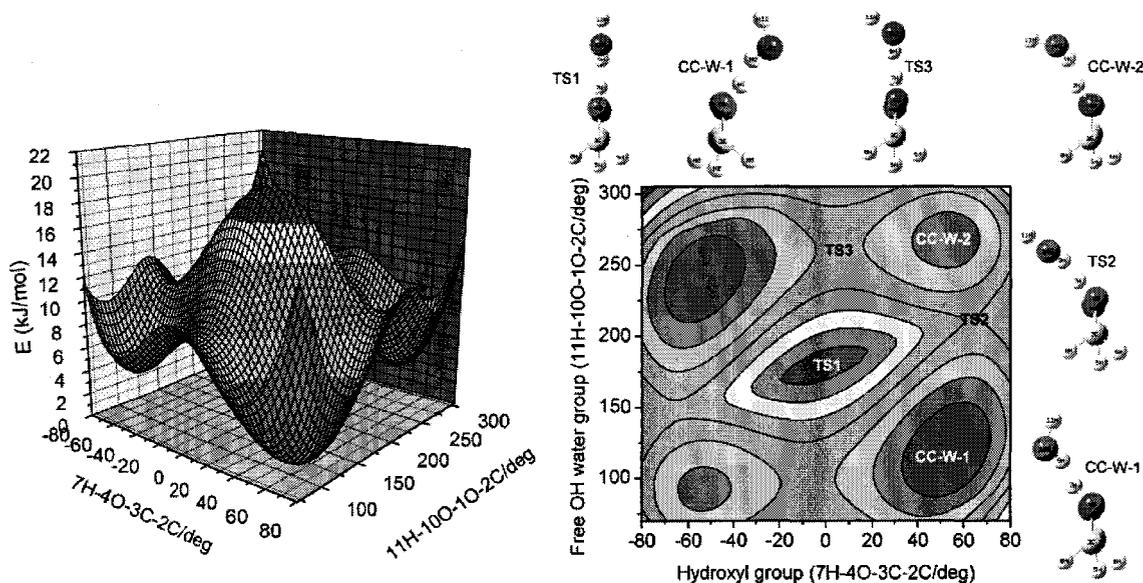
(34) Lavrich, R. J.; Tubergen, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2938–2943.

(35) Tubergen, M. J.; Kuczowski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9263–9266.

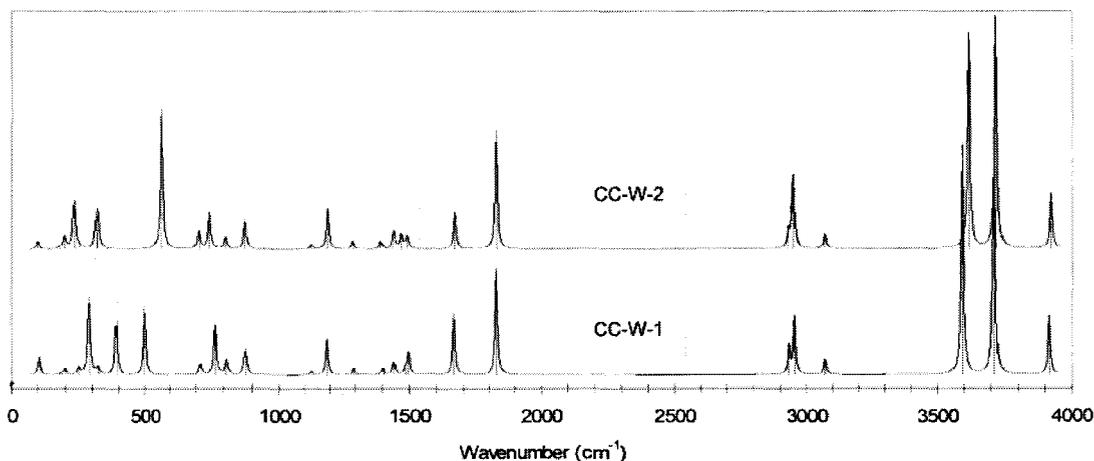
(36) Lavrich, R. J.; Torok, C. R.; Tubergen, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8317–8322.

(37) Melandri, S.; Consalvo, D.; Caminati, W.; Favero, P. G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3874–3879.

(38) Priem, D.; Ha, T. K.; Bauder, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 169–175.



**Figure 3.** Ab initio potential energy surface of glycolaldehyde–water along the free OH water group and along the hydroxyl group coordinates, calculated at the B3LYP/6-31G\* level. Pathways between the equivalent positions of CC–W-1 involve either TS1 or TS2, TS3, and CC–W-2.



**Figure 4.** Ab initio IR spectrum of CC–W-1 and CC–W-2, the most stable conformers of glycolaldehyde–water, calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory. The vibrational fingerprint region which permits distinguishing between the two conformers is located below 600  $\text{cm}^{-1}$ .

motion of water between two equivalent positions does not change the structural parameters of both minima. Meanwhile, we believe that the conformational flexibility landscape investigated in glycolaldehyde–water is of general interest, not only for other carbohydrates but also for several water complexes, as those already studied by microwave Fourier transform spectroscopy. The reason is that most of the water complexes presenting two intermolecular hydrogen bonds will often be associated with two conformers close in energy, and the isolated species investigated in a supersonic expansion will experience the same type of two-dimensional energy surface (the two coordinates are the OH free water group and an OH or a NH group from the parent molecule, linked to water through an H-bond).

Among the hydrogen-bonded complexes, 3-hydroxytetrahydrofuran–water<sup>36</sup> has a weak intramolecular hydrogen bond in the parent molecule which is replaced by two stronger intermolecular hydrogen bonds in the complex with water: water ( $\text{H}_f\text{--O}_w\text{--H}_b$ ) is accepting a hydrogen bond from the

hydroxyl and is donating one, through  $\text{H}_b$ , to the furanose oxygen  $\text{O}_r$ . The free  $\text{O}_w\text{H}_f$  water group is roughly oriented in the direction of the hydroxyl (structure I in ref 36). Meanwhile there should be another low energy structure with two intermolecular hydrogen bonds for which the only difference is the orientation of the free  $\text{O}_w\text{H}_f$  water group. Indeed Figure 4 of ref 36 presents the potential energy curve along the wagging motion of water ( $\text{H}_f\text{--O}_w\text{--H}_b\text{--O}_r$ ), calculated at the MP2/6-31G\*\* level. This curve has a global minimum, associated with structure I, and suggests the presence of a local minimum at 500  $\text{cm}^{-1}$  (6 kJ/mol; this point was not optimized at a higher level probably because of the high computational cost), presumably associated with another orientation of the  $\text{O}_w\text{H}_f$  water group. Another interesting case is the alaninamide–water van der Waals complex.<sup>34</sup> Water ( $\text{H}_f\text{--O}_w\text{--H}_b$ ) binds to alaninamide by two intermolecular H-bonds,  $\text{O}_w\text{--H}_{\text{amino}}$  and  $\text{H}_b\text{--O}_{\text{carbonyl}}$ , the  $\text{O}_w\text{H}_f$  water group being oriented 75° below the amide plane. Again the size of the molecule makes high level ab initio calculations costly. Meanwhile the potential energy curve along

the  $H_f-O_w-H_{\text{amino}}-N$  dihedral angle (Figure 4 of ref 34) clearly evidenced, at the MP2/6-31+G\*\* level, two minima associated with the possible positions of the  $O_wH_f$  water group below and above the amide plane. The minima are separated by a barrier of approximately  $240\text{ cm}^{-1}$  (2.9 kJ/mol) and a relative energy of  $90\text{ cm}^{-1}$  (1.1 kJ/mol). We believe that for these two molecules already studied in the literature the conformational flexibility can be modeled with a two-dimensional landscape as in glycolaldehyde–water. Of course depending on the symmetry of the molecule, the presence of two equivalent minima will not be always observed.

It is interesting to note that the presence of water can stabilize the structure of the parent molecule, in particular in the presence of an amino group or a free hydroxyl group. That cannot be clearly observed for alaninamide–water because of the presence of two amino groups and one methyl group. However this is well illustrated in the case of formamide. The vibration–rotation data of formamide indicate that, as the amino group inverts, the molecule twists about the CN bond,<sup>39</sup> while no such effect has been reported in the spectrum of formamide–water.<sup>40</sup>

The conformation of hydrated phenyl-substituted sugars has recently been investigated by means of a combination of mass selected, conformer specific ultraviolet and infrared double resonance hole burning spectroscopy experiments and ab initio quantum chemistry calculations.<sup>15</sup> Much information has been obtained on mannose–, galactose–, and glucose–water complexes. Meanwhile the IR–UV hole burning double resonance spectra recorded in the 3 microns region cannot always be assigned unambiguously because of the experimental resolution and/or the precision of the ab initio calculations (relative energy and vibrational frequencies). This is especially true for all the conformers with water linked to the hydroxyl and the ether groups of the sugar through two intermolecular H-bonds, as discussed hereafter (for the notation see ref 41). Indeed, in  $\beta\text{pGal-W}$ , both the  $A_{\text{ins6a}}$  (0 kJ/mol) and  $A_{\text{ins6b}}$  (1.5 kJ/mol) conformers match the observed spectrum U, and both the  $C_{\text{ins6a}}$  (0.9 kJ/mol) and  $C_{\text{ins6b}}$  (0.3 kJ/mol) conformers match the observed spectrum P. In each case the  $a$  and  $b$  conformer structures mainly differ by the position of the free water OH group as in the glycolaldehyde–water CC–W-1 and CC–W-2 conformers. In  $\beta\text{pGlc-W}$  only the  $A_{\text{ins6a}}$  (1.1 kJ/mol) conformer was considered, probably because two structures ( $cG-g+_{\text{ins4}}$  and  $A_{\text{ins2}}$ ) associated with other localization sites

(39) Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleibömer, B. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *124*, 34–45.

(40) Lovas, F. J.; Suenram, R. D.; Fraser, G. T.; Gillies, C. W.; Zozom, J. J. *Chem. Phys.* **1987**, *88*, 722–729.

(41) Briefly, the carbon atoms of the sugar ring are numbered 1–6, starting from the anomeric carbon, C1, and finishing with the exocyclic hydroxymethyl group.  $Ins_n$  means that water is bound to the H-bond acceptor of the  $OH_n$  group. Conformer A and C are associated with the sugar and are assigned to  $ccG+g-$  and  $cG-g+$ , respectively. The notation indicates that the ring OH groups are linked in a clockwise (c) or counterclockwise (cc) sense; they may be oriented in a gauche conformation:  $g+$  ( $g-$ ) means that the  $H_n-O_n-C_n-C_{n+1}$ ,  $n = 2-4$ , dihedral angles are lying between  $240^\circ$  and  $360^\circ$  ( $0^\circ$  and  $120^\circ$ ), and  $G+$  ( $G-$ ) is related to the exocyclic hydroxymethyl group position. For details concerning the notation, see ref 14.

for water are energetically more stable. The same situation occurs in  $\alpha\text{pMan-W}$ . In light of our results, we believe that dynamical relaxation probably occurs between these close-lying conformers. Indeed all the gas-phase experiments used supersonic expansion, and the energy barriers between the conformers must be of the same order as in glycolaldehyde–water (4.36 kJ/mol along the free OH water coordinate; 4.98 kJ/mol along the hydroxyl group coordinate). To answer this suggestion in more detail, investigation of either the “conformational flexibility” fingerprint region or the “structural” fingerprint microwave region is needed.

## Conclusions

We have conducted the first spectroscopic study of the smallest hydrated sugar by combining microwave spectroscopy and ab initio calculations. The very high resolution (10 kHz) and sensitivity ( $10^{-10}\text{ cm}^{-1}$ ) of our spectrometer, together with the small size of the system, resulted in experimental evidence of a conformational flexibility process. High level ab initio calculations (B3LYP/aug-cc-pVTZ) explained quantitatively this flexibility in terms of a two-dimensional potential energy surface involving the free OH water (11H–10O–1O–2C) and the hydroxyl sugar (7H–4O–3C–2C) dihedral angles. No interchange of water hydrogen atoms through an internal rotation was observed. Reviewing the literature data we have shown that this conformational flexibility process can occur in several hydrated molecules involving two intermolecular H-bonds. We believe that our strategy to study sugars in the microwave range to enlighten the hydration processes is highly complementary to the infrared studies. Finally we discussed the vibrational fingerprint signature, which could be investigated using a synchrotron facility. For this purpose the beamline AILES (Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy) of the new generation synchrotron radiation facility SOLEIL (located in France near Paris) will offer a new powerful spectroscopic tool, especially in the terahertz and mid-infrared region, and will be available at the beginning of 2007.<sup>42</sup>

**Acknowledgment.** This work was supported by the Institut du Développement des Ressources en Informatique Scientifique (Contract IDRIS 51715) and by the Programme National de Physico-Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI). Prof. D. Petitprez (Université Lille 1) is thanked for useful discussions in the early stage of the study.

**Supporting Information Available:** Complete ref 27 (p S1). Ab initio structure of the four most stable conformers of glycolaldehyde–water, as reported in Figure 1 (p S2). Ab initio harmonic frequencies of the 27 normal modes of the CC–W-1 and CC–W-2 conformers and the associated line strengths (pp S3–S7). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA062312T

(42) <http://www.synchrotron-soleil.fr/anglais/science-and-users/experiments/ailes/index.htm>.

## Annexe 3

# The hyperfine structure of sugars investigated by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations

M. Rey, J.R. Aviles-Moreno, T.R. Huet

*Chemical Physics Letters*, **430**, 121–126 (2006)





# The hyperfine structure of sugars investigated by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations

M. Rey, J.R. Aviles-Moreno, T.R. Huet \*

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR 8523 CNRS – Université Lille 1, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 24 July 2006; in final form 22 August 2006

Available online 30 August 2006



## Abstract

The hyperfine structure of glycolaldehyde and 1,3-dihydroxyacetone has been observed using high-resolution microwave Fourier transform spectroscopy. The nuclear spin–rotation interaction was evaluated *ab initio* at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level of the theory using the B3LYP/6-311++G(d, p) molecular structure, and was found to be negligible. Using a suitable Hamiltonian model, the nuclear spin–spin coupling tensor was determined from the molecular structure and from the experimental spectrum. The model developed for the smallest aldose and ketose can be extended to any sugar.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Sugars or carbohydrates  $C_n(H_2O)_n$  are the most abundant biomolecules on Earth. Their structural and metabolic role is essential in molecular recognition and in intracellular communication. The smallest aldoses  $CHO-[C(O,OH)]_{n-2}-CH_2OH$  (glycolaldehyde,  $n = 2$  and glyceraldehyde,  $n = 3$ ) and ketoses  $CH_2OH-CO-[C(O,OH)]_{n-3}-CH_2OH$  (1,3-dihydroxyacetone (1,3-DHA),  $n = 3$ ) have been investigated in the microwave and millimeterwave ranges, leading to the successful characterisation of the most stable conformers [1–6]. Also glycolaldehyde is a significant compound in atmospheric chemistry and is the first monosaccharide that has recently been detected in emission in the Galactic center source Sgr B2(N) [3,7–9]. Only the most stable conformer [10,11] (see Fig. 1) has been experimentally observed, in particular in molecular clouds. For this purpose a global analysis composed by 1657 microwave and millimeter lines observed in the spectral range 8–357 GHz has recently been performed [4]. Quite recently, hydrated complexes of sugars have been studied by combining high-resolution spectroscopy

experiments with high level *ab initio* calculations [12–14]. In our group we have investigated the conformational flexibility in the smallest hydrated sugar – the glycolaldehyde–water complex – in the gas phase by means of a combination of a microwave Fourier transform spectroscopy experiment in a supersonic molecular beam, and *ab initio* quantum chemistry calculations [15]. By optimising the experimental conditions, the pure rotational transitions of the parent species were found to be split in several components of various intensities, revealing a rich hyperfine structure (h.f.s.). In this Letter, we have investigated the h.f.s. of glycolaldehyde (conformer I, see Fig. 1) with suitable Hamiltonian models. In particular, we have focused our attention on the nuclear spin–rotation and nuclear spin–spin interactions by combining *ab initio* calculations with pulsed-jet microwave Fourier transform spectroscopy. Additionally, a new set of rotational and centrifugal distortion constants has been determined by combining the present data with those available from the literature [2,4]. Finally, having clearly identified the atoms responsible for the observed hyperfine structure in glycolaldehyde, we successfully tested our model on the smallest ketose (dihydroxyacetone, see Fig. 1). We believe that our results could be successfully applied to model any high-resolution (10 kHz) spectrum of sugars detected in the future.

\* Corresponding author.

E-mail address: [therese.huet@univ-lille1.fr](mailto:therese.huet@univ-lille1.fr) (T.R. Huet).

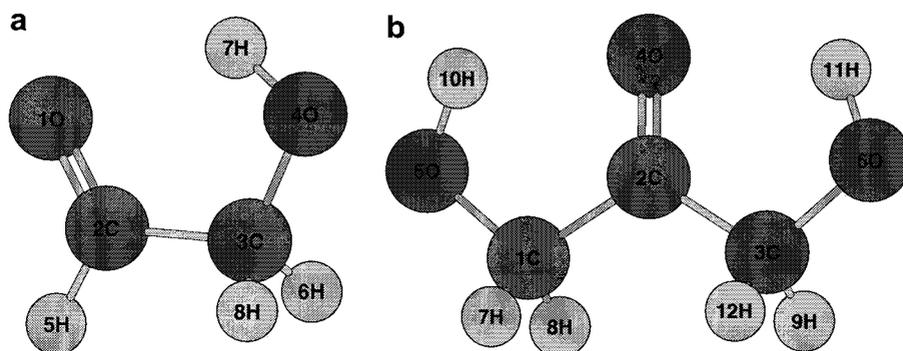


Fig. 1. Theoretical structures of I-glycolaldehyde (a) and 1,3-DHA (b).

## 2. Experimental

Rotational spectra of glycolaldehyde and 1,3-DHA were recorded in the 5–19 GHz region using a molecular beam Fourier transform microwave spectrometer [16]. Glycolaldehyde and 1,3-DHA dimers were purchased from Sigma–Aldrich as a crystalline mixture of stereoisomers (purity  $\geq 98\%$  and  $\geq 97\%$ , respectively) and used without further purification. The powder was placed in a nozzle heated at 363 K and mixed with neon at a stagnation pressure of 2.0 bars. Gas is then introduced into the vacuum tank containing the Perot–Fabry cavity by means of the pulsed nozzle at a rate of 1.5 Hz to create a supersonic beam around  $T_{\text{rot}} = 0.5\text{--}1$  K. The molecule are excited and polarized with a suitably tunable  $2\ \mu\text{s}$  microwave power pulse and the free-induction occurring at each resonance frequency is detected and processed. As the nozzle is located in the center of the fixed mirror of the Perot–Fabry cavity, the supersonic expansion is parallel to the optical axis leading to a characteristic Doppler doubling in the frequency spectrum. The molecular resonance is then located at the midpoint of the two Doppler components (10 kHz full width at half maximum, FWHM) after transformation of 4096 data points time domain signal, leading to digital resolution and accuracy of 2.4 kHz. The signal to noise ratio was improved by increasing the number of accumulation up to 50.

## 3. The hyperfine structure of glycolaldehyde

### 3.1. Spectroscopic model

Using our MWFT spectrometer, a total of 3 a-type and 14 b-type resolved transitions were assigned. As an illustration, two rotational transitions observed with a rich h.f.s. are shown in Fig. 2. The Hamiltonian can be written as

$$H = H_{\text{rot}} + H_{\text{h.f.s.}}, \quad (1)$$

where  $H_{\text{rot}}$  describes the rotational and centrifugal distortion of the molecule with parameters obtained from the global analysis and  $H_{\text{h.f.s.}}$  denotes the hyperfine interactions due to nuclear hydrogen spins. Different hyperfine

interactions in glycolaldehyde can be thus taken into account, namely either H nuclear spin–rotation, H–H nuclear spin–nuclear spin or both together. Our strategy was first to estimate these contributions using quantum chemical calculations. The potential energy surface of glycolaldehyde has recently been investigated at the frozen-core second-order Møller–Plesset (MP2) level of theory [10], using the augmented correlation-consistent basis set aug-cc-pVTZ. The central bond torsion and the OH torsion have been subsequently studied at the MP4/cc-pVQZ level of theory [11]. For our purpose, we fully optimized the geometry of the most stable conformer at the B3LYP/6-311++G(d, p) level of the theory using the GAUSSIAN03 software package [17]. In particular the hydrogen–hydrogen bond lengths have been calculated as  $R_{6\text{H}8\text{H}} = 176.3$  pm,  $R_{5\text{H}6\text{H}} = R_{5\text{H}8\text{H}} = 253.3$  pm and  $R_{6\text{H}7\text{H}} = R_{8\text{H}7\text{H}} = 267.7$  pm, in good agreement with Refs. [10,11]. The next step was to determine the nuclear spin–rotation tensor elements using the present molecular structure. Calculations were first made using aug-cc-pVDZ functions at HF, B3LYP and MP2 levels and results were quite consistent for all three methods. Improved calculations were performed using aug-cc-pVTZ functions at the B3LYP level of the theory. We recall that the coupling of the nuclear spin angular momentum  $I_{6\text{H},8\text{H}}$  to the rotational angular momentum  $J$  of the molecule is described by the term [18–20]

$$H_{\text{nsr}} = \sum_{X=6\text{H},8\text{H}} \mathbf{I}_X \cdot \mathbf{C}^X \cdot \mathbf{J}, \quad (2)$$

where  $\mathbf{C}^X$  the spin–rotation coupling tensor of rank two. We have found that the highest contributions come from the diagonal tensor components associated with the hydrogen atoms 6H and 8H:  $C_{aa}^{6\text{H}} = 1.3$  kHz,  $C_{bb}^{6\text{H}} = -0.5$  kHz,  $C_{cc}^{6\text{H}} = 0$  kHz and  $\mathbf{C}^{6\text{H}} = \mathbf{C}^{8\text{H}}$  due to symmetry. Clearly the *ab initio*  $C_{ii}^X$  values did not allow to reproduce the quite large observed splitting of about  $\approx 30$  kHz, so we turned to nuclear spin–spin h.f.s. interactions to better understand the very unusual shapes. Conceptually, the term which describes such interactions between the two closest hydrogen atoms (6H and 8H) is given by [21]

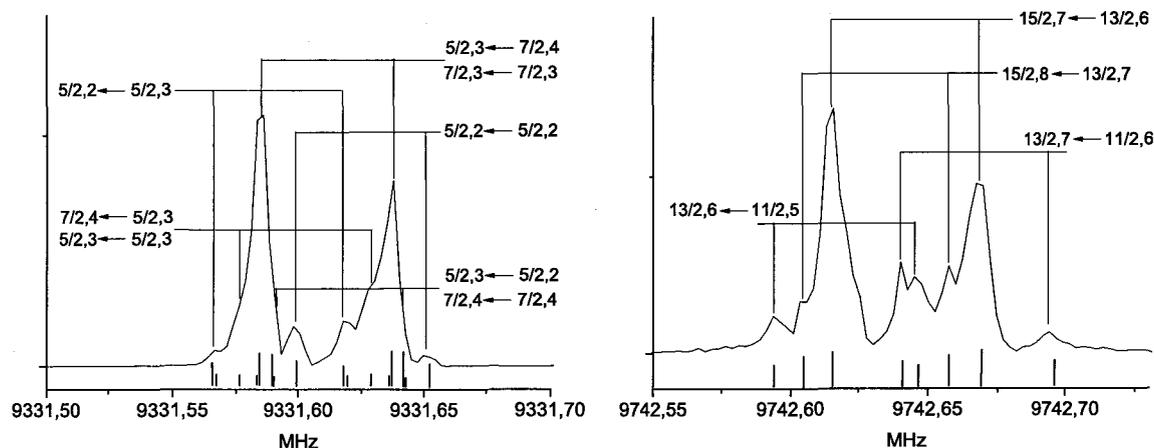


Fig. 2. Nuclear spin-spin coupling hyperfine structure  $F''_1, F''_2 \leftarrow F'_1, F'_2$  of the rotational  $J''_{K''_a, K''_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c} = 3_{12} \leftarrow 3_{13}$  (left-hand side) and  $7_{17} \leftarrow 6_{24}$  (right-hand side) transitions of glycolaldehyde. Each hyperfine transition has a double peaked line profile resulting of the Doppler shift. Vertical sticks represent the calculated transitions.

$$H_{\text{NSS}} = \mathbf{I}_{6\text{H}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_{8\text{H}}, \quad (3)$$

in which the second-rank direct dipolar spin-spin coupling tensor  $\mathbf{D}$  contains information about the internuclear vectors. The tensor elements are defined by [19,21]

$$D_{ij}^{6\text{H}8\text{H}} = g_{\text{H}}^2 \frac{\mu_0 \mu_{\text{N}}^2}{4\pi} \frac{R^2 \delta_{ij} - 3R_i R_j}{R^5}, \quad (4)$$

where  $g_{\text{H}}$  is the nuclear  $g$  factor for  $H$  and  $\mu_{\text{N}}$  is the nuclear magneton.  $R_i$  and  $R_j$  are the position vectors of nuclei in the principal inertial axis system, with  $i, j = a, b, c$  and  $R$  is the length of the vector joining the 6H and 8H nuclei. Let us note that the direct spin-spin interaction  $\mathbf{D}$ , which is symmetric and traceless, is directly related to the bond length 6H–8H and can thus be used to calculate the separation between the protons. The tensor elements  $D_{ij}^{6\text{H}8\text{H}}$  do not depend on the electronic coordinates and its evaluation is made with the *ab initio* determination of the molecular geometry. The nuclear spin-spin tensor elements have been evaluated through relation (4). The off-diagonal elements  $D_{ac}$  and  $D_{bc}$  were set to zero due to symmetry and  $D_{ab}$  (estimated around  $\sim 10^{-7}$  kHz) was assumed negligible. A theoretical estimation from *ab initio* structure has given  $D_{aa}^{\text{calc}} = D_{bb}^{\text{calc}} = -0.5D_{cc}^{\text{calc}} = 21.91$  kHz for the 6H–8H spin-spin interaction. This interaction has the required order of magnitude and was therefore considered in the spectral analysis.

### 3.2. Spectral analysis

The rotational and centrifugal distortion constants obtained in early works [2,4] to predict the millimeter and submillimeter spectrum of glycolaldehyde were used here as an initial starting point. A global least-squares fitting program (SPFIT, developed by H. Pickett, Jet Propulsion Laboratory) [22] was used to fit the measured transitions to a model Hamiltonian. In previous works as well as in the present one, a standard asymmetric-top Ham-

iltonian with a Watson A-reduction in the  $I'$ -representation is employed to generate the predicted transitions. In Ref. [4], a total of 1657 lines were assigned to the ground state between 8 and 357 GHz with a r.m.s. error of 110 kHz. As our new Fourier transform microwave data have been measured with an estimated error of 2.4 kHz, against an experimental error of 50 kHz used in Ref. [4], subsequently this latter has been further replaced by 2.4 kHz for the new recorded transitions. For the fit, 8 additional lines have been included also with an error of 2.4 kHz that gives finally 1665 assigned lines. We thus performed a new global analysis with all lines that slightly modified the rotational and centrifugal distortion parameters (see Table 1) without changing the quality of the previous fit ( $\approx 108$  kHz).

The quality of our data allowed to observe an h.f.s. sufficiently resolved for most of transitions in the lowest- $J$  rotational levels. As pointed out previously, the h.f.s. was very rich due in particular to hydrogen 6 and hydrogen 8 (see Fig. 1) with nuclear spin angular momentum  $I_{\text{H}_6} = I_{\text{H}_8} = 1/2$  which further split the rotational levels ( $J, K_a, K_c$ ) into hyperfine components. Frequencies of 96 hyperfine sublevels were measured among the 17 pure rotational lines. The nuclear hyperfine frequencies were also analysed using Pickett's program suite SPFIT and SPCAT [22] and with appropriate coupling tensors [23,24]. In the present study, the quantum number assignments were made using the following basis set in a convenient coupling scheme:  $\mathbf{J} + \mathbf{I}_{\text{H}_6} = \mathbf{F}_1; \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_{\text{H}_8} = \mathbf{F}$ . The spin-spin h.f.s. of some rotational transitions along with observed minus calculated frequencies, is given in Table 2 (all data are available upon request to the corresponding author).

From the spectral analysis, the  $D_{aa}^{\text{exp}}$  and  $D_{bb}^{\text{exp}}$  components of the spin-spin coupling tensor were quite well determined and compared to the values calculated from the molecular structure. The magnitudes of the two fitted and calculated parameters presented in Table 1 are in quite good agreement, in particular for the  $b$ -components. The

Table 1  
Spectroscopic parameters for glycolaldehyde

Parameters	This work <sup>a</sup>	Ref. [4]
<i>A</i> (MHz)	18446.26330 (42)	18446.26074 (43)
<i>B</i> (MHz)	6525.997205 (160)	6525.996379 (161)
<i>C</i> (MHz)	4969.235701 (128)	4969.235801 (149)
$\Delta_J$ (kHz)	6.222318 (139)	6.222339 (55)
$\Delta_{JK}$ (kHz)	-20.39345 (63)	-20.397978 (222)
$\Delta_K$ (kHz)	47.72466 (122)	47.72338 (47)
$\delta_J$ (kHz)	1.8341655 (311)	1.8337838 (135)
$\delta_K$ (kHz)	8.87239 (131)	8.87889 (41)
$\Phi_J$ (mHz)	-6.574 (43)	-6.465 (42)
$\Phi_{JK}$ (Hz)	0.16155 (123)	0.15657 (108)
$\Phi_{KJ}$ (Hz)	-0.7807 (38)	-0.7721 (34)
$\Phi_K$ (Hz)	1.06289 (313)	1.05703 (292)
$\phi_J$ (mHz)	-2.3573 (175)	-2.5042 (167) <sup>b</sup>
$\phi_{JK}$ (mHz)	-17.73 (96)	-12.98 (82) <sup>b</sup>
$\phi_{KJ}$ (Hz)	0.2279 (120)	0.1909 (107)
No. of lines	1665	1657
Fit r.m.s. (kHz)	108	108
<i>Hyperfine structure</i> This work		
$3/2D_{aa}^{\text{exp}}$ (kHz)	25.45(252) <sup>c</sup>	
$3/2D_{aa}^{\text{calc}}$ (kHz)	32.86 <sup>c</sup>	
$3/2D_{bb}^{\text{exp}}$ (kHz)	30.96(261) <sup>c</sup>	
$3/2D_{bb}^{\text{calc}}$ (kHz)	32.86 <sup>c</sup>	
$3/2D_{cc}^{\text{exp}}$ (kHz)	-56.41 <sup>c</sup>	
$3/2D_{cc}^{\text{calc}}$ (kHz)	-65.72 <sup>c</sup>	
No. of lines	96	
Fit r.m.s. (kHz)	2.24	

<sup>a</sup> Fitted from a 'pure' rotational analysis with 1665 data (see text).

<sup>b</sup> Misprint in Ref [4] where minus signs were omitted.

<sup>c</sup> The factor 3/2 is due to conventions in Pickett's program suite,  $D_{cc} = -(D_{aa} + D_{bb})$ .

other  $iH$ - $jH$  contributions which were omitted in the present study turned out to be negligible since the nuclear spin-spin tensor components depend on the inverse cubic power of the length between nuclei  $i$  and  $j$ . For example, the calculation of the  $a$ -component for 5H–8H from the structure gave a value  $\sim 7$  kHz lower than the experimental resolution, so such a contribution was found to be undeterminable. The preponderant 6H–8H contribution seemed thus to be sufficient to reproduce all the observed data. The standard deviation of the fit of 2.24 kHz suggests that all relevant effects have been accounted for. Let us also note that several h.f.s. assignments for a given rotational  $J''_{K''_a, K''_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c}$  transition have been put to the same value since all the structure cannot be sufficiently resolved within our experimental resolution (see Table 2). In a last test, the nuclear spin-rotation interaction (2) has been included to the hyperfine Hamiltonian to see the role it plays on the overall hyperfine analysis by fixing the  $C_{ij}^X$  parameters to their *ab initio* values. If we refer to Fig. 3, the role of

Table 2  
Observed frequencies of nuclear spin-spin components in microwave spectrum of glycolaldehyde for different rotational  $J''_{K''_a, K''_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c}$  transitions

Transition	$F''_1, F'' \leftarrow F'_1, F'$	$\nu_{\text{obs}}$ (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (MHz)
$5_{15} \leftarrow 4_{22}$	$\frac{9}{2}, 4 \leftarrow \frac{7}{2}, 3$	4856.9580	0.0001
	$\frac{9}{2}, 4 \leftarrow \frac{9}{2}, 5$	4856.9580	-0.0010
	$\frac{9}{2}, 4 \leftarrow \frac{7}{2}, 4$	4856.9640	0.0016
	$\frac{11}{2}, 6 \leftarrow \frac{9}{2}, 5$	4856.9640	0.0000
$3_{12} \leftarrow 3_{13}$	$\frac{11}{2}, 5 \leftarrow \frac{9}{2}, 4$	4856.9740	0.0021
	$\frac{5}{2}, 3 \leftarrow \frac{5}{2}, 3$	9331.5920	0.0037
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$\frac{5}{2}, 4 \leftarrow \frac{5}{2}, 3$	9331.5920	-0.0038
	$\frac{3}{2}, 2 \leftarrow \frac{3}{2}, 3$	9331.6020	0.0030
	$\frac{5}{2}, 3 \leftarrow \frac{3}{2}, 4$	9331.6100	0.0003
	$\frac{7}{2}, 3 \leftarrow \frac{3}{2}, 3$	9331.6100	-0.0005
	$\frac{5}{2}, 3 \leftarrow \frac{5}{2}, 2$	9331.6160	-0.0012
	$\frac{7}{2}, 4 \leftarrow \frac{3}{2}, 4$	9331.6160	-0.0013
	$\frac{7}{2}, 4 \leftarrow \frac{3}{2}, 2$	9331.6260	-0.0015
	$\frac{1}{2}, 0 \leftarrow \frac{1}{2}, 0$	11495.1990	0.0037
$4_{13} \leftarrow 4_{14}$	$\frac{3}{2}, 2 \leftarrow \frac{1}{2}, 1$	11495.2080	0.0012
	$\frac{3}{2}, 1 \leftarrow \frac{1}{2}, 0$	11495.2080	-0.0000
	$\frac{1}{2}, 1 \leftarrow \frac{1}{2}, 1$	11495.2180	0.0036
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	$\frac{7}{2}, 4 \leftarrow \frac{7}{2}, 4$	15508.5310	0.0040
	$\frac{5}{2}, 5 \leftarrow \frac{7}{2}, 4$	15508.5310	-0.0018
	$\frac{7}{2}, 3 \leftarrow \frac{7}{2}, 4$	15508.5310	-0.0034
	$\frac{7}{2}, 4 \leftarrow \frac{9}{2}, 5$	15508.5490	-0.0014
	$\frac{9}{2}, 4 \leftarrow \frac{9}{2}, 4$	15508.5490	0.0005
	$\frac{7}{2}, 3 \leftarrow \frac{7}{2}, 3$	15508.5620	-0.0020

nuclear spin-rotation interactions was not dominating for glycolaldehyde and it has been shown that the final fit was globally unchanged with its inclusion. If we compare now the hydrogen spin-rotation strengths calculated here with those obtained from previous analyses for H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>CS, H<sub>2</sub>CCO [25] or CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [26], the signs and magnitudes widely vary and is caused mainly by different geometries and rotational constants, as suggested in Ref. [25]. Concerning the hydrogen-hydrogen spin-spin interaction strengths  $D_{\alpha\beta}$  calculated from the different geometry, results are consistent with our estimations [25,26].

#### 4. The hyperfine structure of 1,3-dihydroxyacetone

In the model developed to fit the h.f.s. of glycolaldehyde to the experimental microwave accuracy, only the methyl hydrogen atoms have been considered. It should therefore be possible to extend this model to several sugars, aldoses and ketoses. As the ketoses contain two CH<sub>2</sub>OH groups, the nuclear spin-spin Hamiltonian (3) must contain two terms associated with each pair of hydrogen atoms. Indeed, in the case of 1,3-DHA, using the same B3LYP/6-

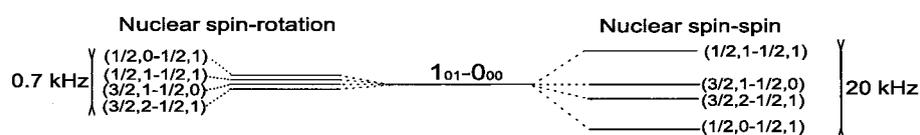


Fig. 3. Nuclear spin-rotation and spin-spin splitting  $F''_1, F'' \leftarrow F'_1, F'$  of the rotational  $J''_{K''_a, K''_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c} = 1_{01} \leftarrow 0_{00}$  transition of glycolaldehyde.

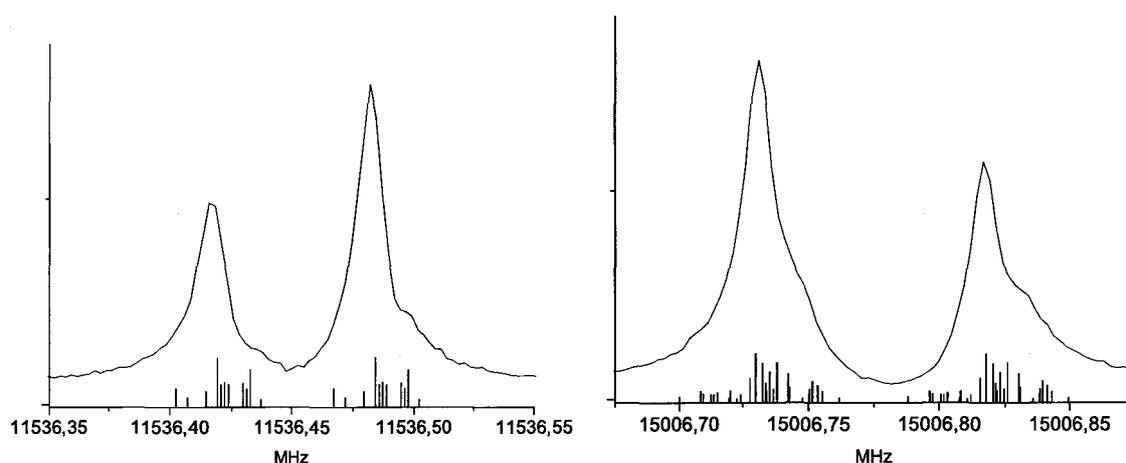


Fig. 4. Rotational  $J''_{K''_a, K''_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c} = 1_{11} \leftarrow 0_{00}$  (left-hand side) and  $2_{12} \leftarrow 1_{01}$  (right-hand side) transitions of 1,3-DHA with its calculated hyperfine structure (vertical sticks, see Section 4).

311++G(d, p) level of the theory as for glycolaldehyde, the calculated H–H distances are  $R_{7H8H} = R_{9H12H} = 175.4$  pm,  $R_{8H9H} = R_{7H12H} = 264.6$  pm,  $R_{7H10H} = R_{8H10H} = R_{9H11H} = R_{12H11H} = 270.1$  and  $R_{10H11H} = 416.9$  pm. As expected, there are two pairs of close hydrogen atoms separated by the same distance as in glycolaldehyde. Therefore, the h.f.s. Hamiltonian is written as

$$H_{\text{hfs}} = \mathbf{I}_{7H} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_{8H} + \mathbf{I}_{12H} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_{9H}, \quad (5)$$

and it was found that the tensor elements  $D_{ij}^{7H8H}$  and  $D_{ij}^{12H9H}$  in 1,3-DHA remain globally unchanged compared to the  $D_{ij}^{6H8H}$  elements in glycolaldehyde. Consequently, we can simulate an hyperfine spectrum for any rotational transition of 1,3-DHA. An example of experimental versus simulated spectra is presented in Fig. 4. The simulated spectra reproduce quite well the experimental profiles. It is important to note that due to the presence of two nuclear spin–spin tensors, the structure is very dense and cannot be resolved within our experimental resolution.

## 5. Conclusion

The hyperfine structure of sugars has been studied using *ab initio* calculations and high-resolution Fourier transform microwave spectroscopy. We have shown that only the nuclear spin–spin interaction was relevant in the present analysis, at least for the experimental resolution considered in this work (10 kHz). Moreover, only the two closest hydrogen atoms of the hydroxymethyl group(s) must be taken into account. In conclusion, the model developed in this work to describe the hyperfine structure of glycolaldehyde and 1,3-DHA can further be used for any carbohydrate  $C_n(H_2O)_n$ .

## Acknowledgements

This work was supported by the ‘Institut du Développement des Ressources en Informatique Scientifique’ (Project 061715), by the ‘Agence Nationale de la Recherche’

(Project NT05-4.41612), and by the ‘Programme National de Physico-Chimie du Milieu Interstellaire’.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this Letter can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.cplett.2006.08.101.

## References

- [1] K.M. Marstokk, H. Møllendal, *J. Mol. Struct.* 5 (1970) 205.
- [2] R.A.H. Butler, F.C. De Lucia, D.T. Petkie, H. Møllendal, A. Horn, E. Herbst, *ApJ S.* 134 (2001) 319.
- [3] J.M. Hollis, S.N. Vogel, L.E. Snyder, P.R. Jewell, F. Lovas, *ApJ* 554 (2001) L81.
- [4] S.L. Weaver, R.A. Butler, B.J. Drouin, D.T. Petkie, K.A. Dyl, F.C. De Lucia, G.A. Blake, *ApJ S.* 158 (2005) 188.
- [5] S.L. Widicus, R. Braakman, D.R. Kent IV, G.A. Blake, *J. Mol. Spectrosc.* 224 (2004) 101.
- [6] F.J. Lovas, R.D. Suenram, D.F. Plusquellic, H. Møllendal, *J. Mol. Spectrosc.* 222 (2003) 263.
- [7] J.M. Hollis, F. Lovas, *ApJ* 540 (2000) L107.
- [8] J.M. Hollis, P.R. Jewell, F. Lovas, A. Remijan, *ApJ* 613 (2004) L45.
- [9] D.T. Halfen, A.J. Apponi, N. Woolf, R. Polt, L. Ziurys, *ApJ* 639 (2006) 237.
- [10] T. Ratajczyk, M. Pecul, J. Sadlej, T. Helgaker, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 2758.
- [11] M.L. Senent, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6286.
- [12] J.P. Simons, R.A. Jockusch, P. Çarçabal, I. Hüning, R.T. Kroemer, N.A. MacLeod, L.C. Snoeck, *Int. Rev. Phys. Chem.* 24 (2005) 489.
- [13] P. Çarçabal et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11414.
- [14] P. Çarçabal et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 129.
- [15] J.-R. Aviles Moreno, J. Demaison, T.R. Huet, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10467.
- [16] A. Cuisset, J.R. Aviles Moreno, T.R. Huet, D. Petitprez, J. Demaison, J. Crassous, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 5708.
- [17] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN03, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [18] N.R. Walker, S.G. Francis, J.J. Rowlands, A.C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* 423 (2006) 327.
- [19] P.R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, 1998.
- [20] M.C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* 211 (2002) 228.

- [21] A.J. Fillery-Travis, A.C. Legon, *J. Chem. Phys.* 85 (6) (1986) 3180.
- [22] H.M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (1991) 371, See the web page at: <http://spec.jpl.nasa.gov>.
- [23] P. Thaddeus, I.C. Krisher, J.H.N. Loubser, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 257.
- [24] I.C. Bowater, J.M. Brown, A. Carrington, *Proc. R. Soc. Lond. A* 333 (1973) 265 (Rev. ed., Princeton University Press (1968)).
- [25] B. Fabricant, D. Krieger, J.S. Muentzer, *J. Chem. Phys.* 67 (4) (1977) 1576.
- [26] S.G. Kukolich, J.H.S. Wang, D.J. Ruben, *J. Chem. Phys.* 58 (12) (1973) 5474.

## **Annexe 4**

**Structures à l'équilibre issues des  
calculs B3LYP/ 6-311++G(2df,p)  
pour les conformères les plus  
stables des complexes  
glycéraldéhyde-eau et DHA-eau.**

**Glycéraldéhyde-eau :**

Les atomes sont numérotés dans la *figure 4.14*

Matrice Z en coordonnées internes :

O  
C,1,B1  
C,2,B2,1,A1  
C,3,B3,2,A2,1,D1,0  
O,3,B4,2,A3,1,D2,0  
O,4,B5,3,A4,2,D3,0  
H,2,B6,1,A5,3,D4,0  
H,3,B7,2,A6,1,D5,0  
H,4,B8,3,A7,2,D6,0  
H,4,B9,3,A8,2,D7,0  
H,5,B10,3,A9,2,D8,0  
H,6,B11,4,A10,3,D9,0  
H,1,B12,2,A11,3,D10,0  
O,1,B13,2,A12,3,D11,0  
H,14,B14,1,A13,2,D12,0

Distances des liaisons (pm) : B1-B14.

Angles (degrés) : A1-A13.

Angles dièdres (degrés) : D1-D12.

ANNEXES

CC-GG-W-1	CC-GC-W-2	CC-GG-W-3	TG-GG-W-4	TG-GG-W-5	CC-GC-W-6
B1=1.20625869	B1=1.20662855	B1=1.20625869	B1=1.20803982	B1=1.20762348	B1=1.2080526
B2=1.51564553	B2=1.50753228	B2=1.51564553	B2=1.52334201	B2=1.52402813	B2=1.50780248
B3=1.5303158	B3=1.54078545	B3=1.5303158	B3=1.52720841	B3=1.53085782	B3=1.54533303
B4=1.39898154	B4=1.41613278	B4=1.39898154	B4=1.41726208	B4=1.41020431	B4=1.40153622
B5=1.41352774	B5=1.40316051	B5=1.41352774	B5=1.41754535	B5=1.42989753	B5=1.40891076
B6=1.1090143	B6=1.1055398	B6=1.1090143	B6=1.10761798	B6=1.10738632	B6=1.1091176
B7=1.10787551	B7=1.10037328	B7=1.10787551	B7=1.09925725	B7=1.09953079	B7=1.09825491
B8=1.09583766	B8=1.09411511	B8=1.09583766	B8=1.09264366	B8=1.08982717	B8=1.09223732
B9=1.09177902	B9=1.09770631	B9=1.09177902	B9=1.09300553	B9=1.09432555	B9=1.09873647
B10=0.97765316	B10=0.97210921	B10=0.97765316	B10=0.96910056	B10=0.97808026	B10=0.97865976
B11=0.96571501	B11=0.97483911	B11=0.96571501	B11=0.97439091	B11=0.96734907	B11=0.96654891
B12=1.98005012	B12=3.45647002	B12=1.98005012	B12=1.94770878	B12=2.7683906	B12=2.88489741
B13=2.80378599	B13=2.83073312	B13=2.80378599	B13=2.84119443	B13=0.96173187	B13=2.81121341
B14=0.96208392	B14=0.97314279	B14=0.96208392	B14=0.9617076	B14=0.97567276	B14=0.96219297
A1=125.72018368	A1=122.0118256	A1=125.72018368	A1=126.06833615	A1=124.4605294	A1=125.75929312
A2=110.42128823	A2=111.19099632	A2=110.42128823	A2=114.80565362	A2=112.27141011	A2=109.70780671
A3=114.97509015	A3=109.72187807	A3=114.97509015	A3=107.99232159	A3=109.63772407	A3=115.69819888
A4=111.32107735	A4=112.79365344	A4=111.32107735	A4=109.99226897	A4=113.62573767	A4=110.27917875
A5=120.19236665	A5=121.4072806	A5=120.19236665	A5=120.60609776	A5=121.34225593	A5=119.92646876
A6=104.71214929	A6=107.41104022	A6=104.71214929	A6=106.06899399	A6=106.08359616	A6=106.56496237
A7=108.18092599	A7=108.59133937	A7=108.18092599	A7=108.28491319	A7=108.84916364	A7=111.07697876
A8=110.56565401	A8=108.50224169	A8=110.56565401	A8=110.37887656	A8=109.36793932	A8=108.79565809
A9=112.17305026	A9=106.75168751	A9=112.17305026	A9=106.02322493	A9=110.24990663	A9=111.55324269
A10=107.22539022	A10=109.17928494	A10=107.22539022	A10=108.51432437	A10=106.74582662	A10=107.17204501
A11=125.6430957	A11=109.74417946	A11=125.6430957	A11=131.06027292	A11=106.32101059	A11=94.35851729
A12=113.11825162	A12=98.93155273	A12=113.11825162	A12=121.79675617	A12=123.52136611	A12=113.29553988
A13=127.71102294	A13=82.66752721	A13=127.71102294	A13=117.43808708	A13=19.89532514	A13=127.15046887
D1=132.46706902	D1=122.34560839	D1=132.46706902	D1=-18.15942025	D1=-8.64458991	D1=111.64082075
D2=11.1152051	D2=-2.14781039	D2=11.1152051	D2=-142.82386496	D2=-138.18754908	D2=-14.41827786
D3=-64.69886957	D3=166.512197	D3=-64.69886957	D3=-73.5303578	D3=-53.20520289	D3=174.4816385
D4=-177.76195609	D4=179.80878108	D4=-177.76195609	D4=-179.50859527	D4=-178.32051649	D4=178.43964517
D5=-112.27748391	D5=-120.8537514	D5=-112.27748391	D5=102.69171609	D5=108.09118583	D5=-132.9580631
D6=172.49942861	D6=48.33322965	D6=172.49942861	D6=168.76146753	D6=-171.90674828	D6=55.98435727
D7=54.1439071	D7=-68.91805489	D7=54.1439071	D7=50.26599836	D7=69.7597081	D7=-63.25666596
D8=-42.87023553	D8=1.55103323	D8=-42.87023553	D8=89.42860482	D8=72.98639055	D8=43.39901755
D9=-52.12757169	D9=73.83678737	D9=-52.12757169	D9=101.64810919	D9=68.39739445	D9=48.02214297
D10=22.16510353	D10=59.50510556	D10=22.16510353	D10=44.49780773	D10=-44.81406299	D10=24.72797552
D11=22.38195078	D11=67.70865451	D11=22.38195078	D11=44.15923746	D11=-104.83969977	D11=-19.19027551
D12=-136.46553843	D12=-39.37236546	D12=-136.46553843	D12=119.32815321	D12=-143.322351	D12=134.69720081

**DHA-eau :**

Les atomes sont numérotés dans la *figure 4.16*

Matrice Z en coordonnées internes :

C
C,1,B1
C,2,B2,1,A1
O,2,B3,1,A2,3,D1,0
O,1,B4,2,A3,4,D2,0
O,3,B5,2,A4,1,D3,0
H,1,B6,5,A5,2,D4,0
H,1,B7,5,A6,2,D5,0
H,3,B8,2,A7,1,D6,0
H,5,B9,1,A8,2,D7,0
H,6,B10,3,A9,2,D8,0
H,3,B11,2,A10,1,D9,0
O,4,B12,2,A11,1,D10,0
H,13,B13,4,A12,2,D11,0
H,13,B14,4,A13,2,D12,0
Distances des liaisons (pm) : B1-B14.
Angles (degrés) : A1-A13.
Angles dièdres (degrés) : D1-D12.

B1=1.51380905
B2=1.51783817
B3=1.21602578
B4=1.39893808
B5=1.39342749
B6=1.10133226
B7=1.09745402
B8=1.10468643
B9=0.96966141
B10=0.97604069
B11=1.09414376
B12=2.82314661
B13=0.96199718
B14=0.97164958
A1=117.33243556
A2=119.28301439
A3=112.52692962
A4=115.53978272
A5=111.07328309
A6=110.08161296
A7=105.57074078
A8=106.83814662
A9=110.44946644
A10=108.83122394
A11=112.05193936
A12=125.91543218
A13=23.32930617
D1=178.93990376
D2=8.73414468
D3=-155.85759375
D4=119.99715409
D5=-122.24386357
D6=78.91793021
D7=-9.98300906
D8=-58.3715647
D9=-34.63842346
D10=-161.72161715
D11=-140.23370655
D12=-179.59379224

## Annexe 5

# The conformational flexibility in N-phenylformamide: An ab initio approach supported by microwave spectroscopy

Juan-Ramon Aviles Moreno, Denis Petitprez, Thérèse R. Huet

*Chemical Physics Letters*, **419**, 411–416 (2006)





# The conformational flexibility in *N*-phenylformamide: An ab initio approach supported by microwave spectroscopy

Juan-Ramon Aviles Moreno, Denis Petitprez, Thérèse R. Huet \*

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), Bâtiment P5, UMR 8523 CNRS, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 31 October 2005; in final form 24 November 2005

Available online 27 December 2005

## Abstract

The *N*-phenylformamide biomolecule has been investigated by ab initio calculations in order to study the conformational flexibility and the relative energy between the *E* and *Z* conformers. By following a systematic methodology, the MP2/VTZ level of the theory was found to provide accurate molecular parameters. The controversy on the relative energy value has been theoretically and experimentally resolved.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Secondary amides like *N*-phenylformamide (or formamide)  $C_7H_7NO$  are good models for studying the conformational isomerism of the peptidic group and the large amplitude motions related to this functional group. Two isomers were identified in the gas phase from the vibrational structure of the  $S_1 \leftarrow S_0$  band spectra recorded by resonant two-photon ionization in a supersonic jet expansion [1,2]. The analysis revealed that the *Z* (or *trans*) and the *E* (or *cis*) conformers have a planar and a non-planar geometry, respectively (Fig. 1). In addition each torsional level in the ground state of the *E* conformer is split into two components by tunnelling through the coplanar potential barrier [2]. The rotational spectrum of the *Z* isomer was subsequently observed, in the millimeter-wave range [3] and in the microwave region [4,5]. Precise molecular parameters have been obtained and the planar structure of the *Z* isomer was confirmed. The rotational spectrum of the *E* conformer was recently observed using Fourier transform spectroscopy [4,6].

The interpretation of all the experimental data was supported by ab initio calculations using various methods and basis sets. Meanwhile, none of these calculations was able to reproduce both the values of the experimental torsional angle of the *E* conformer, and of the still controversial relative energy.

In the present Letter, we do propose an approach giving for the first time ab initio values which are in agreement with the microwave spectroscopic observations, considered as a reference. For seek of consistency, we first present a refined set of molecular parameters for the *E* conformer and a new experimental value for the relative energy.

## 2. Experimental results

Rotational spectra of *N*-phenylformamide were recorded in the 6–20 GHz region using a molecular beam Fourier transform microwave spectrometer [7]. Powder of *N*-phenylformamide (Aldrich, 99% purity) was placed in a nozzle heated at 385 K, and mixed with neon at a stagnation pressure of 3.0 bars. Gas is then introduced into the vacuum tank containing the Fabry–Pérot cavity by means of the pulsed nozzle at a rate of 1.5 Hz to create a supersonic beam with  $T_{rot} = 0.5$ –1 K. The molecules are polarized with 2  $\mu$ s pulses of tunable microwave radiation and the free-

\* Corresponding author. Fax: +33 320 33 70 20.

E-mail address: [Therese.Huet@univ-lille1.fr](mailto:Therese.Huet@univ-lille1.fr) (T.R. Huet).

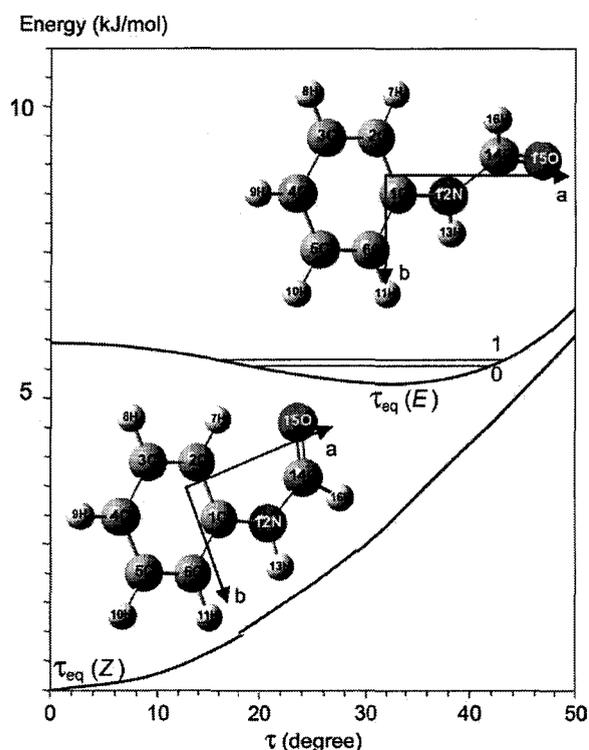


Fig. 1. Schematic representation of the *E* and *Z* conformers of *N*-phenylformamide along the 14C–12N–1C–6C dihedral torsion angle  $\tau$ , with their principal inertia axes (a,b). The  $v=0$  and  $v=1$  torsional levels energy difference is expanded for clarity.

induction decay occurring at each resonance frequency is detected and processed. The central frequencies of the lines are determined by averaging the frequencies of the two

Doppler components after transformation of 4096 data points time domain signal, leading to a digital resolution and accuracy of 2.4 kHz.

The *E* conformer of *N*-phenylformamide is a near prolate asymmetric top characterized by the  $J_{K_a K_c}$  quantum numbers. Due to the nuclear spin of nitrogen the only good quantum number is  $F$  ( $J + I = F$ ). In all 338 a-type and 20 b-type lines were assigned to  $J = 2-11$ ,  $K_a = 0-3$ , and to  $J = 4-9$ ,  $K_a = 0-1$ , respectively. The spectrum of the very weak  $9_{19} \leftarrow 8_{08}$  b-type transition ( $\mu_b = 0.15$  D) is displayed in Fig. 2.

The energy structure was described with a standard model, see [8]. It is a coupled two-states. The zero-order Hamiltonian  $H_{vv}$  contains the operators for a semirigid rotor in the *A* reduction and the quadrupole interaction effect for a given substate. The interaction Hamiltonian  $H_{vv'}^{int}$  describes the interaction between the rotational structure of the  $v=0$  and  $v=1$  tunneling substates, separated by the  $\Delta E$  energy difference.  $H_{vv'}^{int}$  is the sum of two terms:

$$H_{01}^{int} = F_a \cdot \mathbf{P}_a + eT^2(\mathbf{Q}) \cdot T^2(\nabla E). \quad (1)$$

The first term describes the internal rotation of the functional group, approximately along the *a*-axis, in an instantaneous inertial tensor principal axis system [8]. The second term is the nuclear quadrupole Hamiltonian, restricted to the *resonant* off diagonal contributions. In our case these contributions are coming from the  $\chi_{bc-01}$  tensor elements, associated with the imaginary part of  $T_{\pm 2}^2(\nabla E)$ . The corresponding matrix elements can be found in the literature [9,10]. All the newly observed frequencies were fitted with the program SPFIT, developed by Pickett [11]. The data are available on request to the corresponding author. The new spectroscopic parameters are presented in Table 1.

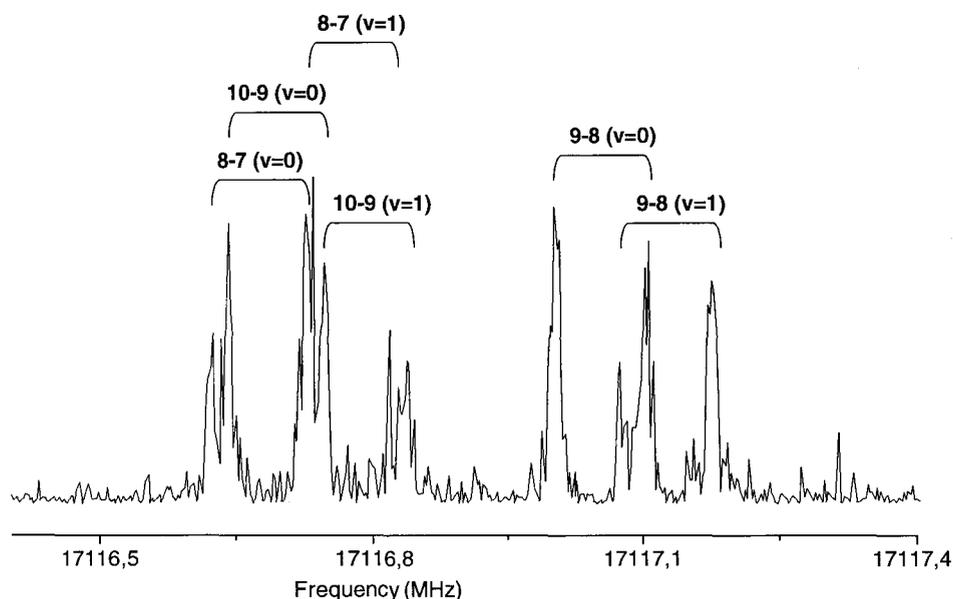


Fig. 2. Spectrum of the well-resolved  $\Delta F = 10-9, 9-8, 8-7$  hyperfine components of the  $J_{K_a K_c} = 9_{19} - 8_{08}$  b-type rotational transition associated with the *E* conformer of *N*-phenylformamide.

Table 1  
Microwave molecular parameters ( $A$  reduction,  $III'$  representation) for the  $E$  conformer of  $N$ -phenylformamide in the  $v = 0$  and  $v = 1$  substates

Constants	This work		Ref. [4]	
	$v = 0$	$v = 1$	$v = 0$	$v = 1$
$A/\text{MHz}$	5061.7344 (71)	5060.6291 (72)	5061.76 (5)	5060.68 (5)
$B/\text{MHz}$	929.17981 (21)	929.21870 (21)	929.1786 (2)	929.2175 (2)
$C/\text{MHz}$	794.69597 (19)	794.76313 (19)	794.6967 (2)	794.7638 (2)
$\Delta_J/\text{kHz}$		0.03068 (34)		0.029 (1)
$\Delta_{JK}/\text{kHz}$		0.0725 (44)		–
$\Delta_K/\text{kHz}$		11.4 (73)		–
$\delta_J/\text{Hz}$		1.78 (23)		–
$\delta_K/\text{kHz}$		0.304 (88)		–
$\chi_{aa}/\text{MHz}$	2.1690 (29)	2.1654 (35)	2.17 (2) <sup>a</sup>	2.17 (8) <sup>a</sup>
$\chi_{bb}/\text{MHz}$	0.6140 (59)	0.6202 (98)	0.59 (3) <sup>a</sup>	0.56 (3) <sup>a</sup>
$\Delta E/\text{MHz}$		3732.027 (43)		3731.98 (9)
$F_a/\text{MHz}$		28.351 (14)		28.54 (3)
$\chi_{bc-01}/\text{MHz}$		2.2122 (68)		2.23 (4)
$\sigma/\text{kHz}$		2.81		– <sub>b</sub>
Data		359		110
$\Delta/\mu \text{ \AA}^2$ <sup>c</sup>	–7.801	–7.854	–7.802	–

<sup>a</sup> Deduced from the  $1.5\chi_{aa}$  and  $0.25(\chi_{bb} - \chi_{cc})$  values of [4].

<sup>b</sup>  $\sigma/\sigma_{\text{exp}} = 0.26$ .

<sup>c</sup>  $\Delta = (I_{cc} - I_{bb} - I_{aa})$  is the inertial defect value.

$A$ ,  $B$ ,  $C$  are the effective rotational constants;  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$  are the quartic centrifugal distortion constants; and  $\chi_{ii}$  are the diagonal components of the nuclear quadrupole hyperfine coupling tensor. They reproduce the observed lines at the experimental accuracy.

An important point to be clarified is the relative concentration of the  $E$  and  $Z$  conformers. Cable and coworkers [1] observed the  $E$  isomer in a 6.5% abundance (relative energy of 8.75 kJ/mol) while Alonso and co-workers stated that the two conformers may have a similar abundance at room temperature [4] and estimated that the relative energy is equal to  $4.2 \pm 1.8$  kJ/mol. Fig. 3 displays a spectrum obtained in the present study. Pure rotational transitions associated with the two conformers are shown. The calculated spectrum was obtained using the dipole moment com-

ponents calculated ab initio at the MP2/aug-cc-pVTZ level of the theory (see following section), and a rotational temperature of 0.5 K. The calculated spectrum was first scaled to the experimental signals of the  $Z$  isomer. Then the population factor associated with the  $E$  conformer was adjusted. We found that at  $T_{\text{conf}} = 385$  K the population value is equal to 0.36, i.e. that the relative energy is equal to  $3.3 \pm 1.0$  kJ/mol. This population value states in a range which is in agreement with NMR results obtained in the liquid phase (0.45) [12]. The accuracy of our value is limited by three factors. At first we assume that no conformational relaxation occurs in the jet. Next, the intensity scale of our spectrometer is not strictly linear on its four orders of magnitude. Finally, the calculated spectrum strongly relies on the ab initio dipole moment values.

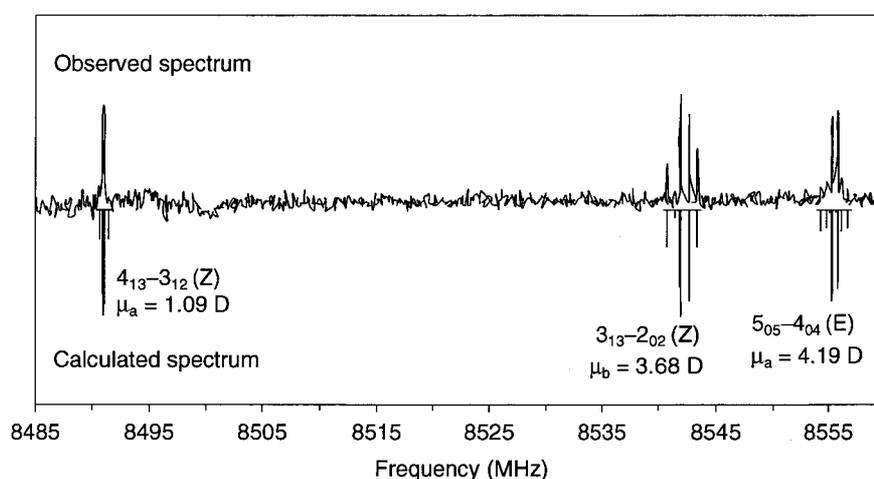


Fig. 3. Observed and calculated spectra of pure rotational transitions from the  $E$  and  $Z$  conformers of  $N$ -phenylformamide. The vertical scale is expanded in an arbitrary logarithmic scale.

### 3. Ab initio calculations

At first the objective of the ab initio calculations was to obtain a precise equilibrium structure of the *Z* and *E* conformers, and in particular an accurate value for the  $C_{\text{formyl}}\text{N-CC}$  dihedral angle of the *E* conformer. Indeed large discrepancies are found in the literature, the value of this angle being equal to  $42.6^\circ$  and to  $32.5^\circ$  at the MP2/6-31G\* [2,3] and the B3LYP/6-311++G\*\* [4] levels of the theory, respectively. All calculations were performed with the GAUSSIAN 03 package [13]. The equilibrium structure has been evaluated using two different methods, a density functional approach abbreviated as B3LYP [14–16] and the Møller–Plesset second order theory (MP2) [17]. The frozen core approximation has been adopted in the computations and diffuse functions were used in the correlation-consistent polarized valence double and triple zeta aug-cc-pVnZ ( $n = \text{D, T}$ ) basis sets [18,19]. The planarity of the phenyl group was checked at the MP2/cc-pVDZ and B3LYP/cc-pVDZ levels and deviations lower than  $0.1^\circ$  have been found. Consequently, in all the computations employing the aug-cc-pVTZ larger basis set, the geometry of the phenyl group has been constrained in order to reduce the computational effort, except for the 1C, 7H, and 11H atoms which are in the vicinity of the functional group. The same approach was used for the *Z* conformer.

Table 2 lists a selected series of dihedral angles associated with the *E* conformer, characterizing the non-planarity of the whole molecule and of the amide functional group, and calculated at different levels of the theory. For the smaller basis sets, variations of about  $1.0^\circ$  in the angle optimized values are observed when comparing the calculations performed by fixing or varying the phenyl geometrical parameters. It is within the precision of the calculations which is estimated to be better than  $\pm 3.0^\circ$  for the dihedral angles. The best estimated value for the  $\tau_{\text{eq}}$  torsional angle is  $36.6 \pm 3.0^\circ$ . Qualitatively, the experimental

inertial defect ( $\Delta = I_{\text{cc}} - I_{\text{bb}} - I_{\text{aa}}$ , Table 1) values correspond to a torsional angle of  $\tau_0 = 35.2^\circ$  and  $\tau_1 = 35.3^\circ$  in  $v = 0$  and  $v = 1$  substates, respectively, these values being derived from the MP2/aug-cc-pVTZ optimized structure by only varying the torsional angle to achieve the observed inertial defect. This consistency is a positive indication concerning the accuracy of the present ab initio calculations. The best geometrical parameters, obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level for the *E* and *Z* conformers are summarized in Table 3 and in Table 4, respectively. The values of the electric dipole moment components are also reported. As far as structure and dipole moment components are concerned, it is interesting to have obtained a reliable structure using the MP2/VTZ method. Indeed it has been previously established on small molecules that, when the expensive CCSD(T)/VQZ method (coupled-cluster theory with single and double excitations augmented by a perturbational estimate of the effects of connected triple excitations [20]) cannot be used, the MP2/VTZ method is giving the best estimated equilibrium structure. This is because the errors arising from the truncation of the one-electron space (basis set) and from the approximate treatment in the  $N$ -electron space (method) are often of opposite directions, giving considerable scope for cancellation of errors [21,22].

The second objective of our ab initio calculations was to obtain a precise value of the relative energy between the equilibrium positions of the *E* and *Z* conformers. Again large discrepancies are found in the literature, the most recent values ranging from 0.34 kJ/mol at the MP2/6-311++G\*\* level to 3.0 or 4.6 kJ/mol at the B3LYP/6-311++G\*\* and B3LYP/6-31G\* levels, respectively [4]. The B3LYP method can give accurate results, but not systematically reliable. Therefore, because the relative energy value is strongly affected by the electronic correlation contribution, the MP2/aug-cc-pVTZ level of the theory was used, and a relative energy value of  $3.29 \pm 1.0$  kJ/mol was calculated. The accuracy of this calculation can be

Table 2  
Dihedral angles and relative energy, calculated at different levels of the theory for the *E* conformer of *N*-phenylformamide

	$\tau$ ( $^\circ$ ) <sup>a</sup>	NH-CC ( $^\circ$ ) <sup>b</sup>	NH-(COH) ( $^\circ$ ) <sup>c</sup>	$\Delta E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<i>Free phenyl</i>				
HF/3-21G*	33.44	31.66	3.77	–
B3LYP/aug-cc-pVDZ	25.99	18.35	5.57	–
B3LYP/aug-cc-pVTZ	–	–	–	–
MP2/aug-cc-pVDZ	39.84	28.85	7.77	–
MP2/aug-cc-pVTZ	–	–	–	–
<i>Nearly fixed phenyl</i>				
HF/3-21G*	35.65	34.44	3.77	–
B3LYP/aug-cc-pVDZ	26.92	19.40	5.77	–
B3LYP/aug-cc-pVTZ	29.42	22.00	5.96	–
MP2/aug-cc-pVDZ	40.74	29.71	7.84	–
MP2/aug-cc-pVTZ	36.63	27.41	6.95	3.29
MP2 = full/6-311+(3df, 2p)	–	–	–	4.31

<sup>a</sup> The torsion angle  $\tau$  is the dihedral 14C–12N–1C–6C angle, see Fig. 1.

<sup>b</sup> NH-CC is the 13H–12N–1C–2C dihedral angle, see Fig. 1.

<sup>c</sup> NH-(COH) is the 13H–12N–14C–15O dihedral angle, see Fig. 1.

Table 3  
The MP2/aug-cc-pVTZ molecular structure of the *E* conformer of *N*-phenylformamide<sup>a</sup>

<i>Distances (pm)</i>							
1C–2C	139.70	2C–3C	139.07	3C–4C	139.35	4C–5C	139.26
5C–6C	139.23	1C–6C	139.74	1C–12N	140.58	14C–15O	121.95
14C–12N	136.51	2C–7H	108.24	3C–8H	108.11	4C–9H	108.06
5C–10H	108.12	6C–11H	108.06	12N–13H	100.98	14C–16H	109.76
<i>Angles (°)</i>							
1C–2C–3C	120.23	4C–5C–6C	120.55	3C–4C–5C	119.34	2C–3C–4C	120.25
5C–6C–1C	119.86	6C–1C–2C	119.57	6C–1C–12N	121.12	1C–12N–14C	125.46
1C–12N–13H	118.71	1C–6C–11H	120.08	6C–5C–10H	119.29	5C–4C–9H	120.24
4C–3C–8H	120.23	3C–2C–7H	120.36	12N–14C–15O	123.99	12N–14C–16H	112.83
<i>Dihedral angles (°)</i>							
6C–1C–12N–14C	36.63	1C–12N–14C–15O	178.72	1C–12N–14C–16H	–0.66	2C–1C–12C–13H	27.41
13H–12N–14C–16H	6.95						
<i>Dipole moment (D)</i>							
$\mu_a$	4.192	$\mu_b$	0.152	$\mu_c$	–0.062		

<sup>a</sup> Atoms labelling as in Fig. 1.

Table 4  
The MP2/aug-cc-pVTZ molecular structure of the *Z* conformer of *N*-phenylformamide<sup>a</sup>

<i>Distances (pm)</i>							
1C–2C	139.91	2C–3C	138.90	3C–4C	139.37	4C–5C	139.19
5C–6C	139.35	1C–6C	139.86	1C–12N	140.56	14C–15O	121.98
14C–12N	136.38	2C–7H	108.35	3C–8H	108.11	4C–9H	108.07
5C–10H	108.13	6C–11H	107.71	12N–13H	100.76	14C–16H	110.02
<i>Angles (°)</i>							
1C–2C–3C	120.46	4C–5C–6C	121.24	3C–4C–5C	119.34	2C–3C–4C	120.06
5C–6C–1C	119.13	6C–1C–2C	119.77	6C–1C–12N	122.96	1C–12N–14C	128.92
1C–12N–13H	115.89	1C–6C–11H	119.72	6C–5C–10H	118.79	5C–4C–9H	120.38
4C–3C–8H	120.41	3C–2C–7H	119.95	12N–14C–15O	126.55	12N–14C–16H	110.98
<i>Dihedral angles (°)</i>							
6C–1C–12N–14C	–0.08	1C–12N–14C–15O	0.03	1C–12N–14C–16H	–179.97	2C–1C–12N–13H	–0.02
13H–12N–14C–16H	–0.03						
<i>Dipole moment (D)</i>							
$\mu_a$	1.085	$\mu_b$	3.684	$\mu_c$	0.002		

<sup>a</sup> Atoms labelling as in Fig. 1.

evaluated by running a calculation at the MP2 = full/6-311+(3df,2p) level. It allowed to account for the electronic correlation contribution of all the electrons. Because of the cost, the structure of both conformers was kept fixed to the parameters of the VTZ basis, and only one calculation cycle was performed. A value of  $4.31 \pm 1.0$  kJ/mol was obtained. Both values are within the ab initio accuracy and in good agreement with the experimental values obtained by microwave spectroscopy.

#### 4. Conclusion

We have shown in this work that ab initio calculations performed at the MP2/aug-cc-pVTZ level of the theory can provide accurate equilibrium structure and relative energy for secondary amides, close to the experimental microwave accuracy. More generally we believe that the

ab initio approach used in this work could be used in the future for many other similar biomolecules.

#### Acknowledgements

Part of this work was supported by IDRIS, Contract 51715. The authors thank Dr. J. Demaison for useful discussions.

#### References

- [1] V.P. Manea, K.J. Wilson, J.R. Cable, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2033.
- [2] J.A. Dickinson, M.R. Hockridge, E.G. Robertson, J.P. Simons, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 6938.
- [3] P. Ottaviani, S. Melandri, A. Maris, P.G. Favero, W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.* 205 (2001) 173.
- [4] S. Blanco, J.C. Lopez, A. Lessari, W. Caminati, J.L. Alonso, *Mol. Phys.* 103 (2005) 1473.

- [5] J.-R. Aviles Moreno, T.R. Huet, D. Petitprez, *J. Mol. Struct.*, in press.
- [6] J.-R. Aviles Moreno, D. Petitprez, T.R. Huet, Abstract J1, in: *Proceedings of the 19th International Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Salamanca, Spain, 2005.
- [7] A. Cuisset, J.R. Aviles Moreno, T.R. Huet, D. Petitprez, J. Demaison, J. Crassous, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 5708.
- [8] H.M. Pickett, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1715.
- [9] H.P. Benz, A. Bauder, Hs.H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* 21 (1966) 156.
- [10] I.C. Bowater, J.M. Brown, A. Carrington, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 333 (1973) 265.
- [11] H.M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (1991) 371.
- [12] A.J.R. Bourn, D.G. Gillies, E.W. Randall, *Tetrahedron* 22 (1966) 1825.
- [13] M.J. Frisch et al., *GAUSSIAN 03*, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [14] A.D. Becke, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3098.
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [17] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [18] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [19] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796.
- [20] G.D. Purvis, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910.
- [21] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, New York, 2002 (Chapter 15).
- [22] T. Helgaker, J. Gauss, P. Jorgensen, J. Olsen, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 6430.

## Annexe 6

# The trans-isomer of formanilide studied by microwave Fourier transform spectroscopy

J.-R. Aviles Moreno, T.R. Huet, D. Petitprez

*Journal of Molecular Structure*, 780–781, 234–237 (2006)





# The trans-isomer of formanilide studied by microwave Fourier transform spectroscopy<sup>☆</sup>

J.-R. Aviles Moreno, T.R. Huet, D. Petitprez\*

Lab de Physiq. Lasers, Atom. et Mole (PhLAM), Univ. des Sci. et Technol. de Lille, Unite Mixte associee au CNRS, Batiment P5, F 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 13 May 2005; revised 27 June 2005; accepted 28 June 2005

Available online 15 September 2005

## Abstract

The rotational spectra of the *trans*-isomer of formanilide was recorded by microwave Fourier transform spectroscopy. The rotational and centrifugal distortion constants as well as the quadrupole coupling constants have been accurately determined. It is shown that the stable conformation corresponds to a planar structure. The energy barrier between this conformation and the less stable one (the amino group lies in a plane perpendicular to the phenyl ring) has been evaluated by ab initio calculations.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Microwave spectroscopy; Quadrupole coupling constants; Amide derivative

## 1. Introduction

Secondary amides play a crucial role in biological processes principally by the fact that they are involved in peptidic linkage. The flexibility of this linkage is responsible of the native structure of the polypeptide and the protein. The issues related to this field are: is the R–HNHC=O group planar and how easily can rotate this functional group around the R–N bond? Part of the answer can be brought by the determination of precise geometrical parameters derived from high resolution microwave spectroscopy experiments.

*N*-phenylformamide, also called formanilide (FA), was already studied by vibrationally resolved electronic spectroscopy using resonant two-photon ionization techniques [1–3]. Two stable isomers were identified. The more abundant *trans*- (or *E*-) isomer of formanilide (*trans*-FA) adopts a planar structure (see Fig. 1) while a twisted structure is preferred for the *cis* (or *Z*) one (the phenyl ring is out of the plane of the amide group). These results were also confirmed by zero electron kinetic energy experiments [4].

More recently the microwave spectra were recorded in the frequency range 60–78 GHz with a free-jet millimeter-wave absorption spectrometer in the group of Caminati [5]. They have observed and identified the  $\mu_b$ -type spectra of *trans*-FA and determined part of the diagonal elements of the quadrupole coupling tensor.

We report here the study of the *trans*-FA by microwave Fourier transform spectroscopy (MWFTS) in a pulsed molecular beam.  $\mu_a$  and  $\mu_b$ -type lines were observed and recorded in the frequency range [5–20 GHz]. The hyperfine structure of all the rotational transitions was resolved leading to a complete determination of the diagonal elements of the quadrupole coupling tensor. Accurate molecular parameters were obtained by a simultaneous fit of the millimeter-wave data reported in the literature [5] and the microwave spectra obtained in this work. Moreover we performed ab initio calculations in order to calculate the energy barrier between a planar structure and a perpendicular structure (amide group perpendicular to phenyl group).

## 2. Experimental

The microwave spectra of formanilide were recorded in the frequency range 5–20 GHz using a pulsed molecular beam microwave Fourier transform spectrometer already described in Ref. [6]. The sample was purchased from

<sup>☆</sup>In honour of Dr. Jean Demaison for his major contributions in spectroscopy and fruitful collaborations.

\* Corresponding author. Tel: +33 3 20 43 49 05; fax: +33 3 20 33 70 20.

E-mail address: [denis.petitprez@univ-lille1.fr](mailto:denis.petitprez@univ-lille1.fr) (D. Petitprez).

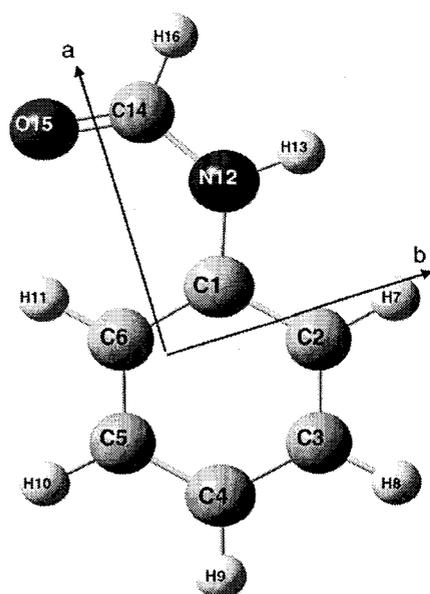


Fig. 1. Equilibrium structure of *trans*-FA and its principal inertia axis.

Aldrich and used without further purification. A few milligrams of solid formanilide were introduced in a heated nozzle [7] and kept at a temperature of 388 K to obtain suitable concentration of molecules. Neon was used as carrier gas at a stagnation pressure of 3 bars. Gas pulses are introduced into the vacuum tank by means of a pulsed solenoid nozzle. The molecules are then polarized by a microwave pulse and the molecular free induction decay signal, after amplification is frequency downconverted. A total of 4096 data points per free emission decay are collected which gives after Fourier transformation, a spectral resolution of 2.4 kHz per point. As the nozzle is inserted in the centre of the fixed mirror of the Fabry-Pérot cavity, each rotational transition is splitted into two Doppler components. The central frequencies of the lines are determined by averaging the frequencies of the two components. The accuracy of frequency measurements is estimated to be better than 3 kHz. An example of a typical recorded line is given Fig. 2. It has to be noted that the same

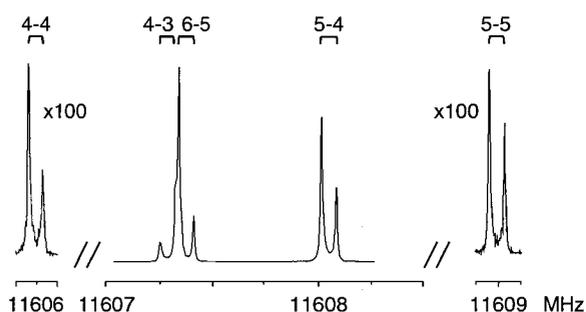


Fig. 2. Part of the well resolved  $F=4\leftarrow 4$ ,  $4\leftarrow 3$ ,  $6\leftarrow 5$ ,  $5\leftarrow 4$ ,  $5\leftarrow 5$  components of the  $J_{k_a,k_c}=5_{15}\leftarrow 4_{04}$  transition of *trans*-FA. Horizontal axis in MHz. Vertical axis in arbitrary unit. Intensity of the  $\Delta F=0$  components multiplied by a factor of 100 for more clarity.

microwave power is needed to polarize the  $\mu_a$ - and  $\mu_b$ -type lines which indicates that the  $a$  and  $b$  components of the electric dipole should be in the same order of magnitude. Finally no  $\mu_c$ -type line has been observed.

Using the rotational constants and the elements of the nuclear quadrupole coupling tensor given in Ref. [5] predictions of the rotational spectrum of formanilide were made in the 5–20 GHz frequency range.  $\mu_b$ -type lines were rapidly observed and assigned. The hyperfine structure, due to the nuclear spin of the nitrogen atom ( $I=1$ ), was also resolved. We were also able to observe  $\mu_a$ -type lines although Caminati et al did not observe them in a free molecular expansion. The more intense hyperfine components of 48  $\mu_a$ -type and 47  $\mu_b$ -type rotational lines were assigned up to  $J=9$  and  $k_a=5$ .

The experimental frequencies were fitted according to a standard Watson's hamiltonian ( $A$ -reduction and  $I'$  representation) [8]. The analysis was done with the non-linear least-squares fit program developed by Pickett [9]. The quadrupole coupling is taken into account by the determination of the diagonal elements of the nuclear quadrupole coupling tensor,  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$ , and  $\chi_{cc}$ . A first set of parameters was determined by fitting the experimental frequencies measured in the microwave range. Then the transitions observed in the higher frequency range [5] were also included into the fit, weighted according to their frequency measurement accuracy. The results of the fits are listed in Table 1. One can see that the rotational constants  $A$ ,  $B$  and  $C$  and the quartic centrifugal distortion constants are in good agreement with the previous ones [5]. The measured frequencies of the assigned lines are available, on request, from the authors.

### 3. Ab initio calculations

The experimental rotational constants are very close to those calculated at the MP2/6-31G\* level of theory:  $A=4200.9$  MHz,  $B=1120.6$  MHz and  $C=1120.6$  MHz [2]. The differences between the calculated and the experimental values are less than one percent which is frequently reached at this level of theory. We have to keep in mind that the calculated rotational constants are associated with the equilibrium geometry while the experimental ones are related to a  $r_0$  structure in the ground vibrational state. Some structural parameters, calculated at the same level of theory can be found in Ref. [4]. In this last work, the calculated dihedral angle ( $\alpha=C_6C_1N_{12}C_{14}$ ) is found to be  $\alpha=0$  which indicates a stable planar structure for *trans*-FA. In order to be sure that only one stable structure is possible, we investigated the potential energy function along the torsional angle  $\alpha$ . The energy was calculated for each value of  $\alpha$  varying between 0 and  $360^\circ$  by step of  $10^\circ$  and keeping fixed all the other structural parameters. All the calculations were performed at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level of theory using the Gaussian 03 software

Table 1  
Spectroscopic constants of *trans*-FA

Constants	This work		Ref. [5]
	Results of the fit with the microwave data only	Results of the fit with both the microwave and millimeter data	
A/MHz	4214.45762 (62)	4214.4567 (14)	4214.466 (5)
B/MHz	1123.69036 (44)	1123.6904 (4)	1123.696 (3)
C/MHz	888.08842 (42)	888.0883 (4)	888.095 (4)
$\Delta_J$ /kHz	0.0476 (30)	0.0478 (26)	0.056 (3)
$\Delta_{JK}$ /kHz	-0.067 <sup>a</sup>	-0.081 (21)	-0.067 (11)
$\Delta_K$ /kHz	0.65 <sup>a</sup>	0.59 (11)	0.65 (4)
$\delta_J$ /kHz	0.011 <sup>a</sup>	0.01146 (98)	0.011 (1)
$\delta_K$ /kHz	0.14 <sup>a</sup>	0.151 (77)	0.14 (3)
$\chi_{aa}$ /MHz	1.926 (15)	1.926 (14)	1.73 <sup>b</sup>
$\chi_{bb}$ /MHz	1.746 (16)	1.745 (17)	-
$\chi_{cc}$ /MHz	-3.672 <sup>c</sup>	-3.671 <sup>c</sup>	-
$\chi_{bb}-\chi_{cc}$ /MHz	5.418	5.416	5.45 (6)
$\sigma^d$ /kHz	2.2	22	50

<sup>a</sup> Fixed to the value from Ref. [5].

<sup>b</sup> Fixed to the value from Ref. [12].

<sup>c</sup>  $\chi_{cc} = -(\chi_{aa} + \chi_{bb})$ .

<sup>d</sup> Standard deviation of the fit.

package [10]. The plot of these data is reported in Fig. 3. It is seen that between two successive minima ( $\alpha=0$  and  $\alpha=180^\circ$ ) corresponding to an equivalent planar configuration, only one maximum of the function is found. This maximum corresponds to a structure for which the amide function is perpendicular to the phenyl ring ( $\alpha=90^\circ$ ). To get the precise value of the height of the barrier, the geometries were then optimized, always at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level of theory, for  $\alpha=0$  and for  $\alpha=180^\circ$ . The other points were not optimized because of the computational cost. A height of  $1373\text{ cm}^{-1}$  (16.4 kJ/mol) was found which is a smaller value compare to what can be seen on Fig. 3. This quite important barrier prevents the observation of any feature of large amplitude motion in the rotational spectrum as observed for benzamide [11].

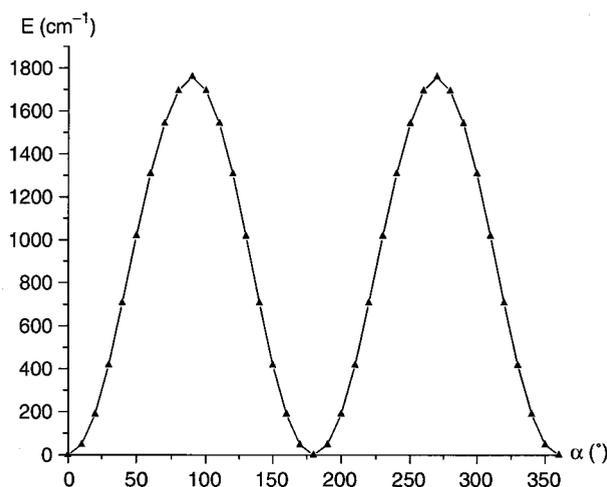


Fig. 3. Ab initio potential energy function (in  $\text{cm}^{-1}$ ) along the torsional angle  $\alpha$  (in degree) calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level of theory.

#### 4. Conclusion

We have recorded the rotational spectra of *trans*-FA in the frequency range 5–20 GHz by MWFTS. Both  $\mu_a$ - and  $\mu_b$ -type spectra were observed and the hyperfine structure was resolved. This lead to accurate determination of the rotational constants, quartic centrifugal distortion constants and quadrupole coupling constants.

The small value of the inertial defect ( $\Delta = -0.60\text{ u}\text{\AA}^2$ ) indicates that the heavy atoms lie in the same (ab) plane containing the phenyl ring. Lastly, no  $\mu_c$ -type line was observed indicating that *trans*-FA is planar. This was already pointed out by previous ab initio calculations [4].

Our diagonal elements of the quadrupole tensor coupling are consistent with those of N-methylformamide [12] ( $\chi_{aa} = 1.51(26)$  MHz,  $\chi_{bb} = 2.08(16)$  MHz and  $\chi_{cc} = -3.59(30)$  MHz), a similar secondary amide derivative. This is true in particular for  $\chi_{cc}$  because the direction of the *c*-axis is the same for both molecules.

The ab initio calculations of the potential energy along the dihedral angle  $\alpha$  show that only one stable configuration can be found. This configuration corresponds to a planar structure of *trans*-FA in agreement with all the available experimental data coming from vibrationally resolved electronic spectroscopy and high resolution microwave spectroscopy.

#### References

- [1] V.P. Manea, K.J. Wilson, J.R. Cable, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2033–2039.
- [2] J.A. Dickinson, M.R. Hokridge, E.G. Robertson, J.P. Simons, J. Phys. Chem. 103 (1999) 6938–6949.
- [3] E.G. Robertson, Chem. Phys. Lett. 325 (2000) 299–307.

- [4] S. Ullrich, G. Tarczay, X. Tong, C. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5450–5458.
- [5] P. Ottaviani, S. Melandri, A. Maris, P.G. Favero, W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.* 205 (2001) 173–176.
- [6] S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Struct.* 517–518 (2000) 375.
- [7] S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 293–297.
- [8] J.K.G. Watson, in: J.R. Durig (Ed.), *Vibrational Spectra and Structure*, Elsevier, New York/Amsterdam, 1977.
- [9] H.M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (1991) 371.
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Strain, M.C. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. GAUSSIAN03, Revision B.04, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
- [11] J.R. Aviles Moreno, T. Delelporte, T.R. Huet, C. Puzzarini, D. Petitprez, Submitted for publication (2005).
- [12] A.C. Fantoni, W. Caminati, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 343–346.

## Annexe 7

Transitions expérimentales des  
isotopomères  $C_7H_7^{14}N$  et  $C_7H_7^{15}N$   
du benzamide



Isotopomère C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>14</sup>N

J'	K <sub>a</sub> '	K <sub>c</sub> '	F'	J''	K <sub>a</sub> ''	K <sub>c</sub> ''	F''	U <sub>obs</sub> (MHz)	U <sub>obs</sub> -U <sub>calc</sub> (kHz)	J'	K <sub>a</sub> '	K <sub>c</sub> '	F'	J''	K <sub>a</sub> ''	K <sub>c</sub> ''	F''	U <sub>obs</sub> (MHz)	U <sub>obs</sub> -U <sub>calc</sub> (kHz)
2	1	2	3	1	0	1	2	6618,7860	0,9	6	3	4	6	5	3	3	5	12997,8970	-0,8
2	1	2	1	1	0	1	0	6619,0680	-0,8	5	4	2	5	5	3	3	5	19128,5439	-3,6
2	1	2	2	1	0	1	1	6619,2400	-0,2	5	4	2	6	5	3	3	6	19128,9701	-3,5
3	0	3	4	2	0	2	3	6366,6110	1,8	6	4	2	5	5	4	1	4	12980,2920	2,9
3	0	3	2	2	0	2	1	6366,7040	1,7	6	4	2	7	5	4	1	6	12980,3510	0,5
3	0	3	3	2	0	2	2	6366,7430	0,5	6	4	2	6	5	4	1	5	12980,6250	1,7
3	1	3	3	2	0	2	3	8356,3909	-6,2	6	4	3	5	5	4	2	4	12978,7670	-16,1
3	1	3	2	2	0	2	2	8354,0400	-2,3	6	4	3	7	5	4	2	6	12978,8420	-2,8
3	1	3	2	2	0	2	1	8355,1020	2,1	6	4	3	6	5	4	2	5	12979,1130	-5,9
3	1	3	4	2	0	2	3	8355,1570	0,6	7	0	7	8	6	0	6	7	14116,6650	-2,8
3	1	3	3	2	0	2	2	8355,7160	-1,2	7	0	7	6	6	0	6	5	14116,6790	0,1
3	1	2	2	2	1	1	1	6861,6120	1,8	7	0	7	7	6	0	6	6	14116,8110	-0,5
3	1	2	4	2	1	1	3	6861,7540	0,0	7	0	7	6	6	0	6	6	14115,1608	1,3
3	1	2	3	2	1	1	2	6861,9200	-1,0	7	0	7	7	6	0	6	7	14118,1088	-2,8
3	1	2	3	2	1	1	3	6861,5115	4,9	7	1	7	6	6	0	6	5	14704,5070	-2,2
3	1	2	2	2	1	1	2	6862,2638	8,5	7	1	7	8	6	0	6	7	14704,5210	-0,1
3	2	2	2	2	1	1	1	14249,9690	-1,4	7	1	7	7	6	0	6	6	14704,8220	-1,4
3	2	2	4	2	1	1	3	14250,2000	-1,0	7	1	7	6	6	0	6	6	14702,9903	0,4
3	2	2	3	2	1	1	3	14250,2000	-1,0	7	1	7	7	6	0	6	7	14706,1234	-0,2
3	2	2	2	2	1	1	3	14250,2000	-1,1	6	1	5	6	6	0	6	6	6698,6323	0,8
3	2	2	3	2	1	1	2	14250,6140	-1,4	6	1	5	7	6	0	6	7	6699,8963	-1,9
3	2	2	2	2	1	1	2	14250,6140	-1,5	6	1	5	5	6	0	6	5	6700,1117	-0,2
3	1	3	4	2	1	2	3	6016,4270	1,0	7	1	6	6	6	1	5	5	15692,0380	-3,5
3	1	3	2	2	1	2	1	6016,5630	2,8	7	1	6	8	6	1	5	7	15692,0570	0,6
3	1	3	3	2	1	2	2	6016,6440	0,3	7	1	6	7	6	1	5	6	15692,1620	-3,1
3	1	3	2	2	1	2	2	6014,9682	-0,6	6	2	4	6	6	1	5	6	6834,1562	-0,1
3	1	3	3	2	1	2	3	6017,6672	0,5	6	2	4	7	6	1	5	7	6834,2707	1,8
2	2	1	2	2	1	2	2	8642,5860	4,0	6	2	4	5	6	1	5	5	6834,2862	-1,8
2	2	1	3	2	1	2	3	8644,2141	0,5	7	1	7	8	6	1	6	7	13842,9170	-1,9
2	2	1	1	2	1	2	1	8645,1263	6,1	7	1	7	6	6	1	6	5	13842,9470	0,2
4	0	4	5	3	0	3	4	8393,6050	-0,3	7	1	7	7	6	1	6	6	13842,9860	-1,0
4	0	4	3	3	0	3	2	8393,6410	0,4	7	1	7	6	6	1	6	6	13841,1533	-0,2
4	0	4	4	3	0	3	3	8393,7610	-0,5	7	1	7	7	6	1	6	7	13844,5203	-1,1
4	0	4	3	3	0	3	3	8392,5465	3,6	7	0	7	7	6	1	6	6	13254,9740	-1,1
4	0	4	4	3	0	3	4	8394,5705	-4,2	7	0	7	8	6	1	6	7	13255,0650	-0,5
4	1	4	3	3	0	3	3	9986,3040	-1,5	7	0	7	6	6	1	6	5	13255,1160	-0,4
4	1	4	3	3	0	3	2	9987,4040	0,7	7	0	7	6	6	1	6	6	13253,3219	-1,2
4	1	4	5	3	0	3	4	9987,4700	0,3	7	0	7	7	6	1	6	7	13256,5078	-1,6
4	1	4	4	3	0	3	3	9988,0210	-0,9	6	2	5	6	6	1	6	6	11304,5832	0,7
4	1	4	4	3	0	3	4	9988,8330	-2,1	6	2	5	7	6	1	6	7	11305,5629	2,2
4	1	3	3	3	1	2	2	9121,0610	2,4	6	2	5	5	6	1	6	5	11305,7276	1,7
4	1	3	5	3	1	2	4	9121,1070	-0,2	7	2	5	7	6	2	4	6	15823,7450	0,2
4	1	3	4	3	1	2	3	9121,2070	0,4	7	2	5	8	6	2	4	7	15823,7830	-1,2
4	1	3	3	3	1	2	3	9121,3916	-1,3	7	2	5	6	6	2	4	5	15823,7830	-4,9
4	2	3	3	3	1	2	2	15974,9690	-0,6	6	3	3	5	6	2	4	5	12793,4271	2,5
4	2	3	5	3	1	2	4	15975,1290	1,6	6	3	3	7	6	2	4	7	12793,4529	2,4
4	2	3	3	3	1	2	3	15975,3030	-0,9	6	3	3	6	6	2	4	6	12793,6058	1,8
4	2	3	4	3	1	2	4	15975,4030	-0,4	7	2	6	6	6	2	5	5	14889,0100	-0,3
4	2	3	4	3	1	2	3	15975,6500	-0,8	7	2	6	8	6	2	5	7	14889,0100	-0,4
4	1	4	5	3	1	3	4	7998,9230	0,4	7	2	6	7	6	2	5	6	14889,1060	0,1
4	1	4	3	3	1	3	2	7999,0040	-1,7	7	1	6	7	6	2	5	6	10224,3760	-1,7
4	1	4	4	3	1	3	3	7999,0480	0,8	7	1	6	8	6	2	5	7	10224,7880	-3,7
4	1	4	3	3	1	3	3	7997,3299	-0,9	7	1	6	6	6	2	5	5	10224,8620	-3,1
4	1	4	4	3	1	3	4	8000,2819	-6,0	6	3	4	6	6	2	5	6	14073,6357	2,9
4	0	4	4	3	1	3	3	6404,7880	1,2	6	3	4	7	6	2	5	7	14074,0525	2,4
4	0	4	5	3	1	3	4	6405,0590	0,8	6	3	4	5	6	2	5	5	14074,1273	6,7
4	0	4	3	3	1	3	2	6405,2430	-0,1	7	3	4	6	6	3	3	5	15303,1040	-0,7

ANNEXES

4	0	4	3	3	1	3	3	6403,5678	-0,4	7	3	4	8	6	3	3	7	15303,1040	-5,1
4	0	4	4	3	1	3	4	6406,0265	-1,0	7	3	4	7	6	3	3	6	15303,1440	-7,6
3	2	2	3	3	1	3	3	9079,1814	0,5	6	4	2	6	6	3	3	6	19025,3114	0,7
3	2	2	4	3	1	3	4	9080,4196	-2,0	6	4	2	7	6	3	3	7	19025,5555	3,5
3	2	2	2	3	1	3	2	9080,8592	3,3	6	4	2	5	6	3	3	5	19025,5932	0,4
4	2	2	3	3	2	1	2	8796,6650	3,7	7	3	5	6	6	3	4	5	15177,5580	-2,1
4	2	2	5	3	2	1	4	8796,7170	4,3	7	3	5	8	6	3	4	7	15177,5720	1,4
4	2	2	4	3	2	1	3	8796,8480	1,2	7	3	5	7	6	3	4	6	15177,6650	-1,8
3	3	0	3	3	2	1	3	13606,9471	-6,8	6	4	3	6	6	3	4	6	19109,7590	-9,6
3	3	0	4	3	2	1	4	13607,5854	-0,1	6	4	3	7	6	3	4	7	19110,0640	-8,6
3	3	0	2	3	2	1	2	13607,8033	-3,1	6	4	3	5	6	3	4	5	19110,1144	-9,5
4	2	3	3	3	2	2	2	8586,6110	1,6	7	4	3	6	6	4	2	5	15167,6500	41,3
4	2	3	5	3	2	2	4	8586,6820	1,6	7	4	3	8	6	4	2	7	15167,6860	49,5
4	2	3	4	3	2	2	3	8586,9570	0,7	7	4	3	7	6	4	2	6	15167,8480	47,8
3	3	1	3	3	2	2	3	13713,6195	-0,9	7	4	4	8	6	4	3	7	15162,6560	1,0
3	3	1	4	3	2	2	4	13714,4276	-3,7	7	4	4	7	6	4	3	6	15162,8210	-1,0
3	3	1	2	3	2	2	2	13714,7223	7,3	7	4	4	6	6	4	3	5	15162,6260	-0,9
4	3	1	5	3	3	0	4	8650,3340	0,8	8	0	8	9	7	0	7	8	15959,8380	-1,8
5	0	5	6	4	0	4	5	10353,9810	-0,4	8	0	8	7	7	0	7	6	15959,8520	0,8
5	0	5	4	4	0	4	3	10354,0000	1,1	8	0	8	8	7	0	7	7	15959,9570	-1,6
5	0	5	5	4	0	4	4	10354,1490	-0,2	8	0	8	7	7	0	7	7	15958,2008	1,6
5	0	5	5	4	0	4	5	10355,1152	-3,4	8	0	8	8	7	0	7	8	15961,4015	-0,9
5	1	5	4	4	0	4	3	11558,3770	-0,3	8	1	8	7	7	0	7	6	16345,7900	-0,5
5	1	5	6	4	0	4	5	11558,4240	-0,8	8	1	8	9	7	0	7	8	16345,7900	-1,9
5	1	5	5	4	0	4	4	11558,9120	-0,8	8	1	8	8	7	0	7	7	16346,0110	-1,0
5	1	5	4	4	0	4	4	11557,1556	-3,0	7	1	6	7	7	0	7	7	8273,9839	-1,3
5	1	5	5	4	0	4	5	11559,8801	-2,1	7	1	6	8	7	0	7	8	8275,2858	-1,0
5	1	4	4	4	1	3	3	11353,2910	1,1	7	1	6	6	7	0	7	6	8275,4735	-1,1
5	1	4	6	4	1	3	5	11353,3150	-0,7	8	1	7	7	7	1	6	6	17773,5640	-5,9
5	1	4	5	4	1	3	4	11353,4020	-1,2	8	1	7	9	7	1	6	8	17773,5820	-1,3
5	2	4	4	4	1	3	3	17560,1620	2,2	8	1	7	8	7	1	6	7	17773,7090	-0,9
5	2	4	6	4	1	3	5	17560,2880	0,7	7	2	5	7	7	1	6	7	6965,7360	0,0
5	2	4	4	4	1	3	4	17560,3550	8,9	7	2	5	8	7	1	6	8	6965,9962	-0,5
5	2	4	5	4	1	3	5	17560,7120	-14,6	7	2	5	6	7	1	6	6	6966,0350	0,6
5	2	4	5	4	1	3	4	17560,8750	0,4	8	1	8	9	7	1	7	8	15757,9310	-7,6
4	2	2	5	4	1	3	5	7171,9495	-0,2	8	1	8	7	7	1	7	6	15757,9620	1,9
4	2	2	4	4	1	3	4	7172,0505	0,6	8	1	8	8	7	1	7	7	15758,0000	-0,1
5	1	5	6	4	1	4	5	9964,5610	0,6	8	1	8	7	7	1	7	7	15756,1252	-1,4
5	1	5	4	4	1	4	3	9964,6140	-0,7	8	1	8	8	7	1	7	8	15759,5997	-2,8
5	1	5	5	4	1	4	4	9964,6540	1,6	8	0	8	8	7	1	7	7	15371,9480	1,4
5	1	5	4	4	1	4	4	9962,8960	-2,3	8	0	8	9	7	1	7	8	15371,9860	-0,4
5	1	5	5	4	1	4	5	9966,0185	0,8	8	0	8	7	7	1	7	6	15372,0170	-3,8
5	0	5	5	4	1	4	4	8759,8900	1,2	8	0	8	7	7	1	7	7	15370,1847	-2,5
5	0	5	6	4	1	4	5	8760,1180	1,0	8	0	8	8	7	1	7	8	15373,5489	-0,2
5	0	5	4	4	1	4	3	8760,2360	-0,3	7	2	6	7	7	1	7	7	12350,7013	-0,1
5	0	5	4	4	1	4	4	8758,5211	1,3	7	2	6	8	7	1	7	8	12351,6540	1,8
5	0	5	5	4	1	4	5	8761,2592	5,1	7	2	6	6	7	1	7	6	12351,7929	3,5
4	2	3	4	4	1	4	4	9667,0894	-0,7	8	2	6	8	7	2	5	7	18180,5750	-5,0
4	2	3	5	4	1	4	5	9668,1768	-2,6	8	2	6	9	7	2	5	8	18180,6010	-1,3
4	2	3	3	4	1	4	3	9668,4612	1,7	8	2	6	7	7	2	5	6	18180,6010	-1,9
5	2	3	4	4	2	2	3	11106,5480	1,1	7	3	4	6	7	2	5	6	12272,7434	2,0
5	2	3	6	4	2	2	5	11106,5480	-2,8	7	3	4	8	7	2	5	8	12272,7738	-1,6
5	2	3	5	4	2	2	4	11106,5580	1,3	7	3	4	7	7	2	5	7	12273,0087	-2,1
4	3	1	4	4	2	2	4	13460,9664	4,1	8	2	7	9	7	2	6	8	16946,6620	0,0
4	3	1	5	4	2	2	5	13461,2104	4,5	8	2	7	7	7	2	6	6	16946,6620	-1,2
4	3	1	3	4	2	2	3	13461,2698	1,3	8	2	7	8	7	2	6	7	16946,7390	-8,3
5	2	4	4	4	2	3	3	10706,2490	0,2	8	1	7	8	7	2	6	7	13108,9770	-4,7
5	2	4	6	4	2	3	5	10706,2680	0,9	8	1	7	9	7	2	6	8	13109,3600	-4,6
5	2	4	5	4	2	3	4	10706,4300	-0,4	8	1	7	7	7	2	6	6	13109,4200	-4,6
4	3	2	4	4	2	3	4	13771,2485	3,3	7	3	5	7	7	2	6	7	14362,1971	3,4
4	3	2	5	4	2	3	5	13771,8026	1,3	7	3	5	8	7	2	6	8	14362,6117	1,4
4	3	2	3	4	2	3	3	13771,9501	5,7	7	3	5	6	7	2	6	6	14362,6743	3,9

ANNEXES

5	3	2	4	4	3	1	3	10840,5620	-0,2	8	3	5	8	7	3	4	7	17594,7010	-14,6
5	3	2	6	4	3	1	5	10840,6260	-2,3	8	3	5	9	7	3	4	8	17594,7130	-10,1
5	3	2	5	4	3	1	4	10840,8760	-0,2	8	3	5	7	7	3	4	6	17594,7130	-13,1
5	3	3	4	4	3	2	3	10818,7540	1,2	7	4	3	7	7	3	4	7	18890,0127	53,4
5	3	3	6	4	3	2	5	10818,8220	-0,2	7	4	3	8	7	3	4	8	18890,1351	55,6
5	3	3	5	4	3	2	4	10819,0890	-0,1	7	4	3	6	7	3	4	6	18890,1621	65,3
4	4	1	4	4	3	2	4	19144,4227	4,5	8	3	6	7	7	3	5	6	17353,8400	1,1
4	4	1	5	4	3	2	5	19145,0572	-2,2	8	3	6	9	7	3	5	8	17353,8400	-3,0
4	4	1	3	4	3	2	3	19145,2452	21,0	8	3	6	8	7	3	5	7	17353,9120	1,1
6	0	6	7	5	0	5	6	12255,2180	-0,7	7	4	4	7	7	3	5	7	19094,9114	-12,5
6	0	6	5	5	0	5	4	12255,2340	2,8	7	4	4	8	7	3	5	8	19095,1474	-9,6
6	0	6	6	5	0	5	5	12255,3810	-0,6	7	4	4	6	7	3	5	6	19095,1786	-12,1
6	0	6	5	5	0	5	5	12253,8617	-0,6	8	4	5	7	7	4	4	6	17354,4510	-5,8
6	0	6	6	5	0	5	6	12256,5181	-0,7	8	4	5	9	7	4	4	8	17354,4700	-0,1
6	1	6	5	5	0	5	4	13116,7940	0,4	8	4	5	8	7	4	4	7	17354,5730	-3,3
6	1	6	7	5	0	5	6	13116,8200	-0,9	9	0	9	10	8	0	8	9	17800,0220	-4,9
6	1	6	6	5	0	5	5	13117,2170	-1,0	9	0	9	8	8	0	8	7	17800,0340	-4,4
6	1	6	5	5	0	5	5	13115,4226	-2,1	9	0	9	9	8	0	8	8	17800,1220	0,2
6	1	6	6	5	0	5	6	13118,3544	-0,8	9	1	9	10	8	0	8	9	18045,8880	1,0
5	1	4	5	5	0	5	5	5406,1590	-1,3	9	1	9	8	8	0	8	7	18045,8880	-3,5
5	1	4	6	5	0	5	6	5407,3592	1,2	9	1	9	9	8	0	8	8	18046,0440	0,2
5	1	4	4	5	0	5	4	5407,6023	0,1	8	1	7	8	8	0	8	8	10087,7339	-2,6
6	1	5	5	5	1	4	4	13547,7380	-2,9	8	1	7	9	8	0	8	9	10089,0278	-2,6
6	1	5	7	5	1	4	6	13547,7590	0,1	8	1	7	7	8	0	8	7	10089,1918	-1,4
6	1	5	6	5	1	4	5	13547,8520	-0,9	8	2	6	8	8	1	7	8	7372,6066	0,6
6	2	5	5	5	1	4	4	19014,9210	3,6	8	2	6	9	8	1	7	9	7373,0147	-1,0
6	2	5	7	5	1	4	6	19015,0250	1,4	8	2	6	7	8	1	7	7	7373,0656	-1,8
6	2	5	6	5	1	4	5	19015,6400	-0,3	9	1	9	10	8	1	8	9	17659,9340	-0,9
5	2	3	4	5	1	4	4	6925,1879	6,9	9	1	9	8	8	1	8	7	17659,9550	2,8
5	2	3	6	5	1	4	6	6925,1879	3,1	9	1	9	9	8	1	8	8	17659,9890	-1,4
5	2	3	5	5	1	4	5	6925,2025	-0,9	9	0	9	9	8	1	8	8	17414,0660	-2,4
6	1	6	7	5	1	5	6	11912,3780	0,6	9	0	9	10	8	1	8	9	17414,0770	2,2
6	1	6	5	5	1	5	4	11912,4150	-0,2	9	0	9	8	8	1	8	7	17414,0960	-3,1
6	1	6	6	5	1	5	5	11912,4530	-1,4	9	0	9	8	8	1	8	8	17412,2262	0,6
6	1	6	5	5	1	5	5	11910,6589	-2,2	9	0	9	9	8	1	8	9	17415,7307	-1,6
6	1	6	6	5	1	5	6	11913,9118	0,1	8	2	7	8	8	1	8	8	13539,4478	-0,9
6	0	6	6	5	1	5	5	11050,6180	0,0	8	2	7	9	8	1	8	9	13540,3767	1,0
6	0	6	7	5	1	5	6	11050,7750	-0,2	8	2	7	7	8	1	8	7	13540,4951	2,7
6	0	6	5	5	1	5	4	11050,8520	-0,8	8	3	5	7	8	2	6	7	11686,8576	-7,0
6	0	6	5	5	1	5	5	11049,0990	0,3	8	3	5	9	8	2	6	9	11686,8835	-12,7
6	0	6	6	5	1	5	6	11052,0760	0,7	8	3	5	8	8	2	6	8	11687,1347	-11,8
5	2	4	5	5	1	5	5	10408,8688	0,7	9	2	8	10	8	2	7	9	18979,3100	-1,0
5	2	4	6	5	1	5	6	10409,8872	1,1	9	2	8	8	8	2	7	7	18979,3100	-2,4
5	2	4	4	5	1	5	4	10410,0956	1,9	9	2	8	9	8	2	7	8	18979,3890	-2,2
6	2	4	6	5	2	3	5	13456,8060	0,2	9	1	8	9	8	2	7	8	15945,3760	-3,8
6	2	4	7	5	2	3	6	13456,8410	-2,1	9	1	8	10	8	2	7	9	15945,7020	-2,7
6	2	4	5	5	2	3	4	13456,8480	0,1	9	1	8	8	8	2	7	7	15945,7460	-5,5
5	3	2	5	5	2	3	5	13195,2857	3,9	8	3	6	8	8	2	7	8	14769,3615	4,3
5	3	2	6	5	2	3	6	13195,2857	2,2	8	3	6	9	8	2	7	9	14769,7949	3,6
5	3	2	4	5	2	3	4	13195,2857	1,9	8	3	6	7	8	2	7	7	14769,8501	4,0
6	2	5	5	5	2	4	4	12808,0510	3,5	9	3	6	9	8	3	5	8	19936,1577	-25,0
6	2	5	7	5	2	4	6	12808,0510	-1,0	9	3	6	10	8	3	5	9	19936,1989	-25,1
6	2	5	6	5	2	4	5	12808,1690	0,1	9	3	6	8	8	3	5	7	19936,1989	-31,3
6	1	5	6	5	2	4	5	7340,3800	-1,5	9	3	7	8	8	3	6	7	19521,4104	1,1
6	1	5	7	5	2	4	6	7340,7840	-3,3	9	3	7	10	8	3	6	9	19521,4104	-0,7
6	1	5	5	5	2	4	4	7340,8690	-2,0	9	3	7	9	8	3	6	8	19521,4656	0,2
5	3	3	5	5	2	4	5	13883,9069	3,0	8	4	5	8	8	3	6	8	19095,5739	-15,4
5	3	3	6	5	2	4	6	13884,3599	3,5	8	4	5	9	8	3	6	9	19095,7714	-12,8
5	3	3	4	5	2	4	4	13884,4505	2,0	8	4	5	7	8	3	6	7	19095,7926	-16,0
6	3	3	5	5	3	2	4	13054,9840	-4,6	9	4	5	8	8	4	4	7	19585,7963	69,6
6	3	3	7	5	3	2	6	13055,0080	-2,1	9	4	5	10	8	4	4	9	19585,7963	64,6
6	3	3	6	5	3	2	5	13055,1260	-2,0	9	4	5	9	8	4	4	8	19585,8538	65,2

ANNEXES

5	4	1	5	5	3	2	5	19099,8087	-6,7	9	4	6	8	8	4	5	7	19553,7858	0,8
5	4	1	6	5	3	2	6	19100,2100	-1,6	9	4	6	10	8	4	5	9	19553,7925	1,3
5	4	1	4	5	3	2	4	19100,2898	-2,5	9	4	6	9	8	4	5	8	19553,8617	1,0
6	3	4	5	5	3	3	4	12997,7200	0,4	10	1	10	11	9	0	9	10	19797,5180	0,0
6	3	4	7	5	3	3	6	12997,7450	-0,7	10	1	10	9	9	0	9	8	19797,5280	2,6
10	1	10	10	9	0	9	9	19797,6300	0,0										
9	1	8	9	9	0	9	9	12070,7563	-3,9										
9	1	8	10	9	0	9	10	12072,0032	-2,4										
9	1	8	8	9	0	9	8	12072,1423	-2,5										
9	2	7	9	9	1	8	9	8095,0032	0,2										
9	2	7	10	9	1	8	10	8095,5531	-1,4										
9	2	7	8	9	1	8	8	8095,6147	-1,4										
10	0	10	11	9	1	9	10	19398,6770	-4,9										
10	0	10	10	9	1	9	9	19398,6950	-0,1										
10	0	10	9	9	1	9	8	19398,7010	1,1										
9	2	8	9	9	1	9	9	14858,8473	-2,2										
9	2	8	10	9	1	9	10	14859,7532	1,4										
9	2	8	8	9	1	9	8	14859,8534	0,7										
9	3	6	8	9	2	7	8	11117,5286	-27,5										
9	3	6	10	9	2	7	10	11117,5446	-34,7										
9	3	6	9	9	2	7	9	11117,7496	-37,1										
10	1	9	10	9	2	8	9	18685,4580	-4,7										
10	1	9	11	9	2	8	10	18685,7120	-2,5										
10	1	9	9	9	2	8	8	18685,7450	-4,1										
9	3	7	9	9	2	8	9	15311,4373	5,9										
9	3	7	10	9	2	8	10	15311,8979	6,4										
9	3	7	8	9	2	8	8	15311,9475	4,6										
9	4	6	9	9	3	7	9	19127,9688	-15,8										
9	4	6	10	9	3	7	10	19128,1518	-12,4										
9	4	6	8	9	3	7	8	19128,1676	-16,7										
10	1	9	10	10	0	10	10	14145,6128	-4,4										
10	1	9	11	10	0	10	11	14146,7798	-4,7										
10	1	9	9	10	0	10	9	14146,8974	-4,4										
10	2	8	10	10	1	9	10	9158,7959	1,9										
10	2	8	11	10	1	9	11	9159,4710	-1,3										
10	2	8	9	10	1	9	9	9159,5404	-0,1										
10	2	9	10	10	1	10	10	16293,4778	-6,5										
10	2	9	11	10	1	10	11	16294,3569	-2,2										
10	2	9	9	10	1	10	9	16294,4447	-2,3										
10	3	8	10	10	2	9	10	16000,1273	9,6										
10	3	8	11	10	2	9	11	16000,6159	9,2										
10	3	8	9	10	2	9	9	16000,6647	8,9										
10	4	7	10	10	3	8	10	19212,0930	-11,0										
10	4	7	11	10	3	8	11	19212,2739	-11,6										
10	4	7	9	10	3	8	9	19212,2949	-8,9										

Isotopomère C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>15</sup>N

J'	K <sub>a</sub> '	K <sub>c</sub> '	J''	K <sub>a</sub> ''	K <sub>c</sub> ''	ν <sub>obs</sub> (MHz)	ν <sub>obs</sub> -ν <sub>calc</sub> (kHz)	J'	K <sub>a</sub> '	K <sub>c</sub> '	J''	K <sub>a</sub> ''	K <sub>c</sub> ''	ν <sub>obs</sub> (MHz)	ν <sub>obs</sub> -ν <sub>calc</sub> (kHz)
2	1	2	1	0	1	6550,0895	-0,3	6	2	5	6	1	6	11190,2347	-1,3
3	0	3	2	0	2	6285,6511	0,9	7	2	5	6	2	4	15612,6513	-0,1
3	1	3	2	0	2	8265,7170	0,6	6	3	3	6	2	4	12712,1363	2,8
3	1	2	2	1	1	6771,6652	0,5	7	2	6	6	2	5	14699,1321	0,0
3	1	3	2	1	2	5940,7967	1,7	6	3	4	6	2	5	13961,7589	4,2
2	2	1	2	1	2	8575,0411	4,0	7	3	4	6	3	3	15101,6944	-4,3
4	0	4	3	0	3	8288,0617	0,8	6	4	2	6	3	3	18886,2914	-5,4
4	1	4	3	0	3	9878,6817	0,9	7	3	5	6	3	4	14980,5573	-0,3
4	1	3	3	1	2	9001,7357	0,8	6	4	3	6	3	4	18967,8086	-6,8
4	2	3	3	1	2	15817,1457	1,0	7	4	3	6	4	2	14970,3486	-10,5
4	1	4	3	1	3	7898,6153	0,7	7	4	4	6	4	3	14965,5985	-4,2
4	0	4	3	1	3	6307,9956	0,9	8	0	8	7	0	7	15764,8176	-0,2
3	2	2	3	1	3	9003,7333	0,5	8	1	8	7	0	7	16154,8688	-0,4
4	2	2	3	2	1	8680,7208	0,8	7	1	6	7	0	7	8151,7454	-1,1
3	3	0	3	2	1	13507,2337	-1,8	8	1	7	7	1	6	17548,1452	-0,2
4	2	3	3	2	2	8476,1664	1,0	7	2	5	7	1	6	6905,1755	0,6
3	3	1	3	2	2	13611,2301	-0,3	8	1	8	7	1	7	15562,7790	-0,1
4	3	1	3	3	0	8538,1523	3,8	8	0	8	7	1	7	15172,7277	0,0
4	3	2	3	3	1	8532,0956	2,2	7	2	6	7	1	7	12218,3735	-0,2
5	0	5	4	0	4	10225,3021	1,0	8	2	6	7	2	5	17938,9313	0,9
5	1	5	4	0	4	11430,6157	0,4	7	3	4	7	2	5	12201,1784	-2,4
5	1	4	4	1	3	11205,4386	0,1	8	2	7	7	2	6	16731,4336	-0,2
4	2	2	4	1	3	7124,9730	0,7	7	3	5	7	2	6	14243,1840	3,7
5	2	4	4	1	3	17384,2084	0,3	8	3	5	7	3	4	17361,4250	-10,1
5	1	5	4	1	4	9839,9955	0,1	7	4	3	7	3	4	18754,9460	-11,2
5	0	5	4	1	4	8634,6820	0,8	8	3	6	7	3	5	17128,7870	0,6
4	2	3	4	1	4	9581,2821	-1,6	7	4	4	7	3	5	18952,8501	-10,4
5	2	3	4	2	2	10958,9892	0,3	8	4	4	7	4	3	17141,5590	6,3
4	3	1	4	2	2	13364,6699	5,9	8	4	5	7	4	4	17128,6169	-4,0
5	2	4	4	2	3	10568,7989	0,6	9	0	9	8	0	8	17582,4677	0,9
4	3	2	4	2	3	13667,1625	4,2	9	1	9	8	0	8	17831,7771	-0,4
5	3	2	4	3	1	10699,5052	-0,2	8	1	7	8	0	8	9935,0736	-0,5
4	4	0	4	3	1	18995,0804	-1,1	9	1	8	8	1	7	19535,1632	0,8
5	3	3	4	3	2	10678,4831	-0,1	8	2	6	8	1	7	7295,9610	1,1
4	4	1	4	3	2	19002,1184	9,0	9	1	9	8	1	8	17441,7273	1,2
6	0	6	5	0	5	12104,3425	0,4	9	0	9	8	1	8	17192,4155	0,0
6	1	6	5	0	5	12969,2725	0,0	8	2	7	8	1	8	13387,0287	0,3
5	1	4	5	0	5	5336,6306	-0,6	8	3	5	8	2	6	11623,6710	-14,6
6	1	5	5	1	4	13372,4735	-0,1	9	2	8	8	2	7	18739,3257	-3,8
5	2	3	5	1	4	6878,5218	-0,9	8	3	6	8	2	7	14640,5381	5,2
6	2	5	5	1	4	18822,8787	1,5	8	4	4	8	3	5	18535,0812	6,4
6	1	6	5	1	5	11763,9584	0,2	9	3	6	8	3	5	19669,8384	-25,3
6	0	6	5	1	5	10899,0288	1,0	9	3	7	8	3	6	19268,7050	2,5
5	2	4	5	1	5	10310,0863	-0,3	8	4	5	8	3	6	18952,6770	-17,9
6	2	4	5	2	3	13277,2942	1,4	9	4	5	8	4	4	19329,5680	30,1
5	3	2	5	2	3	13105,1835	3,1	9	4	6	8	4	5	19299,0221	1,5
6	2	5	5	2	4	12644,1086	0,9	10	1	10	9	0	9	19559,8222	1,1
5	3	3	5	2	4	13776,8486	5,4	9	1	8	9	0	9	11887,7685	-1,2
6	3	3	5	3	2	12884,2433	-2,6	9	2	7	9	1	8	7995,5090	3,0
5	4	1	5	3	2	18958,6815	1,2	10	0	10	9	1	9	19154,8698	1,2
6	3	4	5	3	3	12829,0197	0,5	9	2	8	9	1	9	14684,6284	-3,5
5	4	2	5	3	3	18986,4084	-1,3	9	3	6	9	2	7	11058,7970	-43,6
6	4	3	5	4	2	12810,4201	-4,9	9	3	7	9	2	8	15169,9150	9,1
7	0	7	6	0	6	13943,8346	-0,1	9	4	5	9	3	6	18194,8100	60,9
7	1	7	6	0	6	14535,9293	4,5	9	4	6	9	3	7	18982,9952	-17,8
6	1	5	6	0	6	6604,7616	-1,1	10	1	9	10	0	10	13934,0660	-1,9
7	1	6	6	1	5	15490,8186	0,2	10	2	8	10	1	9	9029,8570	8,9
6	2	4	6	1	5	6783,3433	1,3	10	2	9	10	1	10	16096,2185	-4,9
7	1	7	6	1	6	13670,9950	0,7	10	3	8	10	2	9	15842,9662	15,6
7	0	7	6	1	6	13078,9045	0,2	10	4	6	10	3	7	17709,4050	7,9
								10	4	7	10	3	8	19063,2180	-14,9



## Annexe 8

### **The Chiral Molecule CHClFI: First Determination of Its Molecular Parameters by Fourier Transform Microwave and Millimeter-Wave Spectroscopies Supplemented by ab Initio Calculations**

A. Cuisset, J. R. Aviles Moreno, T. R. Huet, D. Petitprez,  
J. Demaison, and J. Crassous†

*J. Phys. Chem. A*, **109**, 5708-5716 (2005)



## The Chiral Molecule CHClFI: First Determination of Its Molecular Parameters by Fourier Transform Microwave and Millimeter-Wave Spectroscopies Supplemented by *ab Initio* Calculations

A. Cuisset,<sup>\*,†</sup> J. R. Aviles Moreno,<sup>†</sup> T. R. Huet,<sup>†</sup> D. Petitprez,<sup>†</sup> J. Demaison,<sup>†</sup> and J. Crassous<sup>‡</sup>

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR 8523 CNRS-Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, and Laboratoire de Chimie, Unité mixte CNRS-ENS Lyon 5182, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Received: December 10, 2004; In Final Form: May 4, 2005

The rotational spectrum of chlorofluoroiodomethane (CHClFI) has been investigated. Because its rotational spectrum is extremely crowded, extensive *ab initio* calculations were first performed in order to predict the molecular parameters. The low *J* transitions were measured using a pulsed-molecular-beam Fourier transform spectrometer, and the millimeter-wave spectrum was measured to determine accurate centrifugal distortion constants. Because of the high resolution of the experimental techniques, the analysis yielded accurate rotational constants, centrifugal distortion corrections, and the complete quadrupole coupling tensors for the iodine and chlorine nuclei, as well as the contribution of iodine to the spin–rotation interaction. These molecular parameters were determined for the two isotopologs CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI. They reproduce the observed transitions within the experimental accuracy. Moreover, the *ab initio* calculations have provided a precise equilibrium molecular structure. Furthermore, the *ab initio* molecular parameters are found in good agreement with the corresponding experimental values.

### Introduction

Chiral compounds are currently being investigated in order to observe a parity violation effect in a molecule. The most recent theoretical calculations and experiments aim at demonstrating any spectroscopically measurable energy differences between the *S* and *R* enantiomeric states of chiral molecules. Using a fully relativistic formalism, the group of Schwerdtfeger recently pointed out the importance of the vibrational anharmonicity contributions.<sup>1</sup> Subsequently, a small number of chiral molecules were theoretically investigated in order to predict the magnitude of the parity violation effects. Four CFXYZ compounds (X, Y, Z = H, Cl, Br, I) were considered, and the differences in frequency were found to be the highest for the C–F stretching fundamental transitions (1.7 mHz for CHBrClF, 11.6 mHz for CBrClFI, 23.7 mHz for CHClFI, and 50.8 mHz for CHBrFI).<sup>2</sup> The choice to study this type of molecules was motivated by the pioneering work of Bauder and co-workers<sup>3</sup>, who fully characterized the pure rotation and the C–F infrared spectra of CHBrClF. Unfortunately, the saturation spectroscopy experiment subsequently performed on CHBrClF in the group of Chardonnet and co-workers was not capable of reaching millihertz accuracy, and the test was unsuccessful.<sup>4,5</sup> Quack and Stohner recently investigated the isotopolog CDBrClF.<sup>6</sup> They developed a multidimensional approach, combining the CD and CF chromophore subspaces, and analyzed in detail the accuracy of relativistic calculations. However, because of the limited resolution of experimental setups, the parity violation effects

must be explored on molecules containing heavier atoms, like chlorofluoroiodomethane CHClFI;<sup>7</sup> therefore, such a methyl halide is a good candidate and must be spectroscopically characterized.

We report in this paper the successful synthesis of CHClFI (Figure 1) and the first spectroscopic characterization of this stable molecule. It has small rotational constants and no symmetry. Furthermore, two of its atoms (Cl and I) induce a complex hyperfine structure of the rotational lines. Two isotopologs (due to <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl) are present in the sample. Finally, the first excited vibrational states are rather low. For all these reasons, the rotational spectrum is extremely crowded. To be able to analyze it, extensive *ab initio* calculations were performed to predict the molecular parameters (rotational constants, dipole moment, quadrupole coupling constants, and centrifugal distortion constants). Then, low *J* transitions were recorded using a pulsed-molecular-beam Fourier transform microwave (FTMW) spectrometer in the gigahertz range. The supersonic beam cools the gas to a few Kelvin, which considerably reduces the number of observable transitions. Finally, the millimeter-wave (MMW) spectrum was measured to determine accurate centrifugal distortion constants. All the determined molecular parameters (especially the hyperfine constants) are essential for the assignment of the ultrahigh-resolution infrared spectrum. Finally, a detailed discussion on the nature of quadrupolar coupling is presented.

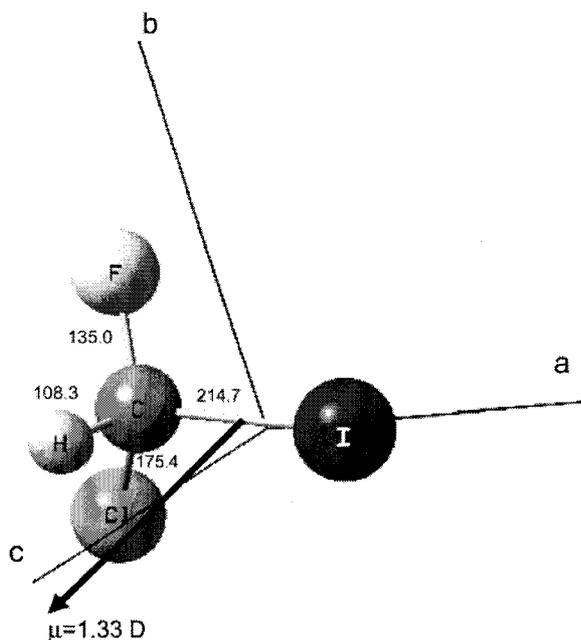
### Experimental Section

**Samples.** The synthesis of racemic chlorofluoroiodomethane (±)-CHClFI **1**, described in Figure 2, was performed in Lyon. Racemic chlorofluoroiodoacetic acid ((±)-FCIIC–CO<sub>2</sub>H) **2** was first synthesized in four steps from chlorotrifluoroethylene, as described recently.<sup>8</sup> Then, its strychninium salt was decarboxy-

\* To whom correspondence should be addressed. Present address: Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère CNRS UMR 8101, Université du Littoral Côte d'Opale, 189 A Ave. Maurice Schumann 59140 Dunkerque, France. E-mail: arnaud.cuisset@univ-littoral.fr.

<sup>†</sup> Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) UMR 8523 CNRS-Université de Lille 1.

<sup>‡</sup> Laboratoire de Chimie, Unité mixte CNRS-ENS Lyon 5182.



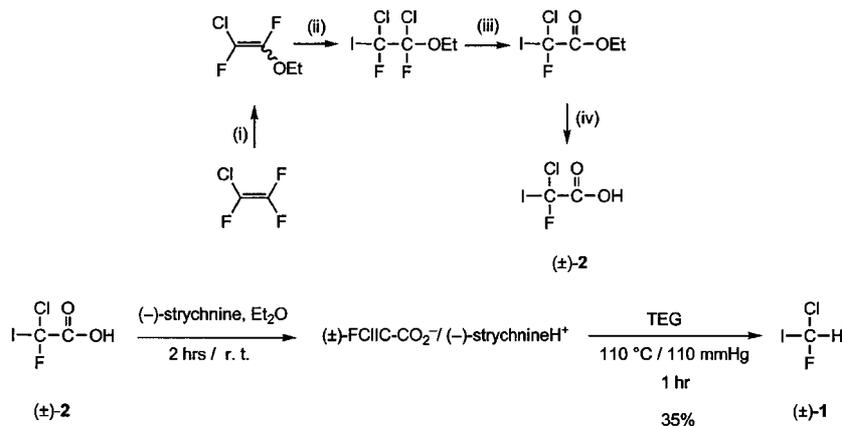
**Figure 1.** Ab initio calculated structure, principal axes *a*, *b*, and *c* and electric dipole moment  $\bar{\mu}$  of CHClFI (MP2/SDB-VTZ, see Table 3). The bond lengths are in picometers and the dipole moment in debye. The origin of the dipole moment vector was placed at the center of the positive nuclear charges.

lated into ( $\pm$ )-CHClFI, as follows: 19.9 g (3.47 mmol) of the strychninium salt of **2** (( $\pm$ )-FCIIC-CO<sub>2</sub>H, (-)-strychnine) was heated at 110 °C, and 110 mm Hg in triethylene glycol (70 mL) for 1 h. ( $\pm$ )-CHClFI was collected as a colorless liquid in a cold trap at -78 °C (2.382 g, 35%). The NMR parameters used for the synthesis are identical to those in literature:<sup>9</sup> <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  7.62 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 50.2 Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50.4 MHz)  $\delta$  55.04 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 308.4 Hz); <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188.2 MHz, CFCl<sub>3</sub> as internal reference)  $\delta$  -86.99 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 50.2 Hz); and <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188.2 MHz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H as internal reference)  $\delta$  -11.03 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>HF</sub> = 50.3 Hz).

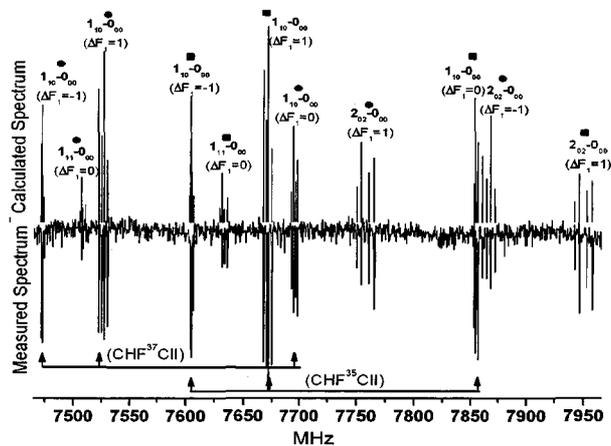
**Fourier Transform Microwave Spectrometer.** Rotational spectra in the 6–20 GHz spectral range were recorded using the Lille FTMW spectrometer.<sup>10</sup> A gas mixture of 3 mbar of CHClFI completed with neon as the carrier gas to a total pressure of 1 bar was prepared. Gas pulses were then expanded into the vacuum tank through a pulsed nozzle to create a supersonic beam. As the nozzle is inserted in the center of the

fixed mirror of the Fabry–Perot cavity, the supersonic expansion is parallel to the optical axis of the cavity. Each transition is divided into two Doppler components. A complex rotational spectrum was expected because of the large hyperfine structure caused especially by the iodine atom and the presence of two isotopologs, CH<sup>37</sup>ClFI and CH<sup>35</sup>ClFI for which the natural abundance is in the ratio 1:3. Large spectral region surveys were conducted from 7 to 16 GHz, using the fast (low-resolution) scan mode facilities of the spectrometer. In this operating mode, around 10 free induction decays were averaged and Fourier transformed at a repetition rate of 1.5 Hz. Two data points are then collected from the frequency domain signal, namely, the maximum intensity of the spectrum and the corresponding frequency. This operation is then automatically repeated every 0.4 MHz, which corresponds to the bandwidth of the Fabry–Perot cavity, to cover step by step the whole desired frequency region. An example of such a collection of data is given in Figure 3 (scan around 7 GHz). Each molecular transition is then recorded with a higher frequency resolution. The central frequencies of the lines are determined by averaging the frequencies of the two Doppler components after transformation of 4096 data points time domain signal, leading to a digital resolution of 2.4 kHz in the spectrum. The accuracy of frequency measurements is estimated to be better than 3 kHz. The line width for a typical, well-resolved line is 10 kHz. Such a high-resolution spectrum is shown in Figure 4 (part of the  $4_{13} \leftarrow 3_{03}$  transition around 17 GHz). The three  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ , and  $\mu_c$  types of transitions have been observed. At the same microwave pulse length, the optimal microwave powers to polarize the molecules were found to be around 20 mW for  $\mu_a$  and  $\mu_b$  types of transitions and 4 mW for  $\mu_c$ -type transitions, respectively (which indicates that  $\mu_c > \mu_b \approx \mu_a$ ). All the FTMW data were weighted according to the frequency measurement accuracy.

**Millimeter Spectra.** To determine accurately the molecular parameters, rotational spectra were measured in the millimeter-wave range. Several high *J* lines of CHClFI have been observed at room temperature in the 270–350 GHz range and recorded at a pressure of about 0.13 mbar. All spectra were measured with the Lille computer-controlled MMW spectrometer using a phase-stabilized backward-wave-oscillator source and a He-cooled InSb bolometer (Queens Mary College) detector. The accuracy of the measurements is about 50 kHz. However, several lines are broadened by the quadrupole hyperfine structure or the *K* degeneracy and can only be resolved when the frequency difference reaches 400 kHz. All these blended lines were individually weighted (between 2 and 4 times the measurement accuracy) accordingly to the obsd–calcd values. This procedure



**Figure 2.** Synthesis of racemic CHClFI. (i) EtONa, Et<sub>2</sub>O; (ii) ICl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (iii) concd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (iv) aq NaOH then H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure 3.** Wide frequency scan between 7465 and 7965 MHz showing the  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ ,  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ , and  $2_{02} \leftarrow 0_{00}$  transitions for both  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  (squares) and  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$  (circles) isotopologs. Experimental conditions: 10 gas pulses per experiment; microwave pulses length, 2  $\mu\text{s}$ ; microwave power, 50 mW; gas pulse lengths, 700  $\mu\text{s}$ . The arrows point to the iodine hyperfine structure of the  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  transitions for  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  and  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$ .

was carefully applied in order to not bias the fit and for reaching frequencies as meaningful as possible.

#### Assignments and Analysis

**Effective Hamiltonian.**  $\text{CHClFI}$  is a near-prolate asymmetric top ( $\kappa = -0.90$ ). The spectrum observed in the singlet ground electronic state was analyzed with a Hamiltonian model containing the molecular rotation and the associated centrifugal corrections terms, the nuclear quadrupole interaction effect for the iodine and chlorine nuclei, and the nuclear spin-rotation interaction associated with the iodine atom

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_Q^{(I)} + \hat{H}_Q^{(Cl)} + \hat{H}_{CD} + \hat{H}_{NSR} \quad (1)$$

In eq 1, the five terms are ordered according to the magnitude of their energetic contribution. The rigid asymmetric rotor

Hamiltonian  $H_R$  is written as<sup>11</sup>

$$\hat{H}_R = \left[ A - \frac{1}{2}(B + C) \right] \hat{J}_z^2 + (B + C) \hat{J}^2 + \frac{1}{2}(B - C)(\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \quad (2)$$

with  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ . The  $F$  prolate representation was used, and  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are the principal rotational constants.  $H_{CD}$  denotes the centrifugal distortion terms of the Watson's A-reduced expression given by

$$\hat{H}_{CD} = -\Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \delta_K [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2]_+ - 2\delta_J \hat{J}^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + \Phi_K \hat{J}_z^6 \quad (3)$$

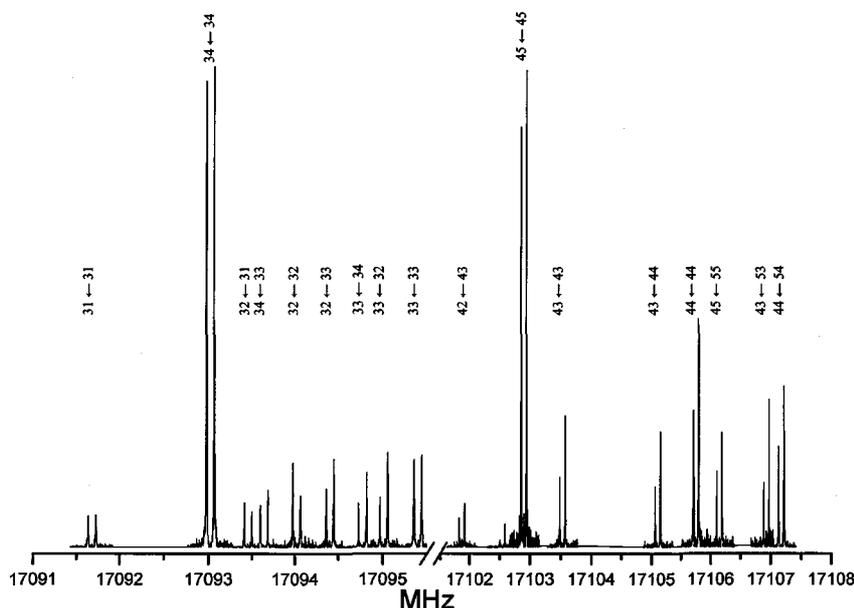
The S-reduction was also tried but did not give better results. The two nuclear quadrupole interaction  $H_Q$  terms are written as<sup>12</sup>

$$\hat{H}_Q^{(N)} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=x,y,z} \hat{Q}_{ij}^{(N)} \hat{V}_{ij}^{(N)} \quad N = \text{I or Cl} \quad (4)$$

Equation 4 describes the interaction between the nuclear quadrupole electric moment  $Q^{(N)}$  and the molecular electric field gradient  $V^{(N)}$  for the nucleus  $N$ . The spectroscopic parameters are the elements of the quadrupole coupling tensor given by

$$\chi_{\alpha\beta}^{(N)} = eQ^{(N)} \frac{\partial^2 V^{(N)}}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (5)$$

$\alpha$  and  $\beta$  refer to the coordinates  $a$ ,  $b$ , and  $c$  of the principal inertial axes and  $e$  denotes the elementary charge. Only five parameters can be determined, that is, two diagonal elements and three off-diagonal elements, associated with the real symmetric traceless quadrupole coupling tensor. In the case of  $\text{CHClFI}$ , the five parameters must be determined to account for the observed structure. Finally, the observed hyperfine structure revealed a contribution from the nuclear spin-rotation inter-



**Figure 4.** Part of the well-resolved  $\Delta F_1 = 3 \leftarrow 3$  and  $4 \leftarrow 4$  components of the  $J_{KaKc} = 4_{13} \leftarrow 3_{03}$  transition. The figure is obtained by concatenation of several high-resolution spectra obtained after Fourier transformation of 100 coadded free induction decays.

action. The Hamiltonian term  $H_{\text{NSR}}$  is written as in refs 12–13

$$\hat{H}_{\text{NSR}} = \sum_i \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{J} \quad (6)$$

where  $\mathbf{C}_i$  is a second rank Cartesian tensor describing the spin–rotation coupling of the  $i$ th nuclei. Equation 6 can be written using the methods of irreducible tensors as

$$\hat{H}_{\text{NSR}} = \sum_i \sum_{k=0}^2 N_k [\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{J}^{(1)}]^{(1)} \times \mathbf{I}^{(1)} \quad (7)$$

where  $N_k$  are normalization factors and  $[\mathbf{C}_i^{(k)} \times \mathbf{J}^{(1)}]^{(1)}$  are the irreducible products. The matrix elements can be evaluated using tensor algebra, giving rise to the spin–rotation constants (see ref 12 for details).

**Determination of Molecular Parameters.** Prior to the analysis, preliminary spectroscopic parameters were evaluated using the same basic procedure as in ref 3. First the rotational constants were calculated using the ab initio structural parameters (see Table 3). Then, the four bonds of the molecule, particularly C–I and C–Cl, were oriented using a rotation matrix with respect to the principal axes  $a$ ,  $b$ , and  $c$ . To estimate the iodine and chlorine nuclear coupling constants, the assumption was made that in CHClFI the principal axes of  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(2)}$  coincide with the C–I and C–Cl bonds, respectively. Then, the experimental diagonal quadrupole coupling tensors,  $\chi^{(1)}$  from  $\text{CH}_3\text{I}^{14}$  and  $\chi^{(2)}$  from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,<sup>15</sup> oriented along the C–I and C–Cl bonds, respectively, were rotated to the principal inertial axis system of CHClFI. As an example, the five independent elements of  $\chi^{(1)}$  for  $\text{CHF}^{35}\text{Cl}$  calculated by the rotation of the corresponding coupling tensor of  $\text{CH}_3\text{I}$  were  $\chi_{aa} = -1625.1$  MHz,  $\chi_{bb} = 801.7$  MHz,  $\chi_{ab} = 654.6$  MHz,  $\chi_{ac} = 610.0$  MHz, and  $\chi_{bc} = -154.0$  MHz. These extrapolated tensors were used in the preliminary analysis.

The observed microwave spectrum was predicted and analyzed using the Pickett's program.<sup>16</sup> In CHClFI, the quadrupole interaction effect from the iodine nucleus ( $Q^{(1)} = -0.710(10)$  Barn<sup>17</sup>) is larger than that for the chlorine nucleus ( $Q^{(35\text{Cl})} = -0.081\ 65(80)$  Barn,  $Q^{(37\text{Cl})} = -0.064\ 35(64)$  Barn<sup>18</sup>) by almost 1 order of magnitude. Consequently, we used the so-called sequential scheme for the addition of the angular momenta

$$\hat{J} + \hat{I}_1 = \hat{F}_1 \quad \hat{F}_1 + \hat{I}_{\text{Cl}} = \hat{F} \quad (8)$$

The angular momentum operators  $\hat{I}_1$  and  $\hat{I}_{\text{Cl}}$  are associated with the nuclear spins of the iodine ( $I_1 = 5/2$ ) and chlorine ( $I_{\text{Cl}} = 3/2$ ) atoms, respectively. At low  $J$  values, both  $\mu_b$ - and  $\mu_c$ -type transitions were expected to occur in the same spectral region. Figure 3 illustrates the observed structure for the  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  and  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  transitions, labeled with the  $J_{K_a K_c}$  quantum numbers. For these transitions, the hyperfine splittings only concern the higher levels. The spectrum exhibits widely spaced triplet patterns due to the iodine hyperfine structure and associated with  $\Delta F_1 = 0, \pm 1$ . The sign of the diagonal elements  $\chi_{bb}^{(1)}$  and  $\chi_{cc}^{(1)}$  was readily determined. The detailed structure within each group of lines is associated with the  $\Delta F = 0, \pm 1$  selection rules and is principally due to the chlorine hyperfine structure. Very similar patterns are observed for  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  and  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$ , which clearly facilitated the assignment. The detailed hyperfine structure of the  $\Delta F_1 = 1$  components is also displayed in Figure 3. Moreover, a strong  $2_{02} \leftarrow 0_{00}$  transition was observed. These  $\Delta J = 2$  transitions may appear because the off-diagonal quadrupolar coupling elements of the iodine nucleus are large.<sup>11,19</sup> In our case, it is the coupling between the nearly

degenerate levels  $2_{02}$  and  $1_{10}$  ( $\Delta E \approx 300$  MHz) which is responsible for the borrowed intensity. All the  $b$ - and  $c$ -type  $R(J)$  lines ( $J = 0, 1$ ) were used to adjust the rotation constants and all the elements of  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(35\text{Cl})}$  or  $\chi^{(37\text{Cl})}$ . The spectroscopic parameters were next refined by including weaker lines of higher  $J$  and  $K_a$  values. Although the hyperfine splitting patterns of these transitions were rather complex, particularly for the chlorine hyperfine components included inside every iodine hyperfine component, the assignment of the lines observed in the frequency region 11–17 GHz was straightforward. This is nicely illustrated in Figure 4 in the region of the rotational transition  $4_{13} \leftarrow 3_{03}$  of  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$ . Details of the  $\Delta F_1 = 3 \leftarrow 3$  transitions clearly show that all the chlorine hyperfine components were resolved and assigned. This is due to the very high resolution and sensitivity of the FTMW spectrometer.

Initially, 2 sets of 328 transitions for  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  and 140 transitions for  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$  were assigned for  $J < 5$ ,  $K_a < 3$ . As the quartic distortion parameters could not be accurately fitted, millimeter-wave data were recorded for the  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  isotopolog. 281 transitions have been assigned with  $1 < K_a < 31$ ,  $23 < J < 75$ . The complete set of  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  transitions was fitted, and the spectroscopic parameters were obtained by a least-squares procedure.<sup>16</sup> The parameters are listed in Table 1 and reproduce the observed transitions with a standard deviation of 44 kHz. The unblended lines in the 6–20 GHz region are reproduced with a standard deviation of 2.3 kHz, within the experimental accuracy. The values of the distortion parameters for  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$  were fixed to the corresponding  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  values. The molecular parameters presented in Table 1 reproduced the 140 fitted lines with a standard deviation of 2.1 kHz. It was found necessary to include in the fit the spin–rotation contribution from the iodine nucleus. However, the observed effects are within the experimental accuracy, and only the diagonal elements and the  $C_{ab}$  off-diagonal element of the iodine coupling tensor were fitted. Because of the correlation between constants, the other off-diagonal elements could not be experimentally determined. Consequently, the smaller spin-rotation effects (i.e., those associated with the hydrogen, fluorine, and chlorine atoms) were neglected. All the observed and calculated frequencies for the two chlorine isotopologs  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  and  $\text{CH}^{37}\text{ClFI}$  are given in the Supporting Information.

## Ab Initio Calculations

The objective of the ab initio calculations is twofold: First, they are used to predict molecular parameters as accurately as possible in order to facilitate the assignment of the spectrum; second, a structure as close as possible to the equilibrium structure is calculated. Accurate structures for molecules containing either bromine or chlorine are indeed scarce;<sup>20</sup> it would be extremely worthwhile to compare the structure of CHClFI to the structures of the methyl halides. The calculation of the equilibrium structure will be reported first.

All calculations were performed with *GAUSSIAN 03*<sup>21</sup> and *MOLPRO 2000*.<sup>22,23</sup> The structure of CHClFI was calculated using the coupled-cluster theory with single and double excitations<sup>24</sup> augmented by a perturbational estimate of the effects of connected triple excitations (CCSD(T)).<sup>25</sup> In most cases, the CCSD(T) method is believed to yield a structure close to the equilibrium structure, provided the associated basis set is adequate and especially large enough.<sup>26</sup> This is not true for lower-level methods such as second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2).<sup>27</sup> To check the convergence, basis sets of different sizes will be used. For the first-row atoms (H, C, and F), the Dunning's correlation-consistent polarized valence

**TABLE 1: Experimental and ab Initio Values of Rotational Constants, Centrifugal Distortion Constants, Quadrupole Coupling Constants (iodine and chlorine nuclei), and Spin-Rotation Constants (iodine nucleus) of CH<sup>35</sup>CIFI and CH<sup>37</sup>CIFI<sup>a</sup>**

constant/MHz	CH <sup>35</sup> CIFI			CH <sup>37</sup> CIFI		
	experimental	ab initio	(exptl - calcd/exptl)/%	experimental	ab initio	(exptl - calcd/exptl)/%
<i>A</i>	6278.651148(129)	6290.82 <sup>b</sup>	-0.19	6192.865335(197)	6204.68 <sup>s</sup>	-0.19
<i>B</i>	1474.152806(76)	1471.31 <sup>b</sup>	0.19	1432.702503(173)	1429.90 <sup>s</sup>	0.20
<i>C</i>	1224.416397(104)	1222.95 <sup>b</sup>	0.12	1192.568955(193)	1191.10 <sup>s</sup>	0.12
$\Delta_J 10^{+4}$	2.22294(52)	2.15 <sup>c</sup>	3.25	2.22294 <sup>h</sup>		
$\Delta_{JK} 10^{+5}$	-1.622(42)	-5.68 <sup>c</sup>	-250.51 <sup>f</sup>	-1.622 <sup>h</sup>		
$\Delta_K 10^{+3}$	7.25410(103)	7.48 <sup>c</sup>	-3.13	7.25410 <sup>h</sup>		
$\delta_J 10^{+5}$	4.66127(133)	4.39 <sup>c</sup>	5.71	4.66127 <sup>h</sup>		
$\delta_K 10^{+4}$	9.3128(78)	8.86 <sup>c</sup>	4.85	9.3128 <sup>h</sup>		
$\Phi_K 10^{+8}$	1.847(116)			1.847 <sup>h</sup>		
Iodine Nucleus						
$\chi_{aa}$	-1704.58015(252)	-1898.04 <sup>d</sup>	-11.35	-1685.7418(42)		
$\chi_{bb}$	838.57959	926.00 <sup>d</sup>	-10.42	820.3798		
$\chi_{cc}$	866.00056(244)	972.04 <sup>d</sup>	-12.25	865.3620(47)		
$\chi_{ab}$	699.7668(61)	792.63 <sup>d</sup>	-13.27	731.8297(68)		
$\chi_{ac}$	622.6878(160)	651.99 <sup>d</sup>	-4.71	622.004(132)		
$\chi_{bc}$	-140.4346(265)	-154.10 <sup>d</sup>	-9.73	-148.7207(247)		
$C_{aa} 10^{+3}$	4.786(162)	3.6 <sup>d</sup>	24.78	4.895(220)		
$C_{bb} 10^{+3}$	5.647(152)	5.3 <sup>d</sup>	6.14	5.95(37)		
$C_{cc} 10^{+3}$	5.753(164)	5.5 <sup>d</sup>	4.40	5.575(253)		
$C_{ab} 10^{+3}$	-2.17(34)			-2.18(46)		
Chlorine Nucleus						
$\chi_{aa}$	-13.3970(34)	-13.93 <sup>e</sup>	-4.05	-11.5924(59)		
$\chi_{bb}$	-15.4498	-14.84 <sup>e</sup>	3.92	-11.2132		
$\chi_{cc}$	28.8468(38)	28.78 <sup>e</sup>	0.22	22.8056(67)		
$\chi_{ab}$	-51.3943(117)	-50.30 <sup>e</sup>	2.13	-40.5472(139)		
$\chi_{ac}$	-22.7366(201)	-21.44 <sup>e</sup>	5.70	-18.0474(234)		
$\chi_{bc}$	-21.107(40)	-19.97 <sup>e</sup>	5.38	-16.343(46)		

<sup>a</sup> Numbers in parentheses represent one standard deviation in units of the least significant digit. Relative uncertainties (exptl - calcd)/exptl are listed along the molecular parameters. <sup>b</sup> MP2/SDB-VTZ. <sup>c</sup> B3LYP/a'-VTZ-pp. <sup>d</sup> HF/6-311G\*\*. <sup>e</sup> B3LYP/SDB-VTZ. <sup>f</sup> For explanation of discrepancy, see text. <sup>g</sup> Values derived from the ab initio structural parameters of CH<sup>35</sup>CIFI. <sup>h</sup> Experimental values fixed from the corresponding values of CH<sup>35</sup>CIFI.

**TABLE 2: Definition of the Basis Set Functions Used in ab Initio Calculations of CHCIFI**

	triple- $\zeta$ quality			quadruple- $\zeta$ quality		
	a'-VTZ-pp	eef	SDB-VTZ	ref	SDB-VQZ	ref
H	cc-pVTZ	27	cc-pVTZ	27	cc-pVQZ	27
C	cc-pVTZ	27	cc-pVTZ	27	cc-pVQZ	27
F	aug-cc-pVTZ	39	cc-pVTZ	27	cc-pVQZ	27
Cl	cc-pV(T+d)Z	28	cc-pV(T+d)Z	28	cc-pV(Q+d)Z	28
I	cc-pVTZ-pp	40	SDB-cc-pVTZ	31	SDB-cc-pVQZ	30

triple- $\zeta$  basis sets<sup>28</sup> were used. For chlorine, which is a second-row atom, these standard basis sets give rise to nonnegligible errors. For this reason, the newly devised cc-pV(T+d)Z<sup>29</sup> was used. Finally, for iodine, the correlation-consistent polarized valence basis set with the Stuttgart-Dresden-Bonn (SDB) relativistic effective core potential,<sup>30</sup> SDB-cc-pVTZ<sup>31,32</sup> was used. This compound basis set is denoted SDB-VTZ hereafter (see Table 2 for the detail of the basis sets used). All calculations have been carried out correlating only valence electrons (frozen core approximation). Nondynamical electron correlation is not overly important, as concluded from the coupled-cluster  $T_1$  diagnostic,<sup>26</sup> which is only 0.011. Therefore, CHCIFI is expected to be well-described by single-reference coupled-cluster wave functions.

As convergence is obviously not achieved at the triple- $\zeta$  level, the larger SDB-VQZ (see Table 2) was also used but only at the correlated level of MP2 theory. There is indeed a large body of published evidence which indicates that the basis set effects are similar to the superior CCSD(T) level, and this significantly reduces the computational costs. The derived CCSD(T)/SDB-VQZ bond lengths are still different from the corresponding equilibrium values, mainly because the core correlation has been neglected. However, this remaining error is known to be almost constant for a given bond and can, thus, be estimated by

comparing the CCSD(T)/SDB-VQZ and equilibrium bond lengths of the corresponding CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, I) molecules<sup>20</sup> whose structure is accurately known. The results are presented in Table 3 where they are compared with the structural parameters of Schwerdtfeger et al.<sup>2</sup> The best estimate of the equilibrium structure is given in Table 3 under heading  $r_e$ .

It has to be noted that the MP2/SDB-VTZ structure is close to the estimated equilibrium structure. This is not fortuitous. The errors arising from the truncation of the one-electron space (basis set) and from the approximate treatment in the  $N$ -electron space (method) are often of opposite directions, giving considerable scope for cancellation of errors. It is indeed well-established that, when the CCSD(T) calculations are not affordable, the MP2/VTZ level of theory represents a balanced level of description;<sup>33,34</sup> therefore, the MP2/VTZ method is generally the best method (as far as a structure is concerned) when the more expensive CCSD(T)/VQZ method cannot be used. This conclusion will be supported by the comparison of the experimental and ab initio rotational constants reported below.

Our second objective was the prediction of the principal rotation constants, the centrifugal distortion corrections, and the hyperfine constants (quadrupole coupling and spin-rotation). Also, to have an idea of the relative intensity of the  $\mu_a$ -,  $\mu_b$ -, and  $\mu_c$ -type spectra, the dipole moment components were calculated at different levels of theory. The values of the predicted molecular parameters are presented in Table 1, along with the corresponding experimental values. At first, the equilibrium rotational constants calculated at the MP2/VTZ level of the theory were used to predict the rotational structure of the ground state. It is indeed usually observed that, for rigid molecules ( $r_0$  differing from  $r_e$  by 1%), the MP2/VTZ results are close to the experimental ground-state constant values. This was also subsequently verified for CHCIFI.

TABLE 3: Structural Parameters of CH<sup>35</sup>ClFI and Corresponding Rotational Constants Obtained by *ab Initio* Calculations

parameters	methods and basis set <sup>a</sup>							offset <sup>d</sup>	$r_e^e$
	CCSD(T) <sup>b</sup>	B3LYP	MP2		CCSD(T)				
	cc-pVDZ	a'-VTZ-pp	SDB-VTZ	SDB-VQZ	SDB-VTZ	SDB-VQZ <sup>c</sup>			
$r_{C-I}/\text{pm}$	218.9	217.59	214.69	213.99	216.57	215.87	1.0	214.87	
$r_{C-H}/\text{pm}$	110.1	108.37	108.32	108.30	108.09	108.06	0.2	107.91	
$r_{C-F}/\text{pm}$	135.9	135.21	134.96	134.94	134.81	134.79	0.3	134.53	
$r_{C-Cl}/\text{pm}$	177.9	176.81	175.40	174.98	176.82	176.40	0.6	175.80	
$\angle\text{HCl}/\text{deg}$	107.1	106.71	107.09	107.26	107.11	107.28		107.28	
$\angle\text{ICF}/\text{deg}$	109.3	109.18	109.45	109.48	109.48	109.52		109.52	
$\angle\text{ICCl}/\text{deg}$	113.3	112.82	112.23	112.06	112.27	112.10		112.10	
$\angle\text{HCF}/\text{deg}$	109.6	109.60	109.65	109.57	109.82	109.74		109.74	
$\angle\text{HCCI}/\text{deg}$	108.1	108.73	108.63	108.76	108.44	108.56		108.56	
$\angle\text{FCCI}/\text{deg}$	109.4	109.73	109.73	109.66	109.67	109.59		109.59	
$A_e/\text{MHz}$	6222.99	6258.07	6290.82	6303.03	6251.61	6257.56		6296.90	
$B_e/\text{MHz}$	1405.27	1429.65	1471.31	1482.04	1446.49	1457.27		1469.39	
$C_e/\text{MHz}$	1174.96	1192.86	1222.95	1230.90	1204.41	1212.09		1221.87	

<sup>a</sup> See Table 2. <sup>b</sup> ref 2. <sup>c</sup> CCSD(T)/SDB-VQZ  $\approx$  CCSD(T)/SDB-VTZ - [MP2/SDB-VTZ - MP2/SDB-VQZ]. <sup>d</sup> The offset was obtained by comparison between CCSD(T)/SDB-VQZ results and the experimental values for CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, and I) molecules. <sup>e</sup>  $r_e$  = CCSD(T)/SDB-VQZ-offset.

TABLE 4: Experimental and *ab Initio* Values of Quadrupole Coupling Constants and Corresponding Asymmetry Parameters and Structural Parameters for CHClFI, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ClI, and CH<sub>3</sub>I

parameters	CH <sup>35</sup> ClFI		CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl		CH <sub>3</sub> I	
	exptl <sup>a</sup>	<i>ab initio</i> <sup>b</sup>	exptl <sup>c</sup>	<i>ab initio</i> <sup>b</sup>	exptl <sup>d</sup>	<i>ab initio</i> <sup>b</sup>	exptl <sup>e</sup>	<i>ab initio</i> <sup>b</sup>
$\chi_{zz}^{(Cl)}/\text{MHz}$	-75.070(22)	-75.2			-69.3	-73.0		
$\chi_{yy}^{(Cl)}/\text{MHz}$	39.045(25)	39.0			37.5	37.4		
$\chi_{xx}^{(Cl)}/\text{MHz}$	36.025(35)	36.2			31.5	35.6		
$\eta^{(Cl)}/\text{MHz}$	0.04023(65)	0.0372			0.0866	0.0246		
$\chi_{zz}^{(I)}/\text{MHz}$	-2025.218(9)	-2244.6	-2030.11(49)	-2213.4	-1988.1(42)	-2162.9	-1940.413(72)	-1987.4
$\chi_{yy}^{(I)}/\text{MHz}$	1032.013(25)	1141.3	1036.66(18)	1111.7	1021.1(43)	1098.3	970.206(36)	993.7
$\chi_{xx}^{(I)}/\text{MHz}$	993.177(27)	1103.3	993.45(49)	1101.7	967.0(34)	1064.6	970.206(36)	993.7
$\eta^{(I)}/\text{MHz}$	0.01918(2)	0.0169	0.02129(26)	0.0045	0.0272(28)	0.0156	0.0000	0.0000
$r(\text{C}-\text{I})/\text{pm}$		214.7	213.5	213.0	213.7	213.6	213.4	213.2
$r(\text{C}-\text{Cl})/\text{pm}$		175.4			177.4	176.0		
$\angle\text{HCl}/^\circ$		107.08		107.58		106.95	107.62	107.94
$\angle\text{ICCl}/^\circ$		112.23			112.48	113.61		
$\angle\text{HCCI}/^\circ$		108.63			108.40	108.93		
$\angle\text{ICI}/^\circ$			113.90	115.07				

<sup>a</sup> This work. <sup>b</sup> MP2/SDB-VTZ for structure, HF/6-311G\*\* for quadrupolar coupling tensors of iodine, and B3LYP/SDB-VTZ for quadrupolar coupling tensors of chlorine. <sup>c</sup> ref 44. <sup>d</sup> ref 43. <sup>e</sup> ref 20 for structural parameters and ref 14 for quadrupolar coupling constants.

Many efforts were put into the calculation of the quartic centrifugal distortion constants in order to facilitate the prediction and assignment of the high  $J$  and  $K_a$  transitions. The harmonic force field is required to calculate the quartic centrifugal distortion constants. Because the CCSD(T) method would be extremely expensive in computer time (and memory), the density functional theory was used instead with the Becke<sup>35</sup> three parameter hybrid exchange functional and the Lee–Yang–Parr correlation functional<sup>36</sup> (B3LYP). This method is known to be inexpensive and remarkably accurate from the prediction of harmonic force fields.<sup>37,38</sup> For this calculation, diffuse functions were used for fluorine (aug-cc-p-VTZ),<sup>39</sup> and the small-core relativistic Pariser–Parr (PP) correlation-consistent basis set (cc-pVTZ-PP)<sup>40</sup> was used for iodine. This compound basis set is denoted a'-VTZ-pp in Table 2 (for completeness, the B3LYP structure is given in Table 3). The calculated centrifugal distortion constants obtained using the B3LYP harmonic force field are given in Table 1, and their values are discussed in the next section.

A purely empirical approach was followed for the calculation of the hyperfine constants (quadrupole coupling and spin-rotation). These constants were initially calculated for methyl halides, CH<sub>3</sub>X (X = Cl, I) using different levels of theory. The method which gave the smallest error was used to calculate the constants of each atom of CHClFI separately. Calculations on CH<sub>3</sub>Cl and CH<sub>3</sub>I showed that reliable quadrupole tensors were obtained with the B3LYP/cc-pV(T+d)Z and the HF/6-311G\*\*

levels of theory for Cl and I, respectively. The results are listed in Table 4 for CH<sub>3</sub>I and also for CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>ClI. For CH<sub>3</sub>-Cl, the *ab initio* values are as follows:  $\chi_{zz}^{(Cl)} = -73.0$  MHz,  $\chi_{xx}^{(Cl)} = \chi_{yy}^{(Cl)} = 36.5$  MHz, to be compared to the experimental values of  $\chi_{zz}^{(Cl)} = -74.74$  MHz and  $\chi_{xx}^{(Cl)} = \chi_{yy}^{(Cl)} = 37.37$  MHz.<sup>41</sup> The *ab initio* results are satisfactory for the iodine atom and surprisingly accurate for the chlorine atom. Also, the results confirm these small experimental differences between the molecules of this halides series. Therefore, the same approach was used to calculate the hyperfine constants of CHClFI, with their predicted values being reported in Table 1.

The permanent electric dipole moment has been calculated for CHClFI at the MP2/SDB-VTZ, MP2/SDB-VTZ, and B3LYP/a'-VTZ-pp levels of theory (Table 5). The three levels of calculations give consistent results, indicating that the calculated dipole moment is likely to be reliable. Furthermore, this is strengthened by the fact that the MP2/SDB-VTZ dipole moment of CH<sub>3</sub>I, calculated in this work, is in good agreement with the experimental value (Table 5). For CHClFI, we predicted that the three  $a$ -,  $b$ -, and  $c$ -type transitions should be observed on the pure rotation spectrum, with  $\mu_a \approx \mu_b < \mu_c$ .

## Discussion

**Rotational Constants and Structure.** Table 1 shows a comparison between experimental and *ab initio* spectroscopic constants of the CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI isotopologs. An

**TABLE 5: Experimental and ab Initio Values of Electric Dipole Moments for CHClFI and CH<sub>3</sub>I**

parameter	CH <sup>35</sup> ClFI			CH <sub>3</sub> I	
	B3LYP/a'-VTZ-pp	MP2/SDB-VTZ	MP2/SDB-VQZ	exptl <sup>a</sup>	MP2/SDB-VTZ
$\mu/D$	1.08	1.33	1.32	1.64	1.62
$ \mu_a /D$	0.29	0.23	0.23	0.00	0.00
$ \mu_b /D$	0.20	0.21	0.23	0.00	0.00
$ \mu_c /D$	1.14	1.30	1.28	1.64	1.62

<sup>a</sup> ref 46.**TABLE 6: Quadrupole Coupling Tensors in Their Principal Axis System of CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI**

parameter	CH <sup>35</sup> ClFI		CH <sup>37</sup> ClFI	
	Iodine nucleus	Chlorine nucleus	Iodine nucleus	Chlorine nucleus
$\chi_{zz}/\text{MHz}^a$	-2025.218(9)	-75.070(22)	-2025.177(8)	-59.167(24)
$\chi_{yy}/\text{MHz}^a$	1032.013(25)	39.045(25)	1031.977(23)	30.768(28)
$\chi_{xx}/\text{MHz}^a$	993.177(27)	36.025(35)	993.200(25)	28.399(38)
$\eta^b$	0.01918(2)	0.04023(65)	0.01915(2)	0.04005(8)
$\theta_{z,a}^c/\text{deg}$	161.1035(2)	132.335(7)	160.5824(2)	133.006(11)
$\theta_{c-x,a}^d/\text{deg}$	160.6496	130.878	160.0682	131.551
$\theta_{z,b}^c/\text{deg}$	103.9897(1)	47.021(4)	104.6718(2)	47.649(7)
$\theta_{c-x,b}^d/\text{deg}$	104.8150	45.548	105.5242	46.172
$\theta_{z,c}^c/\text{deg}$	77.5547(3)	73.392(14)	77.5644(2)	73.472(20)
$\theta_{c-x,c}^d/\text{deg}$	77.8344	73.436	77.8108	73.518

<sup>a</sup> Eigenvalues of the experimental quadrupole coupling tensors (Table 1). The principal axis *z* was taken to be the most negative quadrupole coupling constant; *x* and *y* are chosen arbitrarily. <sup>b</sup> Asymmetry parameter  $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/\chi_{zz}$ . <sup>c</sup> Angles calculated from the rotation of the experimental quadrupole coupling tensor to its principal axis system *x*, *y*, and *z*. <sup>d</sup> Angles between the C-X bond and the principal axes *a*, *b*, and *c* calculated at the MP2/SDB-VTZ level.

inspection of Table 3 shows that the MP2/SDB-VTZ rotational constants are the closest to the experimental ground-state constants. Discrepancies less than 1% were obtained for rotational constants (*A*, *B*, and *C*). This indicates that the equilibrium structure is close to the ground vibrational state structure, which was expected for such a heavy molecule. Since only two different isotopologs (CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI) were investigated, the structural information directly available from the experimental data is limited. Nevertheless, the  $r_s[\text{Cl}]$  coordinates of CH<sup>35</sup>ClFI can be compared to those determined by ab initio calculations. The Kraitchman equations<sup>12</sup> gave  $|a_{\text{Cl}}| = 223.5$  pm,  $|b_{\text{Cl}}| = 76.3$  pm, and  $|c_{\text{Cl}}| = 5.3$  pm (where  $x_{\text{Cl}}$  and  $x = a, b, c$  are the Cartesian coordinates in the *a, b, c* principal axis system). These results are in good agreement with the ab initio equilibrium values calculated at the MP2/SDB-VTZ level of theory:  $a_{\text{Cl}} = -222.8$  pm,  $b_{\text{Cl}} = -76.3$  pm, and  $c_{\text{Cl}} = -6.0$  pm.

The centrifugal distortion constants show higher discrepancies, around 5%. The relative difference of 250% on the  $\Delta_{JK}$  constant is due to accidental cancellation of same-order terms ( $\Delta_{JK} = 3/8(\tau_{bbbb} + \tau_{aaaa}) - 1/4(\tau_{aac} + \tau_{bbc} + \tau_{cca}) = -0.6452$  kHz + 0.5883 kHz = -0.0568 kHz for CH<sup>35</sup>ClFI).

**Hyperfine Constants.** At first, it should be noted that usually a unique set of signs for the off-diagonal elements of the quadrupole tensor cannot be experimentally determined. Indeed, Bauder and co-workers showed that, if unaltered, the following sign combinations give rise to identical spectra:<sup>3</sup>

$$\Pi^{(I)} = \text{sign}(\chi_{ab}^{(I)} \chi_{ac}^{(I)} \chi_{bc}^{(I)}) \quad (9)$$

$$\Pi^{(Cl)} = \text{sign}(\chi_{ab}^{(Cl)} \chi_{ac}^{(Cl)} \chi_{bc}^{(Cl)}) \quad (10)$$

$$\Pi_{ab} = \text{sign}(\chi_{ab}^{(I)} \chi_{ab}^{(Cl)}) \quad (11)$$

$$\Pi_{ac} = \text{sign}(\chi_{ac}^{(I)} \chi_{ac}^{(Cl)}) \quad (12)$$

$$\Pi_{bc} = \text{sign}(\chi_{bc}^{(I)} \chi_{bc}^{(Cl)}) \quad (13)$$

However, in the present work, we also have used the quadrupole coupling tensors  $\chi^{(I)}$ , from CH<sub>3</sub>I,<sup>14</sup> and  $\chi^{(Cl)}$ , from

CH<sub>3</sub>Cl.<sup>15</sup> By orienting these two tensors in the frame of CHClFI (see the preliminary analysis), we were able to obtain the off-diagonal elements with the correct signs. Indeed, in the rotation of an axis system, the values and the signs of the three Euler angles are determined. Therefore, the spectrum analysis gave us accurate experimental values, with the correct signs for the off-diagonal elements. These are in agreement with the corresponding signs of the ab initio calculations.

The ab initio calculations performed on CH<sup>35</sup>ClFI for the quadrupole coupling tensors were very satisfactory, especially in the case of the iodine nucleus. Indeed, the average of the relative uncertainties for both the diagonal and the off-diagonal components is 10.3%, which is an excellent result for a heavy nucleus such as iodine (Table 1).

The quality of the experimental and ab initio results illustrated above allows a discussion on the nature of the interactions of the nuclear quadrupoles and the field gradients for both halogen nuclei. Two independent quantities completely characterize the quadrupolar coupling tensor in its principal axis system: the  $\chi_{zz}$  component of the tensor, which measures the quadrupolar coupling in the bond direction, and the asymmetry parameter  $\eta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/\chi_{zz}$ , which measures the deviation of the field-gradient tensor from axial symmetry.<sup>42</sup> The principal elements  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$ , and  $\chi_{zz}$  of the quadrupole coupling tensors along with their respective uncertainties are given for CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI in Table 6. These elements were calculated by diagonalizing the quadrupole coupling tensors expressed in the *a, b, c* principal axis system (see Table 1). As shown in Table 6, the asymmetry parameters values of CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI are very small, especially for the iodine tensors. It indicates that the *z* principal axis nearly coincides with the carbon-halogen bond (C-X; X = I, Cl). CHClFI behaves like most of the molecules with one or several carbon-halogen bonds: The deviation from an axial charge distribution around the halogen nucleus is very weak.<sup>3,43,44</sup> The comparison between the  $\theta_{z,i}$  and  $\theta_{c-x,i}$  angles confirms this point (Table 6). These are calculated in two independent ways. The angles  $\theta_{z,i}$  are directly deduced from the rotation of the experimental quadrupole coupling tensor to its principal axis system. They correspond to the angles

between the  $z$  principal axis of the quadrupole tensor supposed in the direction of the bond and the  $a$ ,  $b$ , and  $c$  principal inertial axes. The angles  $\theta_{C-X,i}$  between the C–X bond (with  $X = I$  or  $Cl$ ) and the  $a$ ,  $b$ , and  $c$  principal inertial axes are deduced from the ab initio atomic coordinates. The near-equality between the  $\theta_{z,i}$  and  $\theta_{C-X,i}$  values indicates the closeness coincidence between the C–X bond and the  $z$  axis of the quadrupole coupling tensor.

Comparison of the  $\chi_{zz}$  principal elements of the quadrupole coupling tensors between  $CH^{35}ClFI$  and  $CH^{37}ClFI$  shows consistent results. In the case of the iodine nucleus and within the uncertainty (three times the quoted standard deviation), the tensor is completely insensitive to the differences between the two chlorine isotopologs. In the case of the chlorine nucleus, the ratio  $\chi_{zz}(^{35}Cl)/\chi_{zz}(^{37}Cl) = 1.268\ 78(69)$  is in excellent agreement with the experimental value obtained in  $BrCl$  (1.268 89(3)).<sup>45</sup>

To go one step further in the analysis of the carbon–halogen bonds, the four methyl halides  $CHClFI$ ,  $CH_2I_2$ ,  $CH_2ClI$ , and  $CH_3I$  have been considered. In addition to the experimental  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(Cl)}$  values, Table 4 displays the experimental values of  $\eta^{(1)}$  and  $\eta^{(Cl)}$ . For all these molecules, the asymmetry parameters are very small, and the values of the principal elements of the quadrupole coupling tensors differ only by a few percent.

From both the experimental and ab initio values listed in Table 4, we observed that  $\chi_{zz}^{(1)}(CH_2I_2) \approx \chi_{zz}^{(1)}(CHClFI) > \chi_{zz}^{(1)}(CH_2ClI) > \chi_{zz}^{(1)}(CH_3I)$ . To interpret this result, we calculated structural parameters of the carbon–halogen bond (lengths and angles) using the second-order perturbational method MP2/SDB-VTZ. Structural data are shown in Table 4. Unfortunately, no conclusion can be taken from the lengths and the angles implied in the carbon–halogen bond for  $CHClFI$ ,  $CH_2I_2$ ,  $CH_2ClI$ , and  $CH_3I$  molecules.

Finally, it should be noted that the spin–rotation constants calculated at the HF/6-311G\*\* level of theory are in good agreement with those determined experimentally.

**Molecular Electric Dipole Moments.** Although nuclear quadrupole coupling is sensitive to the charge distribution near the coupling nucleus, the dipole moment strongly depends on the charge distribution over the entire molecule. For this reason, dipole moments of polyatomic molecules are more difficult to interpret quantitatively than nuclear quadrupole coupling tensors.<sup>12</sup> By assuming qualitatively no drastic change in bond character from one methyl halide to another, the dipole moments defined for each bond are vectorially additive. This approach allows the understanding of the relative dipole moment values in the methyl halides. As an example, the dipole moment module of a symmetric top like  $CH_3I$ , containing only one halogen nucleus, is stronger than the corresponding value of an asymmetric top like  $CHClFI$ , in which the dipole moments along the carbon–halogen bonds compensate each other.

## Conclusion

We have recorded the pure rotational spectrum of the chiral molecule  $CHClFI$  in the centimeter- and millimeter-wave region. A complete set of spectroscopic parameters, including the rotational and centrifugal distortion constants, all the elements of the quadrupole coupling tensor for the iodine and chlorine nuclei, and spin–rotation constants for the iodine nucleus, were fitted to the experimental frequencies within the experimental accuracy. All these constants and structural parameters were also obtained using sophisticated ab initio calculations. A systematic comparison with the experimental data shows that the discrepancies are small, within the precision of the level of

the theory. The experimental quadrupole coupling tensors have been transformed to their own principal axis system. The asymmetry parameters were very small, indicating nearly cylindrical symmetry of the C–Cl and C–I bonds. Their limited accuracy did not justify further interpretation.

The ground-state rotational constants determined in this work will allow the high-resolution infrared spectrum to be obtained and analyzed. Of particular interest is the selection of a well-isolated IR transition associated with the C–F stretching vibration (fundamental or first overtone band). Such a transition, predicted at  $1081.4\text{ cm}^{-1}$ , would be a good candidate to provide evidence of the parity violation effect between the two enantiomers of  $CHClFI$  by a saturation spectroscopy experiment. This effect is predicted to be proportional to  $Z^5$ . Alternative larger molecules have been proposed for future studies; indeed, Schwerdtfeger and Bast recently suggested the investigation of the vibrational spectrum of organometallic compounds containing an Os=O or a Re=O double bond for which the parity violation effects would be on the order of 1 Hz.<sup>47</sup> However, the high-resolution spectroscopy of these molecules will present a significant challenge.

**Acknowledgment.** Part of this work was supported by the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS), contract 41715. Fabrice Willaert is thanked for the MMW measurements.

**Supporting Information Available:** The frequencies of the assigned microwave and millimeter-wave lines for the two chlorine isotopologs, along with the observed minus calculated values, are collected in the Supporting Information (Tables 1S and 2S). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- Laerdahl, J. K.; Schwerdtfeger, P.; Quiney, H. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811.
- Schwerdtfeger, P.; Laerdahl, J. K.; Chardonnet, C. *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 42508.
- Bauder, A.; Beil, A.; Luckhaus, D.; Müller, F.; Quack M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *106*, 7558.
- Daussy, C.; Marrel, T.; Amy-Klein, A.; Nguyen, C.; Bordé, C.; Chardonnet, C. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1554.
- Ziskind, M.; Daussy, C.; Marrel, T.; Chardonnet, C. *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 219.
- Quack, M.; Stohner, J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11228.
- Amy-Klein, A.; Chardonnet, C. Private communication, 2004.
- Crassous, J.; Jiang, Z.; Schurig, V.; Polavarapu, P. L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1995.
- Li, D. B.; Ng, S. C.; Novak, I. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5923.
- Kassi, S.; Petitprez, D.; Włodarczak, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, *517–518*, 375.
- Kroto, H. W. *Molecular rotation spectra*; Dover Publications: New York, 1975.
- Gordy, W.; Cook, R. L. *Microwave Molecular Spectra*; Wiley: New York, 1984.
- Thaddeus, P.; Krisher, L. C.; Loubser, J. H. N. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 257.
- Dubrulle, A.; Burie, J.; Boucher, D.; Herlemont, F.; Demaison, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *88*, 394.
- Włodarczak, G.; Boucher, D.; Bocquet, R.; Demaison, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *139*, 11.
- Pickett, H. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371.
- Bierón, J.; Pyykkö, P.; Sundholm, D.; Kellö, V.; Sadlej, A. J. *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 52507.
- Sundholm, D.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7152.
- Oka, T. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 752.
- Oka, T.; Margulès, L.; Boggs, J. E. *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 159.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.;

- Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.04; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (22) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; with contributions from Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Celani, P.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Korona, T.; Lindh, R.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Manby, F. R.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Rauhut, G.; Schütz, M.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. *MOLPRO 2000*, a package of ab initio programs. <http://www.molpro.net/>.
- (23) Knowles, P. J.; Hampel, C.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3106.
- (24) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- (25) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- (26) Lee, T. J.; Scuseria, G. E. In *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*; Langhoff, S. R., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1995; pp 47–108.
- (27) Möller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (28) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (29) Dunning, T. H., Jr.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
- (30) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- (31) Martin, J. M. L.; Sundermann, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408.
- (32) Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/19/03, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, WA 99352, U.S.A., and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multiprogram laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.
- (33) Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. In *Molecular Electronic-Structure Theory*; Wiley: New York, 2002; Chapter 15.
- (34) Helgaker, T.; Gauss, J.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6430.
- (35) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (36) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (37) Bauschlicher, C. W.; Ricca, A.; Partridge, H.; Langhoff, S. R. In *Recent Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, 1997; p 165.
- (38) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- (39) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- (40) Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099.
- (41) Man, H. T.; Butcher, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, *110*, 19.
- (42) Lucken, E. A. C. *Nuclear quadrupole coupling constants*; Academic Press: London and New York, 1969.
- (43) Okhoshi, I.; Niide, Y.; Takano, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *139*, 11.
- (44) Kisiel, Z.; Pszczolkowsky, L.; Caminati, W.; Favero, P. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1778.
- (45) Legon, A. C.; Thorn, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 554.
- (46) Gadhi, J.; Wlodarczack, G.; Legrand, J.; Demaison, J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 401.
- (47) Schwerdtfeger, P.; Bast, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1652.

## Annexe 9

# Chlorofluoroiodomethane as a potential candidate for parity violation measurements

Pascale Soulard, Pierre Asselin, Arnaud Cuisset,  
Juan Ramon Aviles Moreno, Thérèse R. Huet, Denis Petitprez,  
Jean Demaison, Teresa B. Freedman, Xiaolin Cao, Laurence A. Nafie  
and Jeanne Crassous

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 79–92 (2006)



# Chlorofluoroiodomethane as a potential candidate for parity violation measurements

Pascale Soulard,<sup>a</sup> Pierre Asselin,<sup>a</sup> Arnaud Cuisset,<sup>b</sup> Juan Ramon Aviles Moreno,<sup>b</sup> Thérèse R. Huet,<sup>b</sup> Denis Petitprez,<sup>b</sup> Jean Demaison,<sup>b</sup> Teresa B. Freedman,<sup>c</sup> Xiaolin Cao,<sup>c</sup> Laurence A. Nafie<sup>c</sup> and Jeanne Crassous<sup>\*d</sup>

Received 26th July 2005, Accepted 11th October 2005

First published as an Advance Article on the web 21st November 2005

DOI: 10.1039/b510675c

CHFCII is among the more favorable molecules for parity violation (PV) measurements in molecules. Despite the fact that calculated PV effects are two orders of magnitude smaller than in some organometallic compounds, CHFCII displays interesting features which could make possible a new experimental PV test on this molecule. Indeed, ultrahigh resolution spectroscopy using an ultrastable CO<sub>2</sub> laser is favored by several intrinsic properties of this molecule. For example, the high vapor pressure of CHFCII allows investigation by supersonic beam spectroscopy. Indeed, the spectroscopic constants have been accurately determined by microwave and millimetre wave spectroscopy. This is important for the subsequent selection of an appropriate absorption band of CHFCII that could be brought to coincide with the absorption of CO<sub>2</sub>. Partially resolved (+)- and (-)-CHFCII enantiomers with respectively 63.3 and 20.5% ee's have been recently prepared and analyzed by molecular recognition using chiral hosts called cryptophanes. Finally, the *S*-(+)/*R*-(-) absolute configuration was ascertained by vibrational circular dichroism (VCD) in the gas phase.

## Introduction

Among the four fundamental forces that rule the physical world, the weak force is responsible for symmetry breaking in chiral molecules and leads to different energies for the two enantiomers.<sup>1</sup> To date, this energy difference due to parity violation,  $\Delta E_{PV}$ , has never been clearly experimentally observed in molecules.<sup>2</sup> One of the possibilities to detect such a tiny effect (about  $10^{-17}$  *kT* at room temperature) would be to measure differences in the frequencies of absorption bands, from the infra-red (IR) spectra of the two enantiomers.<sup>3</sup> Such a test has already been done in the past, first by Arimondo *et al.* with camphor<sup>4</sup> then by Chardonnet *et al.* with bromochlorofluoromethane.<sup>5</sup> Although parity violation was not observed, the latter gave an upper limit of  $\Delta E_{PV}/E = 10^{-13}$  for this effect.<sup>6</sup> Contemporary with these experiments, very accurate DFT calculations including relativistic effects have predicted that PV in chiral molecules such as chiral fluorodiheterohalogenomethanes should exhibit differences between the two enantiomers in the C–F stretching band frequency up to 50 mHz when containing iodine (CHFCII

and CHFBrI).<sup>7</sup> Consequently, chlorofluoroiodomethane has appeared to be one favorable candidate for searching for parity violation effects. More recently, relative to the fact that the PV contribution is predicted to be proportional to  $Z^5$ ,<sup>8</sup> bigger molecules have been investigated with the same DFT methods by Schwerdtfeger and Bast.<sup>9</sup> Parity violation effects of the order of 1 Hz have been calculated for several organometallic compounds containing an Os=O or a Re=O double bond,<sup>9</sup> indicating that such transition metal complexes could be also good candidates for a PV experiment. Conversely, the high resolution spectroscopy of these molecules will not be a trivial issue.

Although the synthesis of the racemic form was achieved by Hazeldine *et al.* in 1952<sup>10</sup> and later on by Novak *et al.*,<sup>11</sup> very little was known about chlorofluoroiodomethane before the last two years. CHFCII is a small pentaatomic chiral molecule and as such it is an ideal model for theoretical studies. It has been possible to prepare the (+) and (-) enantiomers. Moreover Fourier transform infrared spectra in a supersonic beam for the racemic ( $\pm$ )-**1** have been recorded. First of all, microwave spectroscopy enables determination of accurate spectroscopic constants for the ground vibrational state and the rovibrational spectrum of the C–F stretching band could be experimentally obtained and roughly analyzed. The latter has revealed many bands that coincide with the ultrastable CO<sub>2</sub> laser which is currently used in Chardonnet's laboratory,<sup>5</sup> and whose frequency variation does not exceed typically about  $10^{-15}$  over a period of 24 h and is one of the key elements for obtaining high accuracy in experimental PV measurements, together with the use of jet cooling. Indeed, besides the ultrastable CO<sub>2</sub> laser, molecular beam spectroscopy using a

<sup>a</sup> Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, CNRS Laboratoire Dynamique Interactions et Réactivité, UMR 7075, Case 49, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM), UMR 8523 CNRS-Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Syracuse University, Syracuse, New York

<sup>d</sup> Laboratoire de Chimie, École Normale Supérieure de Lyon, UMR CNRS 5182, 46, Allée d'Italie, F-69364 Lyon 07, France.

E-mail: jeanne.crassous@ens-lyon.fr

Fax: +33 04 72 72 84 83; Tel: +33 04 72 72 83 95

two-photon Ramsey fringe experiment, recently developed in Villeteuse, seems to be very promising mainly because the collisional effects can be reduced by more than three orders of magnitude.<sup>12</sup>

In this article, we present the properties of this simple chiral molecule for the purpose of PV measurements. In the first part, the synthesis of racemic CHFClI ((±)-**1**) and the main spectroscopic characteristics of the racemic molecule are given, namely the microwave spectroscopy and the rovibrational C–F stretching band both using a supersonic molecular beam. In this context, the rotational and centrifugal distortion constants, quadrupole coupling constants for both the iodine and the chlorine atoms and the spin–rotation constants for the iodine atom were obtained from the analysis of the observed pure rotational spectra supplemented by *ab initio* calculations. The IR spectra showed that some absorption bands should be favorable for PV test by ultrahigh resolution spectroscopy using a supersonic molecular beam. In the second part are presented the preparation of the two (+)- and (–)-**1** enantiomers with respective enantiomeric excesses of 63% and 20%, and the gas phase vibrational circular dichroism (VCD) of a 50% ee (+)-CHFClI sample which enabled confirmation of the *S*-(+) (*R*-(–)) absolute configuration. Finally, chiral cavity hosts such as cryptophanes can be employed to determine the enantiomeric purities of (+) and (–) samples of CHFClI or CHFClBr;<sup>13</sup> the first synthesis of (+)- and (–)-cryptophane E-(SCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> is described and the former host is used to measure the 23 ± 3% ee of (–)-CHFClI by fluorine NMR (subsequently confirmed as being 20.5% by Schurig's GPC method).

### Synthesis of racemic CHFClI

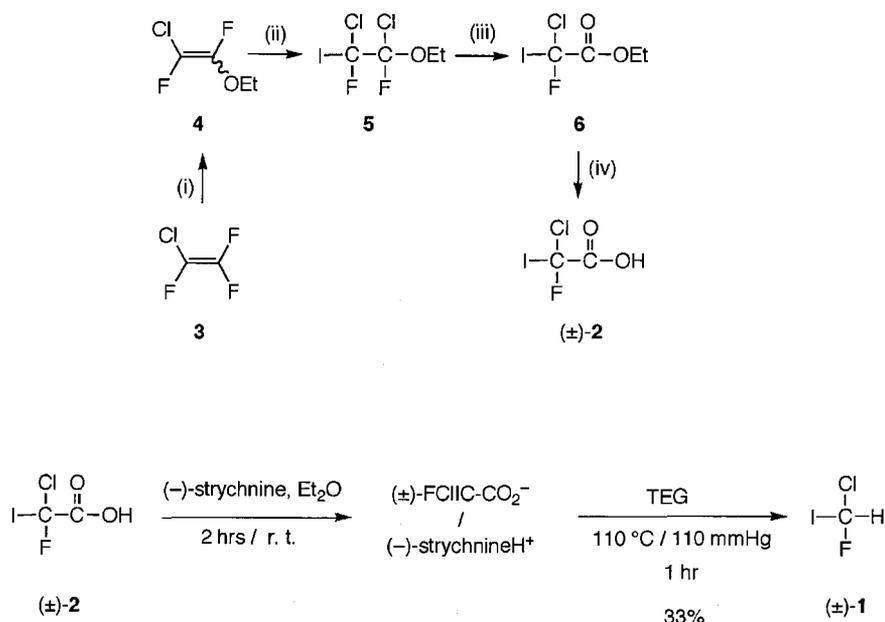
For the preparation of CHFClI, a method was investigated which consisted of synthesizing chlorofluoroacetic acid

(FClIC–CO<sub>2</sub>H) (±)-**2** as an intermediate.<sup>14</sup> This compound was indeed very important for the subsequent resolution and preparation of enantiomerically enriched (+)- and (–)-CHFClI. Furthermore this synthesis appeared to be convenient for large scale quantities of (±)-CHFClI (up to 4.5 g) essential for high resolution spectroscopy. The problems encountered relative to the low stability of iodinated compounds were solved by keeping all the compounds in solution.

Chlorofluoroiodoacetic acid (±)-**2** was prepared in four steps from chlorotrifluoroethene **3** (Scheme 1). The first step involved a regioselective nucleophilic substitution of a fluoride by an ethoxide moiety at the CF<sub>2</sub> group and gave 2-chloro-1,2-difluoro-1-ethoxyethene **4** as a mixture of *Z* and *E*-isomers. In the second step, iodine monochloride was added to chloro-1,2-difluoro-1-ethoxyethene in dry dichloromethane and gave 1,2-dichloro-1,2-difluoro-2-iodo-1-ethoxyethane **5** in 45% yield as a mixture of two *R*\**R*\*,*R*\**S*\* diastereoisomers, which was subsequently hydrolyzed in 78% yield with concentrated sulfuric acid to ethyl chlorofluoroiodoacetate **6**, following the classical transformation of a –CF<sub>2</sub>–OR group into a –CO–OR moiety. Finally, ester **6** was saponified by aqueous sodium hydroxide to give the acid (±)-**2**. This procedure allowed preparation of up to 40 g of (±)-**2** kept in ethereal solution. Then its strychninium salt {(±)-FClIC–CO<sub>2</sub>H, (–)-strychnine} was decarboxylated into (±)-CHFClI by heating at 110 °C and under 110 mmHg in triethyleneglycol and gave (±)-**1** with 33% yield.

### Microwave spectroscopy

The pure rotational spectrum of CHFClI has been investigated by Fourier transform microwave and millimetre wave spectroscopies. The three  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$ -type rotational transitions



**Scheme 1** Synthesis of (±)-**2** and (±)-**1**. (i) EtONa, Et<sub>2</sub>O; (ii) ICl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 99%; (iii) concd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 89%; (iv) aq. NaOH then H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100%.

have been observed in the spectra for the two isotopomers. Here  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  and  $\mu_c$  are the components of the total permanent electric dipole moment along the principal axes of inertia of the molecule. Moreover each rotational energy level is split into several sub-levels due to the interaction between the electric field gradient and the nuclear quadrupole moment of the iodine and chlorine nuclei giving an extremely complicated hyperfine pattern. Finally the presence of the two isotopomers ( $\text{CHF}^{35}\text{ClI} = 75.8\%$  and  $\text{CHF}^{37}\text{ClI} = 24.2\%$ ) adds difficulties for the identification of the spectra. All the observed components within the sensitivity of the spectrometer (328 for  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$  and 140 for  $\text{CHF}^{37}\text{ClI}$ ) were assigned in the 6–20 GHz frequency range. In the millimetre wave region only transitions (281 for  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$ ) with relevant  $J_{K_a K_c}$  quantum numbers were assigned in order to determine accurate centrifugal distortion constants. No hot lines were observed. The predicted rotational constants of the  $\text{CHF}^{37}\text{ClI}$  were derived from the calculated *ab initio* structure of the  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$  isotopologue (see the *ab initio* calculation section) for which the chlorine atom was given the appropriate mass. It is supposed that the equilibrium structure is isotopically invariant.

Due to the high resolution of the experimental techniques the analysis yielded accurate rotational and centrifugal distortion constants, the complete quadrupole coupling tensors for the iodine and chlorine nuclei, as well as the contribution of iodine to the spin–rotation interaction. These molecular parameters were determined for the two isotopomers  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$  and  $\text{CHF}^{37}\text{ClI}$ . They reproduce the observed transitions within the experimental accuracy.

**Effective Hamiltonian.** The spectrum observed in the ground vibrational state of the singlet ground electronic state was analysed with a Hamiltonian model containing the molecular rotation and the associated centrifugal correction terms, the nuclear quadrupole interaction effect for the iodine and chlorine nuclei, and the nuclear spin–rotation interaction associated with the iodine atom:

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_Q^{(I)} + \hat{H}_Q^{(Cl)} + \hat{H}_{CD} + \hat{H}_{NSR}^{(I)} \quad (1)$$

In eqn (1), the five terms are ordered according to the magnitude of their energetic contributions. The rigid asymmetric rotor Hamiltonian  $H_R$  is written as<sup>15</sup>

$$\hat{H}_R = \left[ A - \frac{1}{2}(B + C) \right] \hat{J}_z^2 + (B + C) \hat{J}^2 + \frac{1}{2}(B - C) (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \quad (2)$$

with  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ . The *r* prolate representation was used, and  $A$ ,  $B$  and  $C$  are the principal rotational constants.  $H_{CD}$  denotes the centrifugal distortion terms of the Watson's A-reduced expression.<sup>16</sup>

The two-nuclear quadrupole interaction  $H_Q$  terms are written as<sup>16</sup>

$$\hat{H}_Q^{(N)} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=x,y,z} \hat{Q}_{ij}^{(N)} \hat{V}_{ij}^{(N)}, \quad N = \text{I or Cl} \quad (3)$$

Eqn (3) describes the interaction between the nuclear quadrupole electric moment  $Q^{(N)}$  and the molecular electric field gradient  $V^{(N)}$  for the nucleus  $N$ . The spectroscopic parameters

are the elements of the quadrupole coupling tensor given by:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(N)} = eQ^{(N)} \frac{\partial^2 V^{(N)}}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (4)$$

$\alpha$  and  $\beta$  refer to the coordinates  $a$ ,  $b$ , and  $c$  of the principal axes of inertia and  $e$  denotes the elementary charge. Only five parameters can be determined, that is two diagonal elements and three off-diagonal elements, associated with the real symmetric traceless quadrupole coupling tensor. In the case of CHClFI, the five parameters must be determined to account for the observed structure. Finally, the observed hyperfine structure revealed a contribution from the nuclear spin–rotation interaction. The Hamiltonian term  $H_{NSR}$  is written as in ref. 16 and 17 where the determined parameters are the elements of the second rank Cartesian tensor,  $C_{ij}$ , describing the spin–rotation coupling.

The observed microwave spectrum was analyzed using the Pickett's program.<sup>18</sup> In CHClFI, the quadrupole interaction effect from the iodine nucleus ( $Q^{(I)} = -0.710(10)$  b,<sup>19</sup>) is larger than that for the chlorine nucleus ( $Q^{(35Cl)} = -0.08165(80)$  b,  $Q^{(37Cl)} = -0.06435(64)$  b,<sup>20</sup>) by almost one order of magnitude. Consequently we used the so-called sequential scheme for the addition of the angular momenta:

$$\begin{aligned} \hat{J} + \hat{I}_I &= \hat{F}_I \\ \hat{F}_I + \hat{I}_{Cl} &= \hat{F} \end{aligned} \quad (5)$$

The angular momentum operators  $\hat{I}_I$  and  $\hat{I}_{Cl}$  are associated with the nuclear spins of the iodine ( $I_I = 5/2$ ) and chlorine ( $I_{Cl} = 3/2$ ) atoms, respectively.

The complete set of  $\text{CH}^{35}\text{ClFI}$  transitions was fitted and the spectroscopic parameters were obtained by a least-squares procedure.<sup>18</sup> They are listed in Table 1 and reproduce the observed transitions with a standard deviation of 44 kHz. The unblended lines of the 5–20 GHz region are reproduced with a standard deviation of 2.3 kHz, within the experimental accuracy. As no lines for the  $\text{CHF}^{37}\text{ClI}$  isotopologue were recorded in higher frequency, all the values of the centrifugal distortion parameters were fixed to the corresponding  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$  values. The molecular parameters presented in Table 1 reproduced the 140 fitted lines with a standard deviation of 2.1 kHz.

All the observed and calculated frequencies for the two chlorine isotopomers  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$  and  $\text{CHF}^{37}\text{ClI}$  are given in upon request from the authors.

**Ab initio calculations.** The objective of the *ab initio* calculations is twofold: first, they are used to predict molecular parameters as accurately as possible in order to facilitate the assignment of the spectrum; secondly, a structure as close as possible to the equilibrium structure is calculated. All calculations were performed with GAUSSIAN 03<sup>21</sup> and MOLPRO 2000.<sup>22,23</sup>

The geometrical structure has been calculated at the second-order Møller–Plesset perturbation level of theory (MP2) using basis sets of different sizes. For the first row atoms (H, C, and F), the Dunning's correlation-consistent polarized valence triple zeta basis sets<sup>24</sup> were used. For chlorine which is a second row atom, these standard basis sets give rise to non-negligible errors. For this reason, the newly devised cc-

**Table 1** Experimental values of rotational constants, centrifugal distortion constants, quadrupole coupling constants (iodine and chlorine nuclei) and spin-rotation constants (iodine nucleus) of CH<sup>35</sup>ClFI and CH<sup>37</sup>ClFI. Numbers in parentheses represent one standard deviation in units of the least significant digit. *Ab initio* values (when calculated) are given for CH<sup>35</sup>ClFI

Constant/MHz	CH <sup>35</sup> ClFI		CH <sup>37</sup> ClFI
	Experimental	<i>Ab initio</i>	Experimental
<i>A</i>	6278.651148(129)	6290.82 <sup>a</sup>	6192.865335(197)
<i>B</i>	1474.152806(76)	1471.31 <sup>a</sup>	1432.702503(173)
<i>C</i>	1224.416397(104)	1222.95 <sup>a</sup>	1192.568955(193)
10 <sup>+4</sup> <i>A<sub>J</sub></i>	2.22294(52)	2.15 <sup>b</sup>	2.22294 <sup>c</sup>
10 <sup>+5</sup> <i>A<sub>JK</sub></i>	-1.622(42)	-5.68 <sup>b</sup>	-1.622 <sup>c</sup>
10 <sup>+3</sup> <i>Δ<sub>K</sub></i>	7.25410(103)	7.48 <sup>b</sup>	7.25410 <sup>c</sup>
10 <sup>+5</sup> <i>δ<sub>J</sub></i>	4.66127(133)	4.39 <sup>b</sup>	4.66127 <sup>c</sup>
10 <sup>+4</sup> <i>δ<sub>K</sub></i>	9.3128(78)	8.86 <sup>b</sup>	9.3128 <sup>c</sup>
<i>χ<sub>K</sub></i> 10 <sup>+8</sup>	1.847(116)	—	1.847 <sup>c</sup>
Iodine nucleus			
<i>χ<sub>aa</sub></i>	-1704.58015(252)	—	-1685.7418(42)
<i>χ<sub>bb</sub></i>	838.57959	—	820.3798
<i>χ<sub>cc</sub></i>	866.00056(244)	—	865.3620(47)
<i>χ<sub>ab</sub></i>	699.7668(61)	—	731.8297(68)
<i>χ<sub>ac</sub></i>	622.6878(160)	—	622.004(132)
<i>χ<sub>bc</sub></i>	-140.4346(265)	—	-148.7207(247)
10 <sup>+3</sup> <i>C<sub>aa</sub></i>	4.786(162)	—	4.895(220)
10 <sup>+3</sup> <i>C<sub>bb</sub></i>	5.647(152)	—	5.95(37)
10 <sup>+3</sup> <i>C<sub>cc</sub></i>	5.753(164)	—	5.575(253)
10 <sup>+3</sup> <i>C<sub>ab</sub></i>	-2.17(34)	—	-2.18(46)
Chlorine nucleus			
<i>χ<sub>aa</sub></i>	-13.3970(34)	—	-11.5924(59)
<i>χ<sub>bb</sub></i>	-15.4498	—	-11.2132
<i>χ<sub>cc</sub></i>	28.8468(38)	—	22.8056(67)
<i>χ<sub>ab</sub></i>	-51.3943(117)	—	-40.5472(139)
<i>χ<sub>ac</sub></i>	-22.7366(201)	—	-18.0474(234)
<i>χ<sub>bc</sub></i>	-21.107(40)	—	-16.343(46)

<sup>a</sup> MP2/SDB-VTZ. <sup>b</sup> B3LYP/a'-VTZ-pp. <sup>c</sup> Experimental values fixed from the corresponding values of CH<sup>35</sup>ClFI.

pV(T+d)Z<sup>25</sup> was used. Finally, for iodine, the correlation consistent polarized valence basis set with the Stuttgart–Dresden–Bonn (SDB) relativistic effective core potential,<sup>26</sup> SDB-cc-pVTZ<sup>27,28</sup> was used. The calculated structural parameters are collected in Table 2 together with those calculated at the CCSD(T)/cc-pVDZ level of theory by Schwerdtfeger *et al.*<sup>7</sup>

Much effort was put into the calculation of the quartic centrifugal distortion constants in order to facilitate the prediction and the assignment of the high *J* and *K<sub>a</sub>* transitions. The harmonic force field is required to calculate the quartic centrifugal distortion constants. Density functional theory was used with the Becke<sup>29</sup> three-parameter hybrid exchange functional and the Lee–Yang–Parr correlation functional (B3LYP).<sup>30</sup> This method is known to be inexpensive and remarkably accurate from the prediction of harmonic force fields.<sup>31</sup> For this calculation, diffuse functions were used for fluorine (aug-cc-p-VTZ)<sup>32</sup> and the small-core relativistic PP correlation consistent basis set (cc-pVTZ-PP)<sup>33</sup> was used for iodine. The calculated centrifugal distortion constants obtained using the B3LYP harmonic force field are given in Table 1.

The permanent electric dipole moment has been also calculated for CHFClI at the MP2/SDB-VTZ level of theory. The test of this level of theory has been performed on CH<sub>3</sub>I, a similar molecule. The calculated value (1.62 D) is in good

**Table 2** Structural parameters of CH<sup>35</sup>ClFI, corresponding rotational constants and electric dipole moment obtained by *ab initio* calculations

	CCSD(T) <sup>a</sup> cc-pVDZ	MP2 SDB-VTZ
<i>r<sub>C-I</sub></i> /pm	218.9	214.69
<i>r<sub>C-H</sub></i> /pm	110.1	108.32
<i>r<sub>C-F</sub></i> /pm	135.9	134.96
<i>r<sub>C-Cl</sub></i> /pm	177.9	175.40
∠ HCl/°	107.1	107.09
∠ ICF/°	109.3	109.45
∠ ICCI/°	113.3	112.23
∠ HCF/°	109.6	109.65
∠ HCCl/°	108.1	108.63
∠ FCCI/°	109.4	109.73
<i>A</i> /MHz	6222.99	6290.82
<i>B</i> /MHz	1405.27	1471.31
<i>C</i> /MHz	1174.96	1222.95
<i>μ</i> /D	—	1.33
<i>μ<sub>a</sub></i>  /D	—	0.23
<i>μ<sub>b</sub></i>  /D	—	0.21
<i>μ<sub>c</sub></i>  /D	—	1.30

<sup>a</sup> Ref. 7.

agreement with the experimental value (1.64 D).<sup>34</sup> For CHFClI, we predicted that the three *a*-, *b*-, and *c*-type transitions should be observed in the pure rotational spectrum, with *μ<sub>a</sub>* ≈ *μ<sub>b</sub>* < *μ<sub>c</sub>* (see Table 2).

A complete set of spectroscopic parameters has been determined for the ground vibrational state, including the rotational and the centrifugal distortion constants, all the elements of the quadrupole coupling tensor for the iodine and the chlorine nuclei and spin-rotation constants for the iodine nucleus.

Inspection of Table 1 shows that the MP2/SDB-VTZ rotational constants are very close to the experimental ground state constants. This indicates that the equilibrium structure is close to the ground vibrational state structure which was expected for such a heavy molecule. Since only two different isotopomers (CHF<sup>35</sup>ClI and CHF<sup>37</sup>ClI) were investigated the structural information directly available from the experimental data is limited. Nevertheless, the *r<sub>s</sub>*[Cl] coordinates of CHF<sup>35</sup>ClI can be compared to those determined by *ab initio* calculations. The Kraitchman equations<sup>16</sup> gave |*a<sub>Cl</sub>*| = 223.5 pm, |*b<sub>Cl</sub>*| = 76.3 pm, |*c<sub>Cl</sub>*| = 5.3 pm (where *x<sub>Cl</sub>*, *x* = *a*, *b*, *c* are the Cartesian coordinates in the *a*, *b*, *c* principal axis system). These results are in good agreement with the *ab initio* equilibrium values calculated at a MP2/SDB-VTZ level of theory: *a<sub>Cl</sub>* = -222.8 pm, *b<sub>Cl</sub>* = -76.3 pm, *c<sub>Cl</sub>* = -6.0 pm.

The centrifugal distortion constants show higher discrepancies, around 5%. The relative difference of 250% on the *A<sub>JK</sub>* constant is due to accidental cancellation of same order terms (*A<sub>JK</sub>* = 3/8(τ<sub>bbbb</sub> + τ<sub>aaaa</sub>) - 1/4(τ<sub>aacc</sub> + τ<sub>bbcc</sub> + τ<sub>ccaa</sub>) = -0.6452 kHz + 0.5883 kHz = -0.0568 kHz for CH<sup>35</sup>ClFI).

Two independent quantities completely characterize the quadrupolar coupling tensor in its principal axis system: the *χ<sub>zz</sub>* component of the tensor which measures the quadrupolar coupling in the bond direction, and the asymmetry parameter, η = (*χ<sub>xx</sub>* - *χ<sub>yy</sub>*)/*χ<sub>zz</sub>*, which measures the deviation of the field-gradient tensor from axial symmetry.<sup>35</sup> The principal elements

$\chi_{xx}$ ,  $\chi_{yy}$  and  $\chi_{zz}$  of the quadrupole coupling tensors were calculated by diagonalizing the quadrupole coupling tensors expressed in the  $a$ ,  $b$ ,  $c$  principal axis system. The small value for  $\eta$  (0.01917 for the iodine atom and 0.04011 for the chlorine atom) indicates that the  $z$  principal axis of the coupling quadrupole tensor nearly coincides with the carbon–halogen bond (C–X, X = I, Cl). CHFClI behaves like most of the molecules with one or several carbon–halogen bonds: the deviation from an axial charge distribution around the halogen nucleus is very weak<sup>36,37</sup> indicating nearly cylindrical symmetry of the C–Cl and C–I bonds.

### Rovibrational spectroscopy

The precise determination of the ground-state rotational constants of chlorofluoroiodomethane was an essential step before starting the rovibrational spectroscopy of two transitions involving the strong C–F stretching vibration, firstly the fundamental ( $\nu_4$ ) and then the first overtone ( $2\nu_4$ ). The fundamental transition, predicted at  $1081.4\text{ cm}^{-1}$ , should be a good candidate to evidence a parity violation effect between the two enantiomers, with the support of experimental techniques developed in Chardonnet's laboratory, either of the type saturation-spectroscopy<sup>5</sup> or in the near future from a two-photon Ramsey fringe experiment on a molecular beam.<sup>12</sup> In relation with this latter project, the possibility of obtaining an infrared absorption spectrum of CHFClI from a continuous seeded supersonic expansion gives confidence for validating the principle of a parity violation measurement with a molecular beam. Although the very low rotational temperatures achieved in the supersonic expansion strongly limit the spectral range of possible coincidences with the CO<sub>2</sub> laser, about ten could be obtained with the P and R-branch transitions of the  $9\text{ }\mu\text{m}$  band of the CO<sub>2</sub> laser, particularly if one considers a tuning range up to  $\pm 15\text{ GHz}$  for sub-Doppler spectroscopy with frequency fixed lasers. High resolution infrared spectra can be now carried out and analysed in order to select among all the rovibrational transitions the most favourable molecular resonance with a CO<sub>2</sub> laser line.

Experimental results from supersonic jet and cell (at room temperature) coupled to a high resolution Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer are presented as well as preliminary routes for the rovibrational analysis of CHFClI.

Fig. 1 displays two FTIR spectra of the  $\nu_4$  band of CHFClI recorded at  $0.008\text{ cm}^{-1}$  resolution in a room temperature static cell (a) and in a supersonic expansion (b), respectively. The stick spectrum in Fig. 1c just serves to indicate some possible coincidences with P( $J_{K_a K_c}$ ) and R( $J_{K_a K_c}$ ) lines of the  $9.4\text{ }\mu\text{m}$  band of the CO<sub>2</sub> laser. At the present time the spectral analysis is not advanced enough to propose some assignments of the hyperfine structure which could enable the selection of the most favorable resonance.

Fig. 2a displays a cell spectrum recorded in the same experimental conditions as that in Fig. 1a, but at full resolution ( $0.002\text{ cm}^{-1}$ ) with an expanded view of P( $J_{K_a K_c}$ ) lines in the region  $1056\text{--}1057\text{ cm}^{-1}$ . A characteristic PQR structure with a fine structure in the P and R branches is clearly visible for all the FTIR spectra. A significant variation of the intensity of the lines in the  $\nu_4$  vibration–rotation band as a

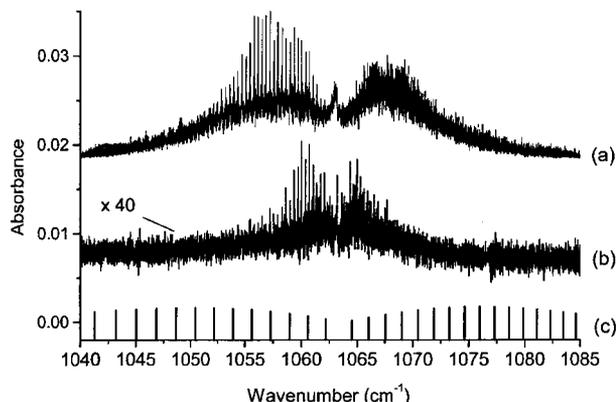


Fig. 1 FTIR spectra of the  $\nu_4$  band of CHFClI recorded at  $0.008\text{ cm}^{-1}$  resolution (a) in a room temperature static cell; (b) in a supersonic expansion respectively; (c) stick spectrum of P( $J_{K_a K_c}$ ) and R( $J_{K_a K_c}$ ) lines of the  $9.4\text{ }\mu\text{m}$  band of the CO<sub>2</sub> laser.

function of  $J$  is observed between cell and jet conditions. The separation  $\Delta\nu_{\text{max}}^{\text{PR}}$  of the two maxima of the P and R branches being approximately proportional to  $[(A + B + C)T]^{1/2}$  for an asymmetrical top molecule,<sup>38</sup> where  $A$ ,  $B$  and  $C$  are the rotational constants in the ground state of the transition, one can estimate the rotational temperature of the jet spectrum to about  $70\text{ K}$ , with a rotational distribution centered around  $J_{\text{max}} = 10$ .

Before starting the rovibrational analysis, several points must be examined in detail: firstly, the possible congestion of cell spectra resulting for a low symmetry molecule from several hot bands of the low frequency vibrations (five between  $200$  and  $800\text{ cm}^{-1}$ ), secondly the presence of two major isotopomers in natural abundance (CHF<sup>35</sup>ClI =  $75.8\%$ , CHF<sup>37</sup>ClI =  $24.2\%$ ), thirdly the hyperfine structure of iodine which displays a large splitting in the microwave spectrum, and finally the occurrence of vibrational perturbations between  $\nu_4$  and other vibrational states near in energy.

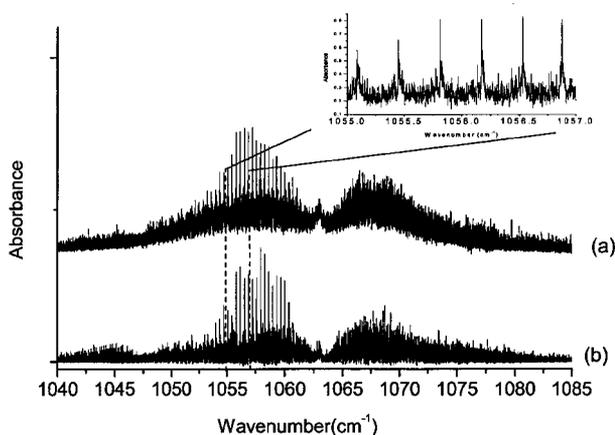


Fig. 2 (a) Cell spectrum recorded in the same experimental conditions as that in Fig. 1a, but at full resolution ( $0.002\text{ cm}^{-1}$ ) with an expanded view of P( $J_{K_a K_c}$ ) lines in the region  $1056\text{--}1057\text{ cm}^{-1}$ . (b) a first synthetic calculated spectrum about the  $\nu_4$  fundamental of CHFClI.

As a first result, only the isolated contribution of the  $\nu_4$  fundamental band, neglecting all types of interactions with other modes, is introduced and we proceed as follows. Taking advantage of the large spectral simplification due to jet cooling, a direct line-by-line assignment is made simpler for low  $J$  transitions, in order to determine approximate excited-state constants with fixing the ground state constants to the microwave results.<sup>39</sup> These spectroscopic parameters are then optimized using a least-squares fit with the program WANG<sup>40</sup> of about one thousand assigned lines and finally included in the 300 K cell spectrum at  $0.002\text{ cm}^{-1}$  for refining the set of rotational constants, centrifugal distortion constants and band centers for each isotopomer. A first synthetic spectrum about the  $\nu_4$  fundamental of CHFClI is presented in Fig. 2b.

### Synthesis of (+)- and (-)-CHFClI

For an accurate PV test it is necessary to have the two enantiomers of CHFClI available. Their synthesis was investigated by first resolving FClI $\text{CCO}_2\text{H}$  and then by using a highly enantioselective decarboxylation reaction. For the resolution of chiral carboxylic acids, it is often convenient to use classical commercially available chiral amines to prepare diastereomeric salts and to resolve them by crystallization in an appropriate solvent.<sup>41</sup> This method is convenient in our context because it will enable preparation of large quantities of enantiomerically enriched material for the subsequent spectroscopy in a supersonic beam, which requires large quantities of compound. Among the classical chiral amines tried for the resolution by crystallization, the best results were obtained with (-)-strychnine and either  $\text{CHCl}_3$  or MeOH as solvent for the crystallization. Indeed, after one crystallization in  $\text{CHCl}_3$  at room temperature of the 50:50 mixture {(±)-FClI $\text{CCO}_2\text{H}$ ,(-)-strychnine}, the diastereomeric *n* salt **8a** *i.e.* {(+)-FClI $\text{CCO}_2\text{H}$ ,(-)-strychnine} crystallized with 67–72% diastereomeric excess (de). The diastereomeric excess could directly be read from the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of the salts in  $\text{CDCl}_3$  at 200 MHz.<sup>42</sup> An enantioenriched sample of (+)-CHFClI with 63.3% ee could subsequently be obtained by decarboxylation of the strychninium *n* salt with 67% de in triethyleneglycol at 110 °C and 100 mm Hg with 30% yield (Scheme 2).<sup>14</sup> On the other hand, the use of MeOH enabled

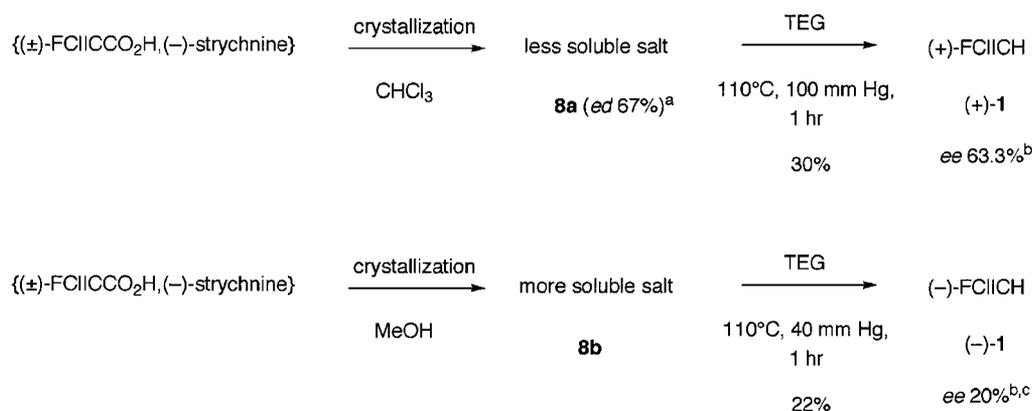
recovery from the mother liquors of the *p* salt **8b** *i.e.* {(–)-FClI $\text{CCO}_2\text{H}$ ,(–)-strychnine} less than 50% de. The decarboxylation of the strychninium *p* salt **8b** in triethyleneglycol at 110 °C and 40 mm Hg gave (–)-CHFClI with 20.5% ee and with 22% yield. Due to the high solubility of the strychninium *p* salt in MeOH, the (–) enantiomer was contaminated with MeOH.

The ee's of (+)- and (–)-CHFClI were determined by two different methods. For the (+) enantiomer, an ee of 63.3% was determined in Schurig's laboratory by analytical gas chromatography on a Chirasil- $\gamma$ -Dex column under cryogenic conditions.<sup>43,44</sup> The ee of the (–) enantiomer was measured *via* the host–guest complexation process of CHFClI by a chiral thiomethylated cryptophane ((–)-**7**) as described below.

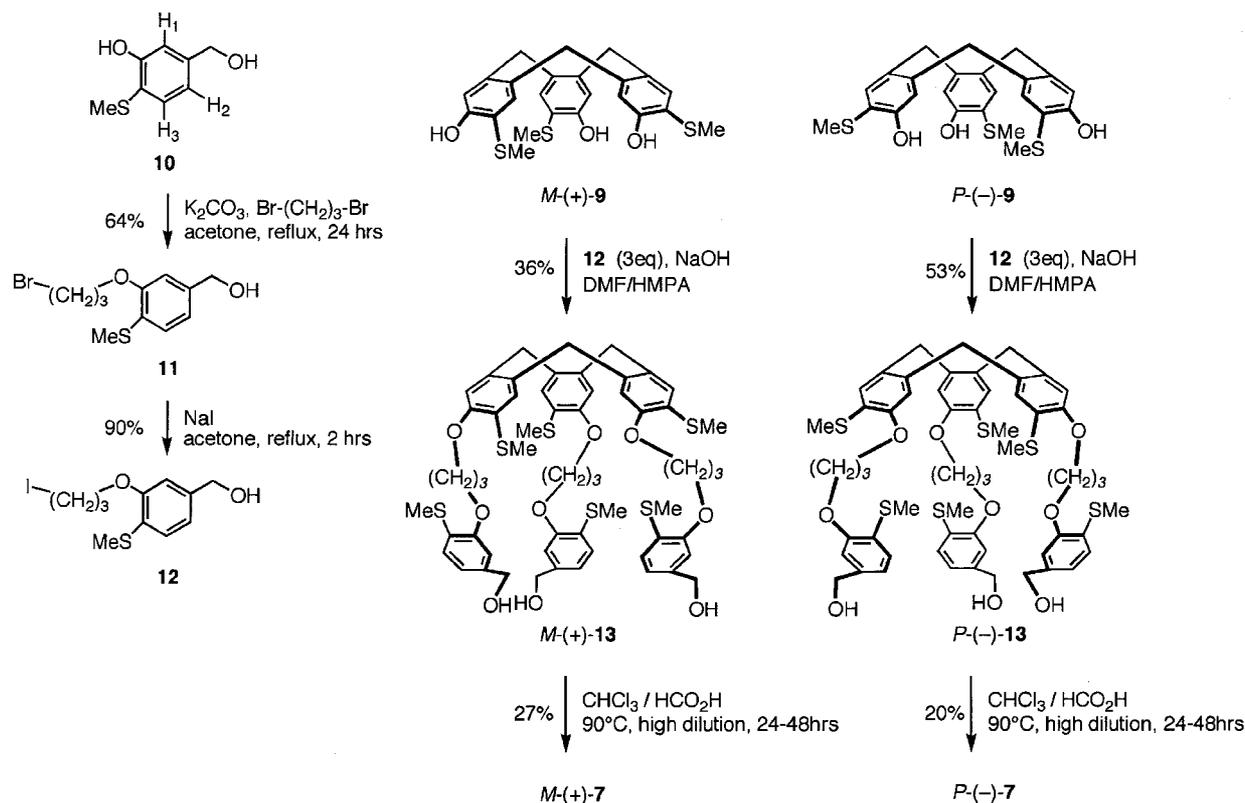
### Enantioselective recognition of CHFClI by a chiral thiomethylated cryptophane

Cryptophane **7**<sup>45</sup> was prepared for the first time in enantiomerically enriched form, by using the template method which consists of cyclotrimerizing a resolved and functionalized cyclotrimeratrylene (CTV). Indeed, as described in Scheme 3, CTV's *M*-(+)- and *P*-(–)-**9** were prepared by an already known procedure<sup>57</sup> then functionalized to (+)- and (–)-**13** with appropriate benzylic alcohols **12** then cyclotrimerized under high dilution conditions. From a synthetic point of view, the templated method was found to be more efficient than the direct method described in ref. 45. However, because high temperature conditions were needed (up to 90 °C over 24–48 h), racemization occurred during this step. This is the reason why (+)- and (–)-**7** were obtained with 81.6 and 65.6% ee's (Fig. 3). The former ee's could be determined by analytical HPLC on a Regis (*S,S*) Whelk-O1 column (eluent hexane/THF 40 : 60).<sup>46</sup> This method is much more convenient than the former one using a less stable column (Chiralpak-OT(+)).<sup>47</sup> The two CD spectra of (+)- and (–)-**7** were also recorded and showed the same CD patterns as their CTV parents and allowed assignment of the *M*-(+) and *P*-(–) absolute configuration for **7**.

The molecular recognition process was observed by proton and fluorine NMR and appeared to be slow at these NMR timescales (as in the case of the chloroform complexation<sup>45</sup>). Interestingly, cryptophane (±)-**7** forms with (+)- and (–)-I



**Scheme 2** Synthesis of (+)- and (–)-**1** by decarboxylation of partially resolved strychninium salts **8a** and **8b**. <sup>a</sup> Diastereomeric excess determined by  $^{19}\text{F}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$ , see ref. 14. <sup>b</sup> Enantiomeric excess determined by GC on a chiral stationary phase, see ref. 14. <sup>c</sup> Enantiomeric excess determined by  $^{19}\text{F}$  NMR using cryptophane(–)-**7**.



**Scheme 3** Synthesis of *M*-(+)- and *P*-(-)-cryptophane-E-(SCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> **7** by the template method starting from resolved cyclotrimeratrylenes *M*-(+)-**9** and *P*-(-)-**9**.

diastereomeric complexes which could be visualized by <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> at 300 K (Fig. 4). Under these conditions, the respective association constants were found to be 37 M<sup>-1</sup> for the {*R*-(-)-**1** @ *P*-(-)-**7**}/{*S*-(+)-**1** @ *M*-(+)-**7**} diastereomer and 29 M<sup>-1</sup> for the {*S*-(+)-**1** @ *P*-(-)-**7**}/{*R*-(-)-**1** @ *M*-(+)-**7**} one (within 15% error) which revealed a low enantioselectivity. Cryptophane (-)-**7** was subsequently used to determine the ee of enantioenriched (-)-CHFClI. Indeed, the latter was found to be 23 ± 3% with the use of (-)-**7** having 65.6% ee by <sup>19</sup>F NMR in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> at 300 K and at 471.4 MHz (see Fig. 5). More accurately a 20.5% ee was obtained for the same (-)-**1** sample when using analytical GPC on a Chirasil-γ-Dex column under cryogenic conditions.

### Vibrational circular dichroism

Vibrational circular dichroism (VCD) which measures the difference in absorbance for left and right circularly polarized light for a vibrational transition, is a well established technique for identification of absolute configuration.<sup>48–50</sup> The method involves comparison of observed VCD spectra with calculated VCD intensities for a specified enantiomer, carried out at the density functional theory (DFT) level.<sup>49,51</sup>

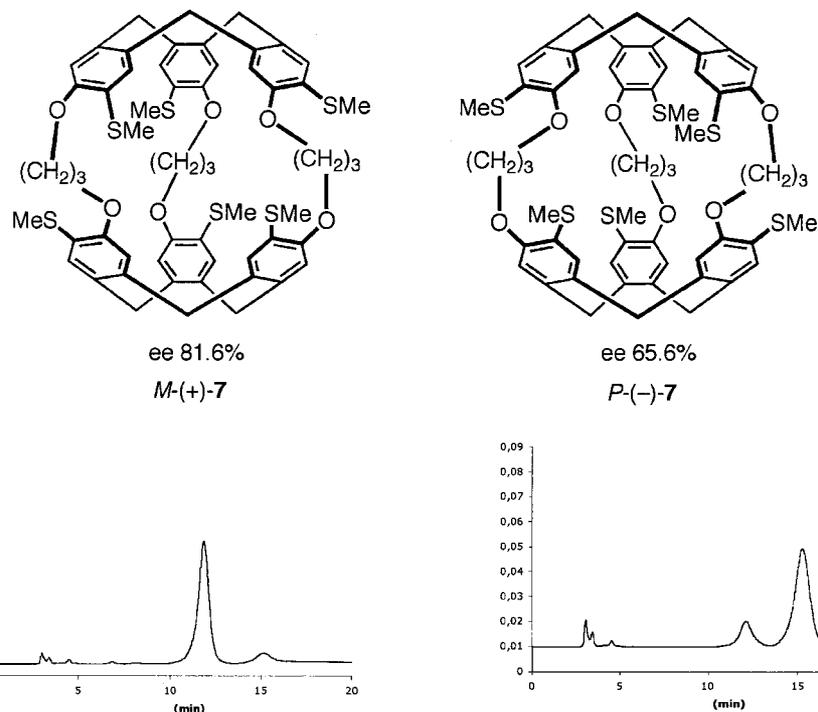
Observed IR and VCD spectra are displayed in Fig. 6. Larger VCD noise was observed for the 1060 cm<sup>-1</sup> band because the maximum absorbance is near 1.4. Difficulties with racemization of the sample during the 6 h measurement and subsequent storage in the cell or on the vacuum line at room temperature with some exposure to fluorescent lights pre-

cluded additional measurements at reduced pressure and/or longer collection times.

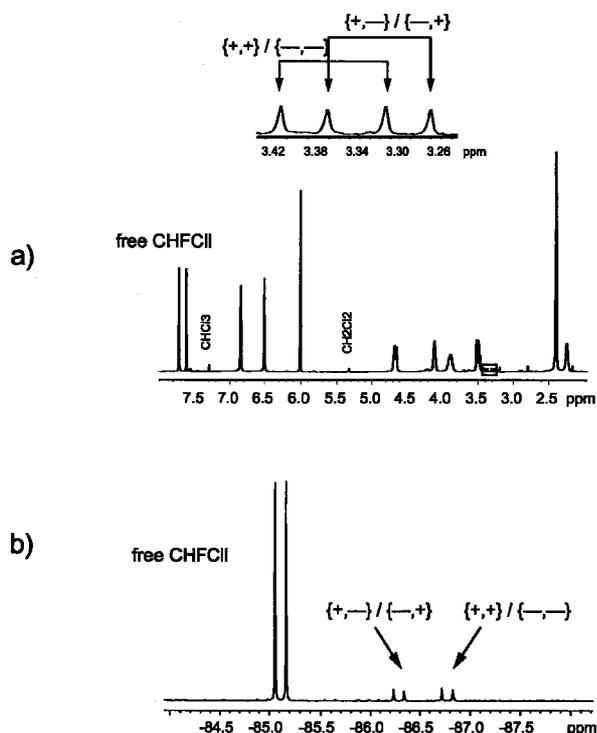
The observed spectra show different band contours in the IR and VCD spectra for the same vibrational mode. In order to identify an absolute configuration, the measurements were made on a gas phase sample. Consequently, the VCD intensity must be integrated over the full rotational band contour of the spectrum for comparison with calculations about a non-rotating molecule. Such integration yields net positive VCD intensity for the band near 1060 cm<sup>-1</sup> (C–F stretch with C–H–Cl–I umbrella motion) and net negative VCD intensity for the band near 1170 cm<sup>-1</sup> (H–C–I deformation). The VCD intensity for the band at 1299 cm<sup>-1</sup> is too weak for accurate intensity measurement. The band contours will be discussed further below.

The five DFT calculations with a variety of functionals and basis sets yielded similar calculated frequencies and IR intensities, and the same VCD signs for all modes. The calculated frequencies, normal mode assignments and IR and VCD intensities are gathered in Table 3 for the B3LYP/SDD calculation, with comparison to observed frequencies obtained from Raman spectra of liquid CHFClI. This basis set gave the best agreement with observed relative IR and VCD intensities.

The observed IR and VCD spectra of the gas-phase sample are compared to the B3LYP/SDD calculation in Fig. 7. The anisotropy ratios ( $g = \Delta A/A$ ) measured from peak areas of the observed IR and VCD bands centered at 1170 and 1060 cm<sup>-1</sup> are  $2 \times 10^{-5}$  and  $+5 \times 10^{-5}$ , respectively, approximately ten times larger than the corresponding calculated anisotropy



**Fig. 3** Enantiomeric excess determination of *M*-(+)- and *P*-(-)-7 by HPLC on a Regis (*S,S*) Whelk-O1 column (eluent THF/pentane 60 : 40, 1 ml min<sup>-1</sup>).



**Fig. 4** Complexation process of (±)-CHFCII **1** by (±)-cryptophane-E-(SCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> **7** in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and at 300 K. (a) <sup>1</sup>H NMR spectra at 500 MHz; the signals corresponding to the two diastereomeric complexes are expanded. b) <sup>19</sup>F NMR spectra at 471.4 MHz.

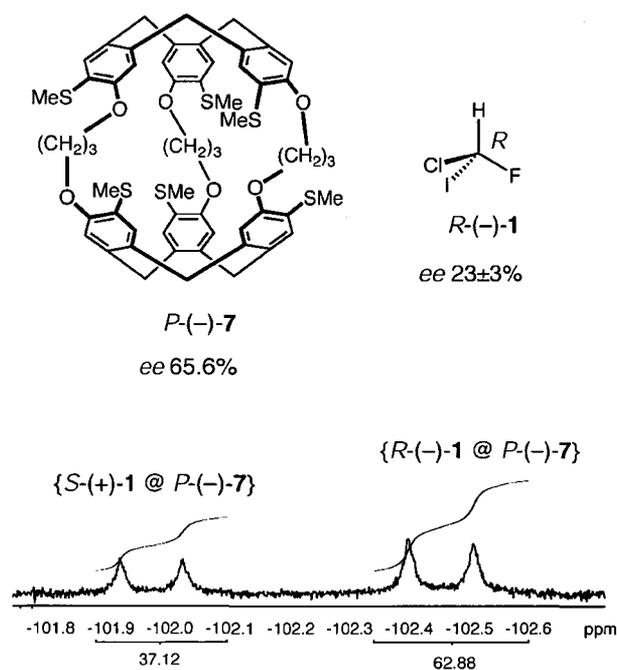
ratios ( $g = 4R/D$ , from Table 3),  $3 \times 10^{-6}$  (1197 cm<sup>-1</sup>) and  $+6 \times 10^{-6}$  (990 cm<sup>-1</sup>). We note, however, that the uncertainty in the measured anisotropy ratios is large, because of the VCD noise level.

From the agreement in sign of the integrated VCD intensity for the two prominent VCD features, the C–F stretch (1060 cm<sup>-1</sup>, positive) and the H–C–I deformation (1170 cm<sup>-1</sup>, negative) bands, and the corresponding bands in all five calculations, this study unambiguously identifies the absolute configuration as (*S*)-(+)-fluorochloriodomethane, in agreement with the previous assignment based on DFT calculations of the specific rotation.<sup>14</sup>

Few studies of rotational-vibrational VCD have appeared in the literature.<sup>52–56</sup> For our measurements of *trans*-dideuteriocyclopropane<sup>52,53,55</sup> and *trans*-dideuteriooxirane,<sup>54</sup> with C<sub>2</sub> symmetry, the band contours for the IR and VCD were similar, and the sign of the P, Q and R rotational branches is the same for each mode. For gas-phase methyloxirane, Polavarapu<sup>56</sup> identified two modes for which the central Q-branch envelope had a sign opposite to that of the P- and R-branch envelopes. This observation was explained in terms of an accidental symmetric top molecule for which different components of the rotational strength scalar product contribute to different rotational branches. The rotational strength expression for mode *a* is

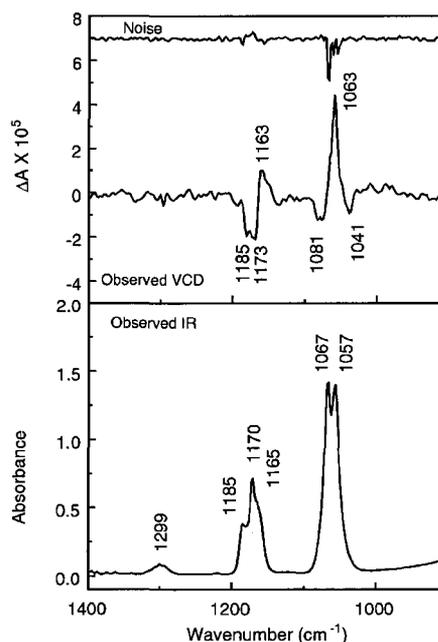
$$R^a = \text{Im}(\hat{\mu}_{01} \cdot \hat{m}_{10})$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left[ \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial Q_a} \right)_0 \left( \frac{\partial m_x}{\partial P_a} \right)_0 + \left( \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_a} \right)_0 \left( \frac{\partial m_y}{\partial P_a} \right)_0 + \left( \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_a} \right)_0 \left( \frac{\partial m_z}{\partial P_a} \right)_0 \right] \quad (6)$$



**Fig. 5** Enantiomeric excess determination of (-)-1 by  $^{19}\text{F}$  NMR in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  at 300 K using cryptophane (-)-7 as a chiral complexing agent. Two doublets corresponding to diastereomeric host-guest complexes  $\{(+)-1 @ (-)-7\}$  and  $\{(-)-1 @ (-)-7\}$ .

where the scalar product of the dipole transition moments has been expressed in the last equality for components along axes  $x$ ,  $y$  and  $z$  in the harmonic approximation, where  $Q_a$  is the normal mode,  $P_a$  is the conjugate momentum,  $\mu$  is the electric dipole moment of the molecule and  $m$  is the magnetic dipole moment of the molecule. For the case of methyloxirane,<sup>56</sup> the  $\Delta K = 0$ ,  $Q$ -branch transitions depend on the  $x$ -term in eqn (6) with the  $x$ -axis along the principal axis with least moment of inertia, whereas the  $\Delta K = \pm 1$  branches depend on the  $y$  and  $z$  terms, along the intermediate ( $y$ ) and largest moment of inertia axes ( $z$ ). Since these individual components of the scalar product sum can have different signs, the rotational VCD band contour need not be monosignate nor identical to the absorption band contour. Chlorofluoroiodomethane is an asymmetric top with calculated moments of inertia ( $\text{amu}\cdot\text{\AA}^2$ ) 86.8, 371.5 and 447.1 (0.195, 0.046, 0.038  $\text{cm}^{-1}$ ). As shown in Fig. 8, the B3LYP/SDD calculations place the dipole deriva-

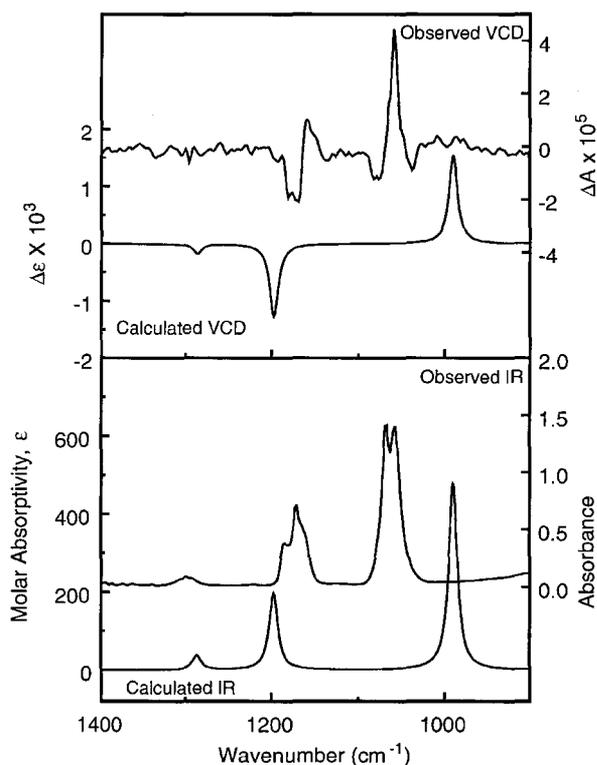


**Fig. 6** IR (lower frame) and VCD (upper frame) spectra of (+)-fluorochloriodomethane,  $\sim 100$  torr, in  $5\text{ cm}^{-1}$  gas cell equipped with  $\text{BaF}_2$  windows,  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution, 6 h collection, instrument optimized at  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

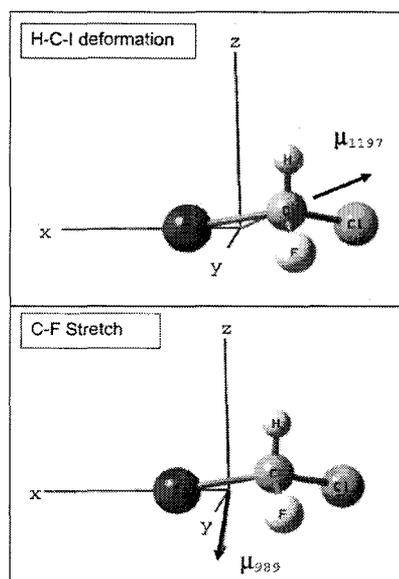
tive for the C–F stretch (calculated frequency  $989\text{ cm}^{-1}$ ) in the  $yz$ -plane, with expected rotational band contour classified as a mixture of types B (with two prominent wings and a central minimum) and C (central peak and moderate wings). The dipole derivative for the H–C–I deformation (calculated frequency  $1197\text{ cm}^{-1}$ ) is in the  $xy$ -plane, with an expected hybrid band contour of type A (central maximum with weak wings) and B. It is interesting to note that the experimental IR band contour for the C–F stretch appears to be dominated by the type B contribution with two prominent wings and a central minimum, whereas the VCD contour for this band exhibits a central peak and moderate wings (of the opposite sign) characteristic of the type C contribution. The VCD band contour exhibits a central branch of same sign as the high-frequency wing and of opposite sign with respect to the low-frequency wing. Further analysis of the band contours is not possible without higher quality VCD spectra.

**Table 3** Observed and calculated normal modes of  $\text{CHClFI}$

Mode	Observed frequency (Raman)	Calculated frequency (DFT B3LYP/sdd; unscaled)	$10^{40} \times$ Calculated dipole strength/ $\text{esu}^2\text{ cm}^2$	$10^{44} \times$ Calculated rotational strength/ $\text{esu}^2\text{ cm}^2$	Assignment (largest contribution)
1	197	185	0.4	0.1	Cl–Cl–I deformation
2	274	259	1.8	-0.3	F–C–I deformation
3	418	371	14.2	0.5	Cl–C–F deformation
4	587	563	356.5	-12.7	C–I stretch
5	764	684	1237.3	10.1	C–Cl stretch
6	1053	990	837.7	6.7	C–F stretch
7	1180	1197	284.2	-4.5	H–C–I deformation
8	1301	1286	49.3	0.6	H–C–F deformation
9	3150	3215	5.6	-1.7	C–H stretch



**Fig. 7** Comparison of IR (lower frame) and VCD (upper frame) observed for (+)-CHFClI in the gas phase (right axes) and calculated for (S)-CHFClI (left axes) at the DFT level, B3LYP functional, SDD basis set (6 cm<sup>-1</sup> half-width Lorentzian bands).



**Fig. 8** Calculated geometry, inertial axes and dipole derivatives ( $\mu$ , with subscript indicating calculated frequency in cm<sup>-1</sup>) for (S)-CHFClI, (DFT: (B3LYP functional/SDD basis set), for two normal modes.

## Conclusion

A complete investigation has been conducted on chlorofluoriodomethane, one of the most simple model chiral molecule. Racemic CHFClI has been synthesized in multigram quantities, its spectroscopic parameters for the vibrational ground state have been determined by microwave spectroscopy whereas the rovibrational analysis of the C–F stretching band is under investigation. This spectroscopic analysis is one of the most important steps in the perspective of future  $\Delta E_{PV}$  measurements by ultrastable CO<sub>2</sub> laser spectroscopy because it will enable selection of the most appropriate absorption line for the final PV test. For this purpose it has been shown that it is possible to prepare the two partially enriched S-(+) and R-(-)-1 enantiomers, whose absolute configuration has been determined by VCD studies in the gas phase. Finally, the enantioselective complexation process by a chiral cryptophane has shown to be effective and to be a practical tool for ee measurements. For future work, a way to improve the enantiomeric enrichment of (+)- and (-)-CHFClI would be to use gas chromatography on a chiral phase on the preparative scale.

## Experimental

### 1. Sample preparation

**General.** <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- and <sup>19</sup>F-NMR spectra were recorded on a Bruker DPX 200 spectrometer (at 200 MHz for <sup>1</sup>H, 50.4 MHz for <sup>13</sup>C and 188.6 MHz for <sup>19</sup>F) and on a Varian Unity+ spectrometer (at 500 MHz for <sup>1</sup>H and 471.4 MHz for <sup>19</sup>F). Melting or decomposition temperatures were measured using a Perkin-Elmer DSC7 microcalorimeter. Elemental analyses were carried out by the Service Central d'Analyses, CNRS. Specific rotations (in ° cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) were measured in a 1 dm thermostated quartz cell on a Jasco-P1010 polarimeter. Circular dichroism spectra were recorded on a CD6 Jobin-Yvon dichrograph. [D<sub>2</sub>]tetrachloroethane was purchased from Eurisotop. Compounds **2**, **4**, **5**, **6** and (+)-**1** were prepared as previously described.<sup>14</sup> Cyclotrimeratrylenes (+)- and (-)-**9** and benzylic alcohol **10** were prepared according to literature.<sup>57</sup>

**(±)-Chlorofluoriodomethane ((±)-1).** 25 g (43.6 mmol) of the {(±)-**2**, (-)-strychnine} salt in triethyleneglycol TEG (100 mL) was decarboxylated, by heating at 110 °C, under 110 mmHg, and under stirring for 1 h. 2.8 g (33%) of (±)-**1** was collected in a liquid nitrogen trap. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.62 (d, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 50.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 55.04 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 308.4 Hz). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>; CFCl<sub>3</sub> as internal reference) δ -86.99 (d, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 50.2 Hz). <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>; CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H as internal reference) δ -11.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 50.3 Hz) in agreement with literature data.<sup>11</sup>

**(-)-Chlorofluoriodomethane ((-)-1).** A solution of 6.57 g of the {(±)-**2**, (-)-strychnine} salt in 35 mL of MeOH was allowed to crystallize at room temperature for one day under stirring. After filtration, 3.758 g (57%) of the {(+)-FClCCO<sub>2</sub>H,(-)-strychnine} salt **8a** was obtained as a yellow precipitate, de 67% (determined by <sup>19</sup>F NMR in CDCl<sub>3</sub> at

200 MHz). From the mother liquors, after evaporation of the solvent, 2.644 g (40%) of the  $\{(-)\text{-FCIICCO}_2\text{H}_2(-)\text{-strychnine}\}$  salt **8b** was obtained, and subsequently decarboxylated in TEG (10 mL) by heating at 110 °C, under 40 mmHg, and under stirring for 1 h. 200 mg (22%) of  $(-)\text{-1}$  was collected in a liquid nitrogen trap. Enantiomeric excess 20.5% (analytical gas chromatography on a Chirasil- $\gamma$ -Dex column under cryogenic conditions<sup>14</sup>).

**3-[(3-bromopropyl)oxy]-4-methylthiobenzenemethanol 11.** A mixture of 3-hydroxy-4-methylthiobenzyl alcohol (4.64 g, 27 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.88 g, 28 mmol) and 1,3-dibromopropane (6 mL, 58 mmol) in acetone (50 mL) was refluxed for 24 h. The solvent was stripped off and the residue was taken up in a mixture of water and diethyl ether. The organic layer of the filtrate was washed with aqueous (10%) KOH, with water, dried over sodium sulfate and evaporated. Column chromatography ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  9 : 1) gave 5.08 g (64%) of pure 3-[(3-bromopropyl)oxy]-4-methylthiobenzenemethanol **11**. Mp 83 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.09 (d,  $\text{H}_3$ ,  $^3J_{32} = 8.0$  Hz); 6.88–6.94 (m,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_2$ ); 4.63 (d,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 5.0$  Hz); 4.17 (t,  $\text{OCH}_2$ ;  $^3J = 5.5$  Hz); 3.66 (t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $^3J = 6.5$  Hz); 2.40 (s,  $\text{SCH}_3$ ); 2.35 (qi,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 6.0$  Hz); 1.64 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 5.0$  Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 155.3 (ArC–O); 138.8 (ArC–C); 126.8 (ArC–S); 125.7 (ArC<sub>3</sub>); 119.9 (ArC<sub>2</sub>); 110.1 (ArC<sub>1</sub>); 66.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 64.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 32.3 ( $\text{CH}_2$ ); 30.1 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 14.5 ( $\text{SCH}_3$ ). Anal calc for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SBr}$ : C, 45.37; H, 5.19. Found: C, 45.3; H, 5.2.

**3-[(3-iodopropyl)oxy]-4-methylthiobenzenemethanol 12.** A mixture of 3-[(3-bromopropyl)oxy]-4-methylthiobenzenemethanol **11** (2.71 g, 9.3 mmol) and NaI (3.19 g, 21.3 mmol) in acetone (25 mL) was refluxed at 40 °C for 2 h. The solvent was evaporated and the residue was taken up in a mixture of water and dichloromethane. The aqueous layer was extracted with dichloromethane, the organic layer was dried over sodium sulfate and evaporated to dryness to give pure **12** (2.84 g, 90). Mp 79 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.09 (d,  $\text{H}_3$ ,  $^3J_{32} = 8.0$  Hz); 6.88–6.94 (m,  $\text{H}_1$  and  $\text{H}_2$ ); 4.63 (d,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 6.0$  Hz); 4.10 (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J = 5.5$  Hz); 3.42 (t,  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $^3J = 6.5$  Hz); 2.40 (s,  $\text{SCH}_3$ ); 2.30 (qi,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 6.0$  Hz); 1.68 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 6.0$  Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 155.2 (ArC–O); 138.8 (ArC–C); 126.8 (ArC–S); 125.7 (ArC<sub>3</sub>); 119.2 (ArC<sub>2</sub>); 110.1 (ArC<sub>1</sub>); 67.9 ( $\text{OCH}_2$ ); 64.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 32.9 ( $\text{CH}_2$ ); 14.5 ( $\text{SCH}_3$ ); 2.8 ( $\text{CH}_2\text{I}$ ). Anal calc for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{SI}$ : C, 39.07; H, 4.47. Found: C, 39.3; H, 4.5.

***M*(+)- and *P*(-)-2,7,13-tris[3-[5-(hydroxymethyl)-2-thiomethylphenoxy]-propyloxy]-3,8,13-trithiomethyl-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononene *M*(+)- and *P*(-)-13.** To a solution of cyclotrimeratrilene *M*(+)-**9** (80 mg, 176  $\mu\text{mol}$ ) in 4.8 mL of DMF/HMPA (1 : 1) was added 100  $\mu\text{l}$  of aqueous NaOH (6.25 M) and the mixture was stirred under argon for 10 min, followed by addition of iodide **10** (0.18 g, 526  $\mu\text{mol}$ ). After the mixture was stirred at rt for 1 h, further amounts of NaOH (100  $\mu\text{l}$ ) and **10** (0.18 g) were added. After a night, the reaction mixture was poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with aqueous HCl (1 M), with water, dried over sodium sulfate and evaporated to dryness. Column chromatography (dichloromethane/acetone

8 : 2) gave *M*(+)-**13** (70 mg, 36%).  $[\alpha]_D^{25} + 122$  (c 0.08, dioxane). Mp 300 °C (decomp).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 6.82–7.10 (m, aromatic H); 4.69 (d,  $\text{H}_a$ ,  $^2J = 13.5$  Hz); 4.53 (d,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 5.5$  Hz); 4.22 (m,  $\text{OCH}_2$ ); 3.56 (d,  $\text{H}_e$ ,  $^2J = 13.5$  Hz); 2.25–2.35 (2s,  $\text{SCH}_3$  and m,  $\text{CH}_2$ ); 1.71 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 5.5$  Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 155.4 and 154.5 (ArC–O); 138.8, 137.6 and 132.0 (ArC–C); 128.3 (ArC–H); 126.6 (ArC–S); 125.5 (ArC–H); 125.2 (ArC–S); 119.7, 112.8 and 110.0 (ArC–H); 77.2 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 65.1 and 65.0 ( $\text{OCH}_2$ ); 36.3 (Ar– $\text{CH}_2$ –Ar); 29.2 (O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ –O); 14.5 and 15.1 ( $\text{SCH}_3$ ). Anal calc for  $\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{O}_9\text{S}_6$ : C, 62.95; H, 6.12; S, 17.69. Found: C, 63.1; H, 6.2; S, 17.5.

The same procedure starting from 110 mg of *P*(-)-**9** gave *P*(-)-**13** (140 mg, 53%).  $-108$  (c 0.32, dioxane).

**Cryptophanes *M*(+)- and *P*(-)-7.** To 160 mL of 99% formic acid stirred at 90 °C, was added dropwise a solution of triol *M*(+)-**13** (70 mg, 64  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  (15 mL) for 24 h. Then the solution was stirred for 22 h at 90 °C. The solution became yellow and heterogenous. The solvent was evaporated under vacuum (some  $\text{CHCl}_3$  was added at the end in the order to facilitate formic acid removal through azeotrope formation). Column chromatography ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) provided 17.7 mg (27%) of *M*(+)-**7**.<sup>58</sup> Enantiomeric excess 81.6% (HPLC on a Regis (*S,S*) Welk-O1 column; eluent THF/pentane 60 : 40, 1 ml  $\text{min}^{-1}$ , wavelength 230 nm). CD (1.07  $10^{-4}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 245.2 (38.7), 273.2 (–38.2), 291.2 (–29.8), 306.6 (20.9), 312.4 (21.2). Mp 300 °C (decomp).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 6.84 (s,  $\text{H}_b$ ); 6.49 (s,  $\text{H}_2$ ); 4.63 (d,  $\text{H}_a$ ,  $^2J = 13.5$  Hz); 4.07 (m, O– $\text{CH}$ – $\text{H}'$ ); 3.85 (m, O– $\text{CH}$ – $\text{H}$ ); 3.47 (d,  $\text{H}_e$ ,  $^2J = 13.5$  Hz); 2.37 (s,  $\text{SCH}_3$ ); 2.22 (m,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 153.8 (ArC–O); 135.9 and 131.3 (ArC–C); 125.4 (ArC–S); 125.2 and 110.9 (ArC–H); 63.8 ( $\text{OCH}_2$ ); 36.4 (Ar– $\text{CH}_2$ –Ar); 30.2 ( $\text{CH}_2$ ); 14.8 ( $\text{SCH}_3$ ). Identical to literature.<sup>45</sup>

The same procedure starting from 127 mg of *P*(-)-**13** gave *P*(-)-**7** ((24.1 mg, 20%). Enantiomeric excess 65.6% (HPLC on a Regis (*S,S*) Welk-O1 column; eluent THF/pentane 60 : 40, 1 ml  $\text{min}^{-1}$ , wavelength 230 nm). CD (8.42  $10^{-5}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 245.6 (–29.4), 274.8 (32.4), 293 (30), 309 (–15.6), 311.8 (–16.6).

**NMR experiments.** The sample consisting of ( $\pm$ )-cryptophane-E-( $\text{SCH}_3$ )<sub>6</sub> and ( $\pm$ )-CHFCII was prepared by mixing 5 mg (4.8  $\mu\text{mol}$ ) of ( $\pm$ )-**7** and 1  $\mu\text{l}$  (11.8  $\mu\text{mol}$ ) of ( $\pm$ )-**1** in 0.7 mL of  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ . The sample consisting of ( $\pm$ )-cryptophane-E-( $\text{SCH}_3$ )<sub>6</sub> and ( $\pm$ )-CHFCII was prepared by mixing 3 mg (2.9  $\mu\text{mol}$ ) of ( $\pm$ )-**7** and 1.7  $\mu\text{l}$  (20.4  $\mu\text{mol}$ ) of ( $\pm$ )-**1** in 0.7 mL of  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ . Each experiment was performed twice.

**Fourier transform microwave spectrometer.** Rotational spectra in the 6–20 GHz spectral range were recorded using the Lille FTMW spectrometer.<sup>59</sup> A gas mixture of 3 mbar of  $\text{CHCl}_3$  completed with neon as carrier gas to a total pressure of 1 bar was prepared. Gas pulses were then expanded into the vacuum tank through a pulsed nozzle to create a supersonic beam. The supersonic beam cools the gas to a few Kelvin which considerably reduces the number of observable transitions. Gas pulses are introduced into the vacuum tank by means of a pulsed solenoid nozzle. The molecules are then polarized by a microwave pulse and the molecular free

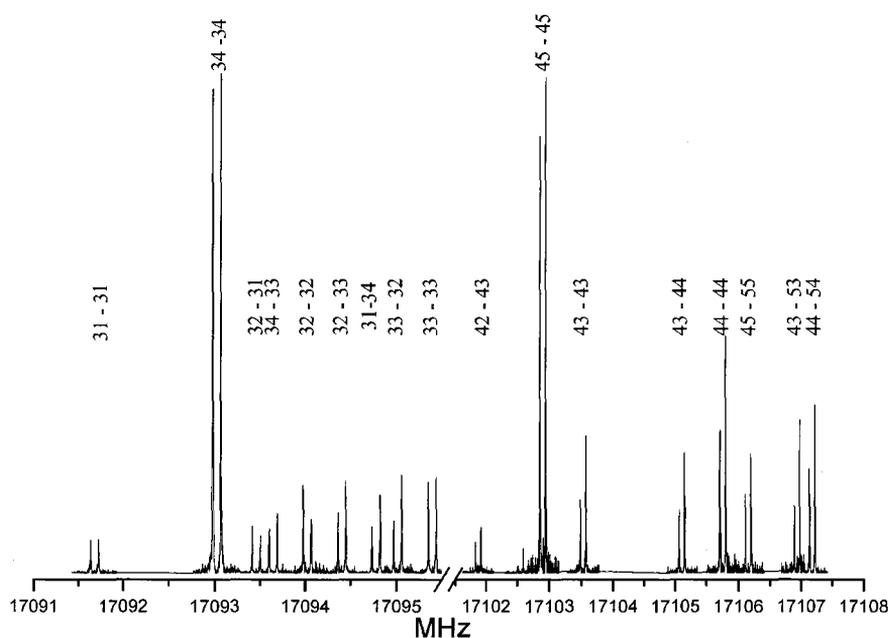
induction decay signal, after amplification is frequency down-converted. As the nozzle is inserted in the centre of the fixed mirror of the Fabry-Perot cavity, the supersonic expansion is parallel to the optical axis of the cavity. Each transition is divided into two Doppler components. The central frequencies of the lines are determined by averaging the frequencies of the two Doppler components after transformation of 4096 data points time domain signal, leading to a digital resolution of 2.4 kHz in the spectrum. The accuracy of frequency measurements is estimated to be better than 3 kHz. The linewidth for a typical, well-resolved line is 10 kHz. Such a high resolution spectrum is shown in Fig. 9 (part of the  $4_{13} \leftarrow 3_{03}$  transition around 17 GHz). The three  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$ -types of transition have been observed. At the same microwave pulse length, the optimal microwave powers to polarize the molecules were found to be around 20 mW for  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  type transitions and 4 mW for  $\mu_c$ -type transitions, respectively (which indicates that  $\mu_c > \mu_b \approx \mu_a$  in agreement with the *ab initio* predictions). All the FTMW data were weighted according to the frequency measurement accuracy (3 kHz).

**Millimetre spectra.** Several high- $J$  lines of CHClFI have been observed at room temperature in the 270–350 GHz range and recorded at a pressure of about 0.13 mbar. All spectra were measured with the Lille computer-controlled MMW spectrometer using a phase-stabilized backward-wave-oscillator source and a He-cooled InSb bolometer (Queen Mary College) detector. The accuracy of the measurements is equal to 50 kHz. However several lines are broadened by the quadrupole hyperfine structure or the  $K$  degeneracy, and can only be resolved when the frequency difference reaches 400 kHz. All these blended lines were individually weighted, between two and four times the measurement accuracy, in accordance with the obs – calc values. This procedure was

carefully applied in order to not bias the fit, and for reaching as meaningful frequencies as possible.

**Rovibrational spectroscopy.** Our continuous supersonic jet-FTIR spectrometer device has been described in detail elsewhere.<sup>60</sup> Briefly, CHFClI is seeded in argon at about 40% by sweeping the rare gas over the chiral molecule maintained at room temperature in a pyrex flask. The CHFClI/Ar mixture is then expanded at a stagnation pressure of about 700 mbar through a circular nozzle of 250  $\mu\text{m}$  diameter and evacuated by a  $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Varian four stage diffusion pump backed by a  $400 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Roots pump (Edwards EH 500) and a Leybold D60 ( $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) rotary vane pump. In these conditions, the background pressure is typically equal to  $10^{-3}$  mbar with a stagnation pressure of 700 mbar. The supersonic expansion is probed about 2 mm in front of the nozzle by the IR beam coming from a Bruker IFS 120 HR interferometer, which intersects the molecular beam 16 times, crosses a bandpass filter centred around  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM =  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) and finally focusses on a HgCdTe photovoltaic detector (cut-off at  $16 \mu\text{m}$ ).

The small available quantity of racemic CHFClI synthesized (4.3 g) for these continuous gas flow experiments represents a strong limitation to obtain a complete set of excited-state rotational constants, centrifugal distortion constants and band centers with a sufficient accuracy. Therefore our experimental strategy is based on the following considerations: firstly, with a throughput of  $1 \text{ mol h}^{-1}$  and in our seeded jet conditions, the whole CHFClI is consumed after only 20 min of recording. From the  $\text{LN}_2$  cooling traps installed at the end of the pumping system, about 85% of iodochlorofluoromethane injected was recovered after each cycle and could be reused without purification, which increased the recording time by a factor of four. Secondly, scan-by-scan acquisition mode of the



**Fig. 9** Part of the well resolved  $F_1 = 3 \leftarrow 3$  and  $4 \leftarrow 4$  components of the  $J_{K_a K_c} = 4_{13} \leftarrow 3_{03}$  transition of  $\text{CHF}^{35}\text{ClI}$ . The figure is obtained by concatenation of several high resolution spectra obtained after Fourier transformation of 100 coadded free induction decays.

interferograms was operated in order to record an individual phase correction, which contributes to significantly lower the statistical noise of the spectrum. In these conditions, the resulting jet spectrum is the Fourier transform of 50 coadded interferograms recorded at  $0.008\text{ cm}^{-1}$  resolution.

The remaining quantity of CHFClI (about 1 g) was used for cell experiments. The vacuum chamber of our molecular beam device is used as a room temperature static cell with a volume of  $50\text{ dm}^3$  and an absorption length of 5 m, which enables injection of low sample pressures (0.05 mbar for the  $\nu_4$  band of CHFClI). The maximum optical path difference of our Bruker FTIR spectrometer is 2.25 m, resulting in an instrumental bandwidth (full width at half maximum) of  $0.0022\text{ cm}^{-1}$  (unapodized) or  $0.002\text{ cm}^{-1}$  (with boxcar apodization). Two cell spectra, which represent the Fourier transform of 150 and 75 coadded interferograms, have been recorded at 0.008 and  $0.002\text{ cm}^{-1}$  resolution, respectively. During the static cell experiments, a significant evolution in the band contour of the C–F stretching band of CHFClI is observed after 40 min of recording. This is interpreted as resulting from the slow decomposition of the product, and consequently the vacuum chamber is evacuated and fresh CHFClI is reinjected after each cycle of ten scans.

**Gas phase VCD spectroscopy.** A sample of (+)-CHFClI (ee 50%) was transferred on a vacuum line into a 5 cm pathlength gas cell with  $\text{BaF}_2$  windows by condensing into a side-arm of the cell. Spectra were obtained for the gas phase at ambient vapor pressure ( $\sim 100$  torr). IR and VCD spectra were measured on a modified ChiralIR VCD spectrometer (BioTools, Inc., Wauconda, IL) equipped with dual PEM optics to minimize baseline artifacts.<sup>61</sup> VCD spectra were recorded for 6 h in 1 h blocks, at  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution.

Calculations: Optimized geometries, vibrational frequencies and IR and VCD intensities were calculated at the DFT level with Gaussian 03<sup>21</sup> with a variety of basis sets and functionals for the (S)-enantiomer (B3LYP functional with LanL2DZ,<sup>62–64</sup> CEP-121G,<sup>65</sup> and SDD<sup>66</sup> basis sets; B3PW91 functional with LanL2DZ basis set). Calculated intensities were converted to Lorentzian bands with  $6\text{ cm}^{-1}$  half-width for comparison to experiment.

## Acknowledgements

Professor Schurig and Dr Jiang are warmly thanked for their help in measuring the ee's of CHFClI samples with their GPC apparatus. Professor Roussel and Dr Vanthuynne are also warmly thanked for their help in finding the wright conditions for the analytical HPLC separation of cryptophanes. Part of this work was supported by the Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS), contract 41715. Fabrice Willaert is thanked for the millimetre wave measurements.

## References

- 1 T. D. Lee and C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 254–258.
- 2 It has already been observed in nuclear and atomic physics. See (a) C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes and R. P. Hudson, *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1413–1415; (b) M. A. Bouchiat and

- C. C. Bouchiat, *Phys. Lett.*, 1974, **48B**, 111–114; (c) L. M. Barkov and M. S. Zolotarev, *JETP*, 1980, **52**, 360–376; (d) M. A. Bouchiat and C. C. Bouchiat, *Rep. Prog. Phys.*, 1997, **60**, 1351–1396; (e) C. S. Wood, S. C. Bennett, D. Cho, B. P. Masterson, J. L. Roberts, C. E. Tanner and C. E. Wieman, *Science*, 1997, **275**, 1759–1763.
- 3 M. Quack, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 571–586.
- 4 E. Arimondo, P. Glorieux and T. Oka, *Opt. Commun.*, 1977, **23**, 369–372.
- 5 (a) C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé and C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 1554–1557; (b) C. Chardonnet, C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen and C. J. Bordé in *Parity violation in atomic physics and electron scattering*, eds. B. Frois and M. A. Bouchiat, World Scientific, New-York, 1999, pp. 325–355; (c) C. Chardonnet, T. Marrel, M. Ziskind, C. Daussy, A. Amy-Klein and C. J. Bordé, *J. Phys. IV*, 2000, **10–Pr8**, 45–54; (d) M. Ziskind, T. Marrel, C. Daussy and C. Chardonnet, *Eur. Phys. J.*, 2002, **20**, 219–225.
- 6 (a) J. Crassous, C. Chardonnet, T. Saue and P. Schwerdtfeger, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 2218–2224; (b) J. Crassous, F. Monier, J.-P. Dutasta, M. Ziskind, C. Daussy, C. Grain and C. Chardonnet, *ChemPhysChem*, 2003, **4**, 541–548; (c) J. Crassous and A. Collet, *Enantiomer*, 2000, **5**, 429–438.
- 7 P. Schwerdtfeger, J. K. Laerdahl and C. Chardonnet, *Phys. Rev. A*, 2002, **58**, 042508.
- 8 See J. K. Laerdahl and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A*, 1999, **60**, 4439–4453 and references therein.
- 9 P. Schwerdtfeger and R. Bast, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1652.
- 10 R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4259–4267.
- 11 (a) I. Novak, D. B. Li and A. W. Potts, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 465–468; (b) D. B. Li, S.-C. Ng and I. Novak, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 5923–5926.
- 12 A. Shelkownikov, C. Grain, R. J. Butcher, A. Amy-Klein, A. Goncharov and C. Chardonnet, *IEEE J. Quantum Electron.*, 2004, **40**, 1023–1029.
- 13 (a) J. Canceill, L. Lacombe and A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6993–6996; (b) J. Costante-Crassous, T. J. Marrone, J. M. Briggs, J. A. McCammon and A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3818–3823; (c) J. Crassous and S. Hediger, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10233–10240.
- 14 J. Crassous, Z. Jiang, V. Schurig and P. Polavarapu, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, **15**, 1995–2001.
- 15 H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York, 1975.
- 16 W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, 1984.
- 17 P. Thaddeus, L. C. Krisher and J. H. N. Loubser, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 257.
- 18 H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **148**, 371.
- 19 J. Bierón, V. Kellö, P. Pyykkö, A. J. Sadlej and D. Sundholm, *Phys. Rev. A*, 2001, **64**, 052507.
- 20 D. Sundholm and J. Olsen, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 7152.
- 21 J. A. Pople *et al.*, *GAUSSIAN 03 (Revision B.04)*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- 22 *MOLPRO 2000* is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner *et al.*
- 23 P. J. Knowles, C. Hampel and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 3106.
- 24 T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- 25 T. H. Dunning Jr., K. A. Peterson and A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 9244.
- 26 A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll and H. Preuss, *Mol. Phys.*, 1993, **80**, 1431.
- 27 J. M. L. Martin and A. J. Sundermann, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 3408.
- 28 Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/19/03, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.

- 29 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 30 C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 31 J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2822.
- 32 R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
- 33 K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11099.
- 34 J. Gadhi, G. Wlodarczack, J. Legrand and J. Demaison, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **156**, 401.
- 35 E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, London and New York, 1969.
- 36 A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller and M. Quack, *J. Chem. Phys.*, 1996, **106**, 7558.
- 37 Z. Kisiel, L. Pszczolkowsky, W. Caminati and P. G. Favero, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 1778.
- 38 T. Ueda and T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.*, 1968, **28**, 350–372.
- 39 A. Cuisset, J. R. Aviles Moreno, T. R. Huet, D. Petitprez, J. Demaison and J. Crassous, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5708–5716.
- 40 D. Luckhaus and M. Quack, *Mol. Phys.*, 1989, **68**, 745–758.
- 41 J. Jacques, A. Collet and S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, J. Wiley & Sons, New York, 1981.
- 42 The presence of the two chlorine isotopes was also observed by  $^{19}\text{F}$  NMR.
- 43 Octakis(3-*O*-butanoyl-2,6-di-*n*-pentyl)- $\gamma$ -cyclodextrin linked via an octamethylene spacer to polydimethylsiloxane.
- 44 Z. Jiang, J. Crassous and V. Schurig, *Chirality*, 2005, **17**, 488–493.
- 45 For the synthesis of the racemic **7** by the direct method, see C. Garcia, D. Humilière, N. Riva, A. Collet and J.-P. Dutasta, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 2207–2216.
- 46 (a) C. Roussel, A. Del Rio, J. Pierrot-Sanders, P. Piras and N. Vanthuyne, *J. Chromatogr., A.*, 2004, **1037**, 311–328; (b) C. Roussel, J. Pierrot-Sanders and I. Heitmann and P. Piras, in *Chiral Separation Techniques – A Practical Approach*, ed. G. Subramanian, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2001.
- 47 A. Tambuté, J. Canceill and A. Collet, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 1390–1392.
- 48 L. A. Nafie and T. B. Freedman, in *Circular Dichroism: Principles and Applications*, ed. K. Nakanishi, N. Berova and R. Woody, Wiley-VCH, New York, 2nd edn, 2000, pp. 97–131.
- 49 T. B. Freedman, X. Cao, R. K. Dukor and L. A. Nafie, *Chirality*, 2003, **15**, 743–758.
- 50 P. L. Polavarapu and C. Zhao, *J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 727–734.
- 51 P. J. Stephens and F. J. Devlin, *Chirality*, 2000, **12**, 172–179.
- 52 S. J. Cianciosi, K. M. Spencer, T. B. Freedman, L. A. Nafie and J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1913–1915.
- 53 S. J. Cianciosi, N. Ragunathan, T. B. Freedman, L. A. Nafie and J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8204–8206.
- 54 T. B. Freedman, K. M. Spencer, N. Ragunathan, L. A. Nafie, J. A. Moore and J. M. Schwab, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 1619–1629.
- 55 T. B. Freedman, S. J. Cianciosi, N. Ragunathan, J. E. Baldwin and L. A. Nafie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 8298–8305.
- 56 P. L. Polavarapu, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **161**, 485–489.
- 57 C. Garcia, C. Andraud and A. Collet, *Supramol. Chem.*, 1992, **1**, 31–45.
- 58 The faster running *anti* cryptophane *M*-(+)-**7** was accompanied with the slower running *syn* cryptophane which is achiral. For the *syn* and *anti* nomenclature in cryptophanes see A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach and J. Canceill, *Top. Curr. Chem.*, 1993, **165**, 103–129.
- 59 S. Kassi, D. Petitprez and G. Wlodarczak, *J. Mol. Struct.*, 2000, **517–518**, 375.
- 60 M. Goubet, P. Asselin, P. Soulard, M. Lewerenz and Z. Latajka, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 7784–7794.
- 61 L. A. Nafie, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1634–1645.
- 62 T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, ed. H. F. Schaefer III, Plenum, New York, 1976, vol. 3, pp. 1–28.
- 63 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 64 W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284–298.
- 65 W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch and P. G. Jasien, *Can. J. Chem.*, 1992, **70**, 612–630.
- 66 A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll and H. Preuss, *Mol. Phys.*, 1993, **80**, 1431–1441.

## Annexe 10

# Structural and Conformational Properties of 2-Propenylgermane (Allylgermane) Studied by Microwave and Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations

Anne Horn, Harald Møllendal, Jean Demaison, Denis Petitprez,  
Juan Ramon Aviles Moreno, Abdessamad Benidar,  
and Jean-Claude Guillemin

*J. Phys. Chem. A*, **109**, 3822-3829 (2005)



## Structural and Conformational Properties of 2-Propenylgermane (Allylgermane) Studied by Microwave and Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations

Anne Horn,<sup>†</sup> Harald Møllendal,<sup>\*,†</sup> Jean Demaison,<sup>‡</sup> Denis Petitprez,<sup>‡</sup>  
Juan Ramon Aviles Moreno,<sup>‡</sup> Abdessamad Benidar,<sup>§</sup> and Jean-Claude Guillemin<sup>||</sup>

Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033 Blindern, NO-0315 Oslo, Norway,  
Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS 8523, Bât. P5, Université de Lille 1,  
F-59655 Villeneuve d'Ascq, France, Equipe d'Astrochimie Expérimentale, Laboratoire PALMS,  
UMR CNRS 6627, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, F-35042 France, and Laboratoire de Synthèse  
et Activation de Biomolécules, UMR CNRS 6052, Institut de Chimie de Rennes, ENSCR,  
F-35700 Rennes, France

Received: December 15, 2004; In Final Form: February 16, 2005

The structural and conformational properties of allylgermane have been investigated using Stark and Fourier transform microwave spectroscopies, infrared spectroscopy, and high-level quantum chemical calculations. The parent species  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeH}_3$  was investigated by microwave spectroscopy and infrared spectroscopy, while three deuterated species, namely,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CDCH}_2\text{GeH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHDGeH}_3$ , and  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeD}_3$ , were studied only by infrared spectroscopy. The microwave spectra of the ground vibrational state as well as of the first excited state of the torsion vibration around the  $\text{sp}^2\text{--sp}^3$  carbon–carbon bond were assigned for the  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ , and  $^{74}\text{Ge}$  isotopomers of one conformer. This rotamer has an *anticonical* arrangement for the  $\text{C}=\text{C}\text{--C}\text{--Ge}$  chain of atoms. The infrared spectrum of the gas in the  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  range has been assigned. No evidence of additional rotameric forms other than *anticonical* was seen in the microwave and infrared spectra. Several different high-level *ab initio* and density functional theory calculations have been performed. These calculations indicate that a less stable form, having a *synperiplanar* conformation of the  $\text{C}=\text{C}\text{--C}\text{--Ge}$  link of atoms, may coexist with the *anticonical* form. The energy differences between the *synperiplanar* and *anticonical* forms were calculated to be  $5.6\text{--}9.2\text{ kJ/mol}$  depending on the computational procedure. The best approximation of the equilibrium structure of the *anticonical* rotamer was found in the MP2/aug-cc-pVTZ calculations. The barrier to internal rotation of the germyl group was found to be  $6.561(17)\text{ kJ/mol}$ , from measurements of the splitting of microwave transitions caused by tunneling of the germyl group through its threefold barrier.

### Introduction

The literature dealing with structural, conformational, and dynamical properties of compounds possessing the germyl ( $\text{GeH}_3$ ) group is rather limited. Accurate structures are known in some cases, for example, germane ( $\text{GeH}_4$ ),<sup>1,2</sup> the germyl halides ( $\text{GeH}_3\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{F},^3 \text{Cl},^4,5 \text{Br},^5,6$  and  $\text{I},^6$ ), germylacetylene ( $\text{GeH}_3\text{C}\equiv\text{C}\text{--H}$ ),<sup>7</sup> methylgermane ( $\text{H}_3\text{GeCH}_3$ ),<sup>8</sup> ethylgermane ( $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_3$ ),<sup>9</sup> and cyclopropylgermane ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{GeH}_3$ ).<sup>10</sup> Some structural information is available for vinylgermane ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHGeH}_3$ ),<sup>11</sup> (fluoromethyl)germane ( $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{F}$ ),<sup>12</sup> and (chloromethyl)germane ( $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{Cl}$ ).<sup>13</sup> A review of germane and the germyl halides has been given by Bürger and Rahner.<sup>14</sup>

The barrier to internal rotation of the  $\text{GeH}_3$  group has been determined in some cases. This threefold barrier is typically  $5\text{--}7.3\text{ kJ/mol}$  when the germyl group is attached to a  $\text{sp}^3$ -hybridized carbon atom. Examples are  $\text{H}_3\text{GeCH}_3$  ( $5.19$ ),<sup>8</sup>  $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{F}$  ( $5.81(17)$ ),<sup>12</sup>  $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{Cl}$  ( $7.28(17)$ ),<sup>13</sup>  $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_3$  ( $5.98(12)$ ),<sup>9</sup> and cyclopropylgermane ( $5.58(20)\text{ kJ/mol}$ ).<sup>10</sup> The barrier is generally found to be lower than for corresponding silyl ( $\text{SiH}_3$ ) and methyl ( $\text{CH}_3$ ) containing compounds.<sup>9</sup>

Gas-phase studies of the conformational properties of molecules containing the germyl group are rare. This was one motivation to conduct this first study of 2-propenylgermane (allylgermane),  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeH}_3$ .

Allylgermane is an allylic compound. These molecules normally exist as a mixture of two rotamers. In the first of these, the  $\text{C}=\text{C}\text{--C}\text{--Ge}$  chain of atoms takes a *synperiplanar* conformation (dihedral angle  $\approx 0^\circ$ ), while the second rotamer has an *anticonical* conformation (dihedral angle  $\approx 120^\circ$  from *synperiplanar*). These two forms of allylgermane are denoted *sp* and *ac*, respectively, and are drawn in Figure 1, where atom numbering is also indicated.

A variety of methods, including Stark and Fourier transform microwave (MW) spectroscopy, advanced quantum chemical calculations, and infrared (IR) spectroscopy, have been employed in this work to investigate a series of physical properties of the title compound. While the parent species was studied by MW and IR methods, three additional deuterated isotopomers,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CDCH}_2\text{GeH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHDGeH}_3$ , and  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeD}_3$ , were investigated exclusively by IR spectroscopy to assign vibrational modes and at the same time investigate the conformational composition of this compound.

The MW methods are characterized by their extremely high resolution and specificity, making them ideal techniques for conformational studies. IR spectroscopy is also a sensitive

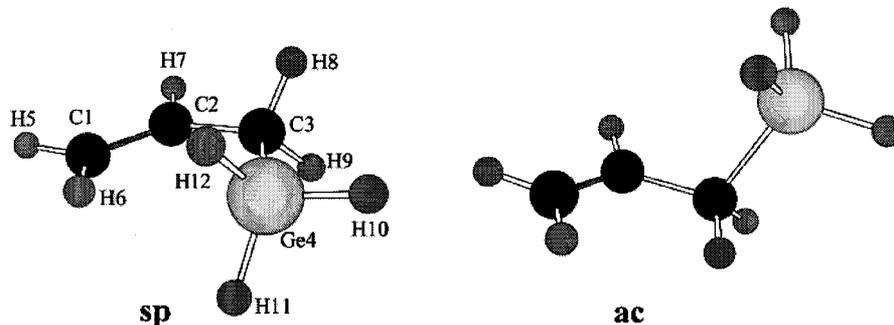
\* Corresponding author. E-mail: harald.mollendal@kjemi.uio.no. Tel.: +47 22 85 56 74. Fax: +47 22 85 54 41.

<sup>†</sup> University of Oslo.

<sup>‡</sup> Université de Lille 1.

<sup>§</sup> Université de Rennes 1.

<sup>||</sup> ENSCR.



**Figure 1.** Two stable rotameric forms of allylgermane. The C1=C2—C3—Ge skeleton is *synperiplanar* in the **sp** conformer and *anticlinal* in the **ac** conformer. Atom numbering is indicated on the **sp** rotamer.

method for the study of conformational composition. Modern quantum chemical calculations are now able to provide useful predictions of molecular properties, even in compounds containing electron-rich elements such as germanium (32 electrons). These calculations are, therefore, a useful supplement to the experimental work.

### Experimental Section

**Materials.** Lithium aluminum hydride, lithium aluminum deuteride, tetraethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme), bis-(cyclopentadienyl)zirconium chloride deuteride (deuterated Schwartz reagent), and 2-propenyltributylstannane were purchased from Aldrich and used without further purification. 2-Propynyltriphenylstannane<sup>15</sup> and (*Z*)-3-deutero-2-propenyltriphenylstannane<sup>16</sup> were prepared as previously reported.

**Synthesis of 2-Propenylgermanes.** Allylgermane was synthesized in two steps. Reaction of 2-propenyltributylstannane with germanium tetrachloride led to the 2-propenyltrichlorogermane, which was then reduced with LiAlH<sub>4</sub> to give the expected product. The same approach was employed to synthesize the three deuterated allylgermanes using a deuterated stannane or LiAlD<sub>4</sub> as the reducing agent.

**2-Propenyltrichlorogermane.**<sup>17</sup> To a 50-mL two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and a nitrogen inlet was introduced germanium tetrachloride (4.28 g, 20 mmol). 2-Propenyltributylstannane (6.62 g, 20 mmol) was added dropwise at room temperature for about 5 min. The mixture was stirred at 40 °C for 3 h. The flask was then attached to a vacuum line equipped with a trap, which was cooled at -50 °C to condense the 2-propenyltrichlorogermane selectively. The product was distilled by heating the reaction mixture up to 40 °C. At the end of the distillation, the trap was disconnected from the vacuum line by stopcocks and allowed to warm to room temperature. 2-Propenyltrichlorogermane (4.05 g, 18.4 mmol) was obtained in a 92% yield. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.90 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH<sub>2</sub>—Ge), 5.38 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 10.2 Hz, CH(*H*)=C), 5.38 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 16.3 Hz, CH(*H*)=C), 5.87 (ddt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 37.0 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 136.5 Hz, CH<sub>2</sub>—Ge), 121.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 155.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 125.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159.8 Hz, CH).

**Synthesis of 2-Propenylgermane.**<sup>18</sup> Caution: *Allylgermane* is pyrophoric and potentially toxic. All reactions and handling should be carried out in a well-ventilated hood.

The apparatus used here was similar to the one described for the preparation of 2-propynylphosphine.<sup>19</sup> To a 250-mL two-necked flask were introduced the reducing agent (LiAlH<sub>4</sub>, 0.76 g, 20 mmol) and tetraglyme (50 mL). The flask was connected to a vacuum line, immersed in a cold bath (0 °C), and degassed.

2-Propenyltrichlorogermane (2.2 g, 10 mmol) in tetraglyme (10 mL) was slowly added with a flex needle through the septum for about 5 min. During and after addition, 2-propenylgermane was distilled off in vacuo from the reaction mixture. A cold trap (-80 °C) selectively removed less volatile products, and 2-propenylgermane was condensed in a second cold trap (-120 °C) to remove the most volatile products (mainly GeH<sub>4</sub>). After disconnecting from the vacuum line by stopcocks, the product was kept at low temperature (<-50 °C) before analysis. Yield: 88% (1.03 g). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.94 (dq, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, CH<sub>2</sub>—Ge), 3.61 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, GeH<sub>3</sub>), 4.88 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 9.8 Hz, CH(*H*)=C), 4.99 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 15.8 Hz, CH(*H*)=C), 5.91 (ddt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 15.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 14.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 130.1 Hz, CH<sub>2</sub>—Ge), 113.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 152.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 136.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 152.6 Hz, CH).

**Synthesis of 1-Deutero-2-propenylgermane.** 1-Deutero-2-propenyltrichlorogermane was prepared starting from (*Z*)-3-deutero-2-propenyltriphenylstannane and germanium tetrachloride using the experimental procedure reported above. The reaction occurs via an allylic transposition and only the 1-deutero-2-propenylgermane was obtained. Yield: 71%. Isotopic purity: >96%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.89 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HD</sub> = 0.8 Hz, CHD—Ge), 5.38 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 10.2 Hz, CH(*H*)=C), 5.38 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 16.3 Hz, CH(*H*)=C), 5.87 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 16.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, CH=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 36.8 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 20.8 Hz), 121.6, 125.9.

1-Deutero-2-propenylgermane was prepared starting from 1-deutero-2-propenyltrichlorogermane and LiAlH<sub>4</sub> using the experimental procedure reported above. Yield: 88%. Isotopic purity: >95%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.94 (m, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz, CHD—Ge), 3.61 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz, GeH<sub>3</sub>), 4.88 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 9.8 Hz, CH(*H*)=C), 4.99 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 15.8 Hz, CH(*H*)=C), 5.91 (dddq, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 15.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HD</sub> = 1.0 Hz, CH=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 13.8 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 20.1 Hz), 113.3, 136.2.

**Synthesis of 2-Deutero-2-propenylgermane.** 2-Deutero-2-propenyltriphenylstannane was first prepared as follows: To a dried Schlenk flask protected from the light by aluminum foil and equipped with a stirring bar were introduced under argon the deuterated Schwartz reagent (517 mg, 2 mmol) and tetrahydrofuran (10 mL). Propynyltriphenylstannane (624 mg, 1.6 mmol, 0.8 equiv) was then added, and this mixture was stirred at room temperature for 1 h. Pure water (1.0 mL) was then quickly added, and the mixture was stirred for 10 min. Diethyl ether (20 mL) was added, and the mixture was dried

with MgSO<sub>4</sub>. The product was purified by chromatography using alumina. Yield: 92%. Isotopic purity: >97%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.48 (s, 2H, <sup>2</sup>J<sub>SnH</sub> = 70.9 Hz, CH<sub>2</sub>-Sn), 4.81 (s, 1H, <sup>4</sup>J<sub>SnH</sub> = 21.9 Hz, CH(H)=C), 4.99 (s, 1H, <sup>4</sup>J<sub>SnH</sub> = 22.4 Hz, CH(H)=C), 7.39 (m, 9H, SnPh<sub>3</sub>); 7.56 (m, 6H, <sup>3</sup>J<sub>SnH</sub> = 49.8 Hz, SnPh<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 17.4, 112.0, 128.3, 128.8, 135.3 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 23.3 Hz), 136.8, 138.1. HRMS (LSIMS with cesium gun, positive mode, matrix: mNBA) *m/z*: [M - H]<sup>+</sup> calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>D<sup>120</sup>Sn, 390.0415; found, 390.042.

2-Deutero-2-propenyltrichlorogermane was prepared starting from 2-deutero-2-propenyltriphenylstannane and germanium tetrachloride using the experimental procedure reported above. Yield: 72%. Isotopic purity: 96%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.89 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-Ge); 5.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 37.0, 121.4, 125.7 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 24.5 Hz).

2-Deutero-2-propenylgermane was prepared starting from 2-deutero-2-propenyltrichlorogermane and LiAlH<sub>4</sub> using the experimental procedure reported above. Yield: 88%. Isotopic purity: 96%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.93 (m, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HD</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>2</sub>-Ge), 3.61 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, GeH<sub>3</sub>), 4.88 (s, 1H, CH(H)=C), 4.99 (s, 1H, CH(H)=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 14.0, 113.1, 135.9 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 23.3 Hz).

**Synthesis of 2-Propenylgermane-d<sub>3</sub>.** 2-Propenylgermane-d<sub>3</sub> was prepared starting from the 2-propenyltrichlorogermane and LiAlD<sub>4</sub> using the experimental procedure reported above. Yield: 88%. Isotopic purity: >94%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.94 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>-Ge), 4.88 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 9.8 Hz, CH(H)=C), 4.99 (dm, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 15.8 Hz, CH(H)=C); 5.91 (ddt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HHtrans</sub> = 15.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HHcis</sub> = 9.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH=C). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 13.8, 113.3, 136.2.

**MW Stark Spectrometer Experiment.** The MW spectrum of the title compound was studied using the Oslo Stark spectrometer, which is described briefly in ref 20. A 2 m brass Stark cell was utilized. The 11.5–51 GHz spectral region was investigated, with the cell cooled to dry ice temperature (−78 °C). The pressure was a few pascals when the spectra were recorded using a program by Grønås.<sup>21</sup> The accuracy of the spectral measurements was better than ±0.10 MHz, and the maximum resolution was about 0.4 MHz.

The compound was kept for several months in a refrigerator at about −30 °C or in a Dewar flask at dry ice temperature when not in use. The compound was found to polymerize easily. In fact, polymerization occurred even when the compound was kept under these conditions. However, gaseous allylgermane held at a pressure of about 10 Pa showed no signs of decomposition or polymerization in the brass MW cell over the course of 6–8 h. The spectra were taken at a pressure of a few pascals. No impurities were noted in the MW spectrum.

**Fourier Transform MW Spectrometer Experiments.** Rotational spectra were recorded for the parent species in the 6–20 GHz spectral range using the Lille Fourier transform MW spectrometer.<sup>22</sup> A gas mixture formed from 3 mbar of allylgermane with neon as the carrier gas to a total pressure of 1 bar was prepared. Gas pulses were then expanded into the vacuum chamber through a pulsed nozzle to create a supersonic jet. As the nozzle is inserted in the center of the fixed mirror of the Fabry–Perot cavity, the supersonic expansion is parallel to the optical axis of the cavity. Each transition is divided into two Doppler components.

Large spectral region surveys were conducted from 11.5 to 16.5 GHz, using the fast (low-resolution) scan mode facilities of the spectrometer.<sup>22</sup> In this operating mode, about 10 free induction decays were averaged and Fourier transformed at a repetition rate of 1.5 Hz. This operation is then automatically

repeated every 0.4 MHz, which corresponds to the bandwidth of the Fabry–Perot cavity, to cover the desired frequency region. Molecular transitions observed during this initial search were subsequently recorded using a higher resolution. The central frequencies of the lines are determined by averaging the frequencies of the two Doppler components after transformation of 4096 data points of the time domain signal, leading to a resolution of 2.4 kHz per point. The accuracy of frequency measurements is estimated to be better than 3 kHz. The line width for a typical well-resolved line is 10 kHz.

$\mu_a$ - and  $\mu_b$ -type transitions were observed for the <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, and <sup>74</sup>Ge isotopomers. These were readily assigned to the *ac* conformer using the results from the assigned Stark spectrum discussed below. The optimal MW power required to polarize the molecules was found to be around 40 mW for  $\mu_a$ -type transitions and 4 mW for  $\mu_b$ -type transitions, which indicates that  $\mu_b > \mu_a$  as predicted by the quantum chemical calculations below. All the observed *b*-type transitions were split into two components. The splittings are a few tens of kilohertz (see Table 6).

**IR Experiment.** The IR spectra were recorded in the 500–4000 cm<sup>−1</sup> range using a 120HR Bruker Fourier transform interferometer equipped with a KBr beam splitter, a Globar source, and a liquid nitrogen-cooled mercury cadmium telluride detector. A gas cell equipped with 3 mm ZnSe windows and a multiple-pass optical system<sup>23</sup> was used. The total optical path length was adjusted to 10 m when recording the spectra. The gas-phase spectrum of allylgermane is shown in Figure 2. The corresponding spectra of the deuterated species CH<sub>2</sub>=CH-CHD-GeH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-GeD<sub>3</sub>, and CH<sub>2</sub>=CD-CH<sub>2</sub>-GeH<sub>3</sub> are shown in Supporting Information, Figures 1S–4S. All spectra were taken at −40 °C. The resolution is 0.5 cm<sup>−1</sup> in each case. The pressure of these species was 0.340 mbar for the parent species, 0.405 mbar for CH<sub>2</sub>=CH-CHD-GeH<sub>3</sub>, 0.280 mbar for CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-GeD<sub>3</sub>, and 0.432 mbar for CH<sub>2</sub>=CD-CH<sub>2</sub>-GeH<sub>3</sub>, respectively.

## Results

**Computational Methods.** The quantum chemical calculations were made in Lille with the MolPro2000<sup>24</sup> and Gaussian 03 programs<sup>25</sup> and in Oslo using the latter program.

It is known that *ab initio* electronic structure calculations employing a large basis set and the second-order Møller–Plesset (MP2) perturbation treatment for electron correlation<sup>26</sup> yield fairly accurate structures and consequently predict rotational constants that are rather close to the experimentally determined ones.<sup>27</sup> This will of course facilitate the assignments of the MW spectra.

With this in mind, calculations were performed at the MP2 level of theory to get the best possible starting point. The structures of the *ac* and the *sp* conformers were fully optimized, with no geometrical restrictions imposed. Three different basis sets were used. The first one is Dunning's correlation consistent basis set with polarized valence electrons and diffuse functions at the triple- $\zeta$  level.<sup>28,29</sup> The other two are the standard cc-pVTZ for H and C. For Ge, two different small-core relativistic pseudopotential correlation consistent basis sets called cc-pVTZ-PP<sup>30</sup> and SDB-cc-pVTZ<sup>31</sup> were employed.

These three basis sets give almost identical results, except for the Ge–H and Ge–C bond lengths. The SDB-cc-pVTZ gives the largest values and the cc-pVTZ-PP the smallest ones. For instance, for the Ge4–H10 bond length (Figure 1), the results are for the *ac* form (in pm): 150.5 (cc-pVTZ-PP); 151.9 (aug-cc-pVTZ); and 153.5 (SDB-cc-pVTZ). The equilibrium

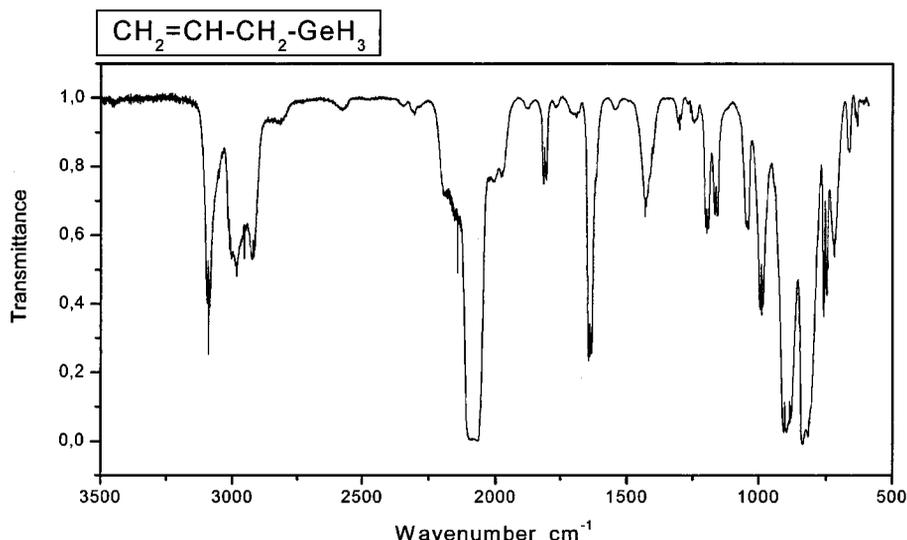


Figure 2. Gas-phase IR spectrum of  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeH}_3$  taken at a pressure of 0.340 mbar and a temperature of  $-40^\circ\text{C}$ .

Ge—H bond length has been accurately determined for three germyl compounds:  $\text{GeH}_4$  (151.6),<sup>14</sup>  $\text{GeH}_3\text{F}$  (151.5),<sup>4</sup> and  $\text{GeH}_3\text{Cl}$  (151.6).<sup>3</sup> These values are extremely close and indicate that the Ge—H bond length in the *ac* conformer should be close to 151.6 pm too. To confirm this statement, we performed ab initio calculations for  $\text{GeH}_4$  using the same basis sets. The results are (in pm): 149.9 (cc-p-VTZ-PP); 151.2 (aug-cc-pVTZ); and 153.0 (SDB-cc-pVTZ). This indicates that the equilibrium value of Ge—H should be close to 152.0 pm.

To estimate the error of the Ge—C bond length, it is possible to use methylgermane where  $r_s(\text{Ge—C}) = 194.5(5)$  pm.<sup>8</sup> The same calculations were repeated for this molecule. They give for the Ge—C bond length (in pm): 196.2 (SDB-cc-pVTZ) and 193.7 (aug-cc-pVTZ). The cc-pVTZ-PP basis set does not converge because of the excessive mixing of frozen core and valence orbitals. Thus, the equilibrium Ge—C bond length should be close to 196.0 pm in the *ac* conformer.

These results indicate that the aug-cc-pVTZ basis set gives the best results, probably by an accidental compensation of errors. This is confirmed by comparing the experimental (Table 3) and ab initio rotational constants where the smallest errors are found with the aug-cc-pVTZ basis set. For this reason, only the structure obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ level of theory is given in Table 1. The rotational constants for the <sup>74</sup>Ge isotopomer calculated from the refined structures, dipole moment components of the same isotopomer, and energy differences are found in Table 2.

A few comments about the structures of the two rotamers are warranted. The *sp* conformer has a symmetry plane ( $C_s$  symmetry). The important C1C2C3Ge4 dihedral angle in *ac* is predicted to be  $106.2^\circ$ , about  $14^\circ$  from the idealized value ( $120^\circ$ ). The *ac* rotamer is preferred relative to *sp* by 5.6 kJ/mol. It is possible that this energy difference reflects repulsive forces in the *sp* conformer, increasing its energy. The evidence for existence of repulsive forces is seen in the C2C3Ge4 angle, which is calculated to increase from 110.3° in *ac* to 116.0° in *sp* (Table 1).

The harmonic (or quartic) centrifugal distortion constants and vibrational frequencies are other parameters of interest in this investigation. The harmonic force field needs to be known to calculate these parameters. This force field was calculated with Becke's density functional theory procedure, B3LYP,<sup>32</sup> using the 6-311G(3df,2pd) basis set. The five quartic centrifugal

TABLE 1: Ab Initio MP2/aug-cc-pVTZ Structures<sup>a,b</sup> of the Anticlinical and Synperiplanar Conformers of Allylgermane

	<i>ac</i> conformer	<i>sp</i> conformer
Bond Lengths		
C1=C2	133.7	133.6
C1—H5	108.1	108.1
C1—H6	108.3	108.2
C2—C3	149.0	149.8
C2—H7	108.6	108.6
C3—Ge4	195.1	194.5
C3—H8	109.1	109.3
C3—H9	109.0	109.3
Ge4—H10	151.9	151.7
Ge4—H11	151.7	151.8
Ge4—H12	151.8	151.8
Angles		
C2C1H5	121.2	120.9
C2C1H6	121.0	121.9
C1C2C3	124.9	126.0
C1C2H7	118.6	117.9
C2C3Ge4	110.3	116.0
C2C3H8	111.1	109.6
C2C3H9	110.9	109.6
C3Ge4H10	110.6	108.7
C3Ge4H11	109.0	110.5
C3Ge4H12	109.1	110.5
Dihedral Angles		
H5C1C2C3	178.0	180.0
H5C1C2H7	0.2	0.0
H6C1C2C3	-2.0	0.0
C1C2C3Ge4	-106.2	0.0
C1C2C3H8	134.2	-122.4
C1C2C3H9	14.1	122.4
C2C3Ge4H10	-117.4	180.0
C2C3Ge4H11	65.0	60.4
C2C3Ge4H12	-54.2	-60.4

<sup>a</sup> Bond lengths in picometers; angles in degrees. <sup>b</sup> Atom numbering is given in Figure 1.

distortion constants of the Watson A reduction<sup>33</sup> were calculated for the <sup>74</sup>Ge isotopomer and are listed in Table 2.

It should be stated that all the B3LYP vibrational frequencies were positive for both rotameric forms. This indicates that both *ac* and *sp* represent minima (i.e., are "stable") on the potential energy hypersurface.<sup>34</sup> The energy difference between these two rotamers was calculated to be 9.2 kJ/mol by this method, nearly twice as much as the MP2 value given above.

**TABLE 2: Rotational Constants (MHz),<sup>a</sup> Centrifugal Distortion Constants (kHz),<sup>b</sup> Dipole Moments (10<sup>-30</sup> C m),<sup>c</sup> and Relative Energies<sup>d</sup> of the *Anticlinical* and *Synperiplanar* Conformers of Allylgermane**

	ac	sp
Rotational Constants		
A	14 616.7	11 130.5
B	2005.0	2498.9
C	1928.3	2119.4
Centrifugal Distortion Constants <sup>e</sup>		
$\Delta_J$	1.25	1.09
$\Delta_{JK}$	-32.4	-5.22
$\Delta_K$	335	24.4
$\delta_J$	0.162	0.216
$\delta_K$	0.332	-0.755
Dipole Moments		
$\mu_a$	0.12	1.22
$\mu_b$	1.69	2.24
$\mu_c$	0.07	0.0 <sup>f</sup>
$\mu_{\text{tot}}$	1.70	2.55
relative energy	0.0	5.6 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> <sup>74</sup>Ge isotopomer. MP2/aug-cc-pVTZ calculations. <sup>b</sup> B3LYP/6-311G(3df,2pd) calculations. <sup>c</sup> 1 D = 3.335 64 × 10<sup>-30</sup> C m. <sup>d</sup> In kJ/mol. Total MP2 energy of **ac**: -5 761 428.03 kJ/mol. <sup>e</sup> A reduction.<sup>33</sup> <sup>f</sup> For symmetry reasons. <sup>g</sup> The energy difference calculated by the G2 method was 6.6 kJ/mol, and the one calculated by the B3LYP method was 9.2 kJ/mol.

**TABLE 3: Relative Energies (kJ/mol) of the *Anticlinical* and *Synperiplanar* Conformer of H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>XH<sub>3</sub> with X = C, Si, Ge<sup>a</sup>**

		$\angle(\text{CCCX})^a$	G3B3 method $\Delta E^b$	G2 method $\Delta E^b$
allyl-CH <sub>3</sub>	<b>ac</b>	119.6	0.0	0.0
	<b>sp</b>	0.0	0.7	1.2 <sup>c</sup>
allyl-SiH <sub>3</sub>	<b>ac</b>	107.6	0.0	0.0
	<b>sp</b>	0.0	5.4	6.7
allyl-GeH <sub>3</sub>	<b>ac</b>	105.0	<i>d</i>	0.0
	<b>sp</b>	0.0	<i>d</i>	6.6

<sup>a</sup> Dihedral angle calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. <sup>b</sup> Energy relative to **ac** (0.0 kJ/mol). <sup>c</sup> Experimental value: 0.63(63) kJ/mol. <sup>d</sup> Ge is not implemented in our version of the program.

The G2<sup>35</sup> procedure is known to give comparatively reliable energy differences, and calculations at this level of theory were, therefore, carried out next for the **ac** and **sp** rotamers. Although germanium is a rather large atom, the errors of the energies are largely systematic and would be expected to cancel to a large degree in relative energy calculations. The energy difference found in our G2 calculations was 6.6 kJ/mol with **ac** as the preferred form, close to the MP2 value (5.6 kJ/mol) but lower than the B3LYP result (9.2 kJ/mol).

This calculation was also repeated for allylsilane and 1-butene. To check the accuracy of the energies, a variant of the Gaussian-3 (G3) theory<sup>36</sup> was also used for the latter two molecules (the G3 theory is implemented only for atoms up to Z = 18 in our version of Gaussian 03). In the variant used, G3B3,<sup>37</sup> the geometries and zero-point energies are obtained from B3LYP density functional theory [B3LYP/6-31G(d)] instead of geometries from second-order perturbation theory [MP2/6-31G(d), all electrons being correlated], and zero-point energies are from Hartree-Fock theory. The G3B3 method is slightly more accurate than the original G3 method. Its average absolute deviation from experiment (for a total of roughly 300 molecules) is 4.1 kJ/mol, whereas it is 6.2 kJ/mol for the G2 theory. The results are gathered in Table 3.

**MW Spectra and Assignment of the *ac* Conformer.** Survey spectra taken using the Stark spectrometer revealed a rather weak

and fairly dense spectrum. This was expected because the quantum chemical calculations above predict rather small dipole moments for both **sp** and **ac**. There are also several low-frequency vibrational fundamentals that will have a significant population even at -78 °C. Five of these vibrations are below 500 cm<sup>-1</sup> in both rotamers according to the B3LYP calculations. Moreover, germanium has several isotopes. The most abundant ones are <sup>70</sup>Ge (20.5%), <sup>72</sup>Ge (27.4%), and <sup>74</sup>Ge (36.5%). The remaining two isotopes, <sup>73</sup>Ge and <sup>76</sup>Ge, are each present in concentrations of less than 8% of the total. This distribution of isotope concentration will lead to a further reduction of the intensities of the MW lines.

The theoretical calculations above predict that the **ac** conformer is preferred. This rotamer is seen in Table 2 to have the major component of its dipole moment along the *b*-inertial axis (1.69 × 10<sup>-30</sup> C m). Searches were, therefore, first made for the <sup>b</sup>*Q*-branch *J*<sub>1,*J*-1</sub> ← *J*<sub>0,*J*</sub> series of the most abundant (<sup>74</sup>Ge) isotopomer, and these transitions were identified and assigned. The frequencies of two further *Q*-branch series (*K*<sub>-1</sub> = 2 ← 1 and *K*<sub>-1</sub> = 3 ← 2) could now be predicted accurately. *Q*-branch transitions with *J* values up to *J* = 57 were soon assigned.

Spectral lines attributable to the <sup>b</sup>*R*-branch transitions were then found after several alternative lines had been tested. *R*-branch transitions with values of *J* up to *J* = 35 were now assigned. The hypothetical frequencies of *a*- or *c*-type lines could now be calculated very accurately, but they were not found in the Stark spectrum, presumably because they are too weak. This is consistent with the very small dipole moment predicted for these lines (Table 2). It should also be noted that no splittings resulting from internal rotation of the germyl group were seen in the Stark spectrum. Such splittings would have been discovered if they had been larger than about 0.40 MHz.

The spectroscopic constants obtained by Stark spectroscopy were next used to predict further transitions that were subsequently measured using the Fourier transform spectrometer. Both *b*-type as well as the much weaker *a*-type lines were now assigned. All *b*-type lines were split into two components owing to tunneling of the germyl group through its threefold barrier (see Barrier to Internal Rotation section). There was no evidence of splitting for the *a*-type transitions. The full spectrum which also incorporates the transitions measured by Fourier transform spectroscopy is shown in Table 1S in Supporting Information. The average frequencies of the split *b*-type lines were used in the fitting procedure.

The spectroscopic constants (*A*-reduction *I'* representation<sup>33</sup>) including the five quartic centrifugal distortion constants and one sextic constant ( $\phi_J$ ) are listed in Table 4. Inclusion of this sextic constant was necessary to obtain a fit with an average deviation comparable to the experimental uncertainty. The transitions were weighted according to the inverse square of their uncertainties in the fitting procedure. Sørensen's program ROTFIT<sup>38</sup> was utilized. The weighted root-mean-square deviation is minimized in this program.

The shifts in the rotational constants that accompany substitution of <sup>74</sup>Ge by <sup>72</sup>Ge or <sup>70</sup>Ge can be predicted well. This made it easy to assign the spectra of the corresponding isotopomers. The spectra of these species are displayed in Tables 3S and 5S in Supporting Information. The spectroscopic constants resulting from least-squares fits are listed in Table 4. Interestingly, the quartic centrifugal distortion constants in Table 4 for the most abundant species are in quite good agreement with those listed in Table 2 in all cases but  $\delta_K$ , which differs from the experimental one by more than 90%.

**TABLE 4: Rotational (MHz), Quartic Centrifugal Distortion (kHz), and Sextic Centrifugal Distortion Constants (Hz)<sup>a</sup> of the Ground Vibrational State of the ac Conformer of Allylgermane**

	<sup>74</sup> Ge isotopomer	<sup>72</sup> Ge isotopomer	<sup>70</sup> Ge isotopomer
A	14 751.0877(31)	14 759.9809(37)	147 69.3268(53)
B	1967.793 34(58)	1982.146 46(65)	1997.2145(32)
C	1895.385 76(59)	1908.848 60(65)	1922.9795(31)
$\Delta_J$	1.586 74(59)	1.6197(16)	1.6515(93)
$\Delta_{JK}$	-40.8215(87)	-41.138(13)	-41.305(23)
$\Delta_K$	394.21(23)	402.3(14)	384.1(31)
$\delta_J$	0.229 23(10)	0.233 84(10)	0.238 67(12)
$\delta_K$	1.780(31)	1.765(35)	1.648(42)
$\phi^p$	0.002 631(35)	0.002 748(36)	0.002 813(36)
$N^c$	167	131	115
rms <sup>d</sup>	2.78	2.85	2.55

<sup>a</sup> A-reduction *I* representation.<sup>33</sup> <sup>b</sup> Further sextic constants preset at zero. <sup>c</sup> Number of lines used in the fit. <sup>d</sup> Root-mean-square deviation from a weighted fit.

**TABLE 5: Rotational (MHz), Quartic Centrifugal Distortion (kHz), and Sextic Centrifugal Distortion Constants (Hz)<sup>a</sup> of the First Excited State of the Torsion around the C2–C3 Bond of the ac Conformer of Allylgermane**

	<sup>74</sup> Ge isotopomer	<sup>72</sup> Ge isotopomer	<sup>70</sup> Ge isotopomer
A	14 747.096(20)	14 755.767(22)	14 764.878(25)
B	1978.0491(33)	1992.4737(38)	2007.6217(69)
C	1900.8567(33)	1914.3251(38)	1928.4653(69)
$\Delta_J$	1.6440(85)	1.621(13)	1.645(24)
$\Delta_{JK}$	-40.199(24)	-40.517(29)	-40.788(32)
$\Delta_K$	398.5(48)	405.7(57)	402.0(61)
$\delta_J$	0.246 31(11)	0.251 13(11)	0.256 42(12)
$\delta_K$	3.477(30)	3.539(38)	3.604(43)
$\phi^p$	0.002 823(39)	0.002 939(34)	0.003 128(39)
$N^c$	104	87	76
rms <sup>d</sup>	1.99	1.97	1.97

<sup>a</sup>–<sup>d</sup>Footnotes are the same as for Table 4.

The ground-state transitions in the Stark spectrum were accompanied by less intense lines presumably belonging to vibrationally excited states. One such state, assumed to be the first excited state of the lowest fundamental, was assigned. The spectra of the <sup>74</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, and <sup>70</sup>Ge isotopomers of this excited state are listed in Supporting Information, Tables 2S, 4S, and 6S. The spectroscopic constants are displayed in Table 5.

Relative intensity measurements performed as described in ref 39 yielded 92(20) cm<sup>-1</sup> for this vibrational mode. The lowest fundamental vibration found in the B3LYP calculations has a frequency of 88 cm<sup>-1</sup>. This mode is the torsion around the C2–C3 bond (Figure 1).

It was not possible to determine the dipole moment from the Stark effect in this case because the low-*J* lines normally used for this purpose were too weak to allow quantitative measurements to be made.

**Structure of the ac Conformer.** Comparison of the experimental (Table 4) and the MP2/aug-cc-pVTZ (Table 2) rotational constants of the <sup>74</sup>Ge isotopomer calculated from the structure of Table 1 reveals the differences between the experimental and theoretical values to be 0.9, -1.9, and -1.7% in the cases of A, B, and C, respectively. A positive difference of roughly 1% in each case would have been expected if an accurate equilibrium structure had been available.

Interestingly, the size of the second moment defined as  $P_{cc} = (I_a + I_b - I_c)/2$ , where  $I_a$ ,  $I_b$ , and  $I_c$  are the principal moments of inertia, is sensitive to the value of the C1C2C3Ge4 dihedral angle. The value calculated for  $P_{cc}$  from the structure in Table 1 is  $12.28 \times 10^{-20}$  u m<sup>2</sup>, close to  $12.22 \times 10^{-20}$  u m<sup>2</sup> calculated

**TABLE 6: Transitions and Parameters Used To Determine the Barrier to Internal Rotation of the Germyl Group of the <sup>74</sup>Ge Isotopomer<sup>a,b</sup>**

<i>J'</i>	<i>K</i> <sub>-1'</sub>	<i>K</i> <sub>+1'</sub>	←	<i>J''</i>	<i>K</i> <sub>-1''</sub>	<i>K</i> <sub>+1''</sub>	$\nu_A - \nu_E$ (MHz)	obs. - calc. (MHz)
4	1	3		4	0	4	0.043	0.002
5	1	4		5	0	5	0.043	0.002
6	1	5		6	0	6	0.044	0.002
7	1	6		7	0	7	0.046	0.000
1	1	1		0	0	0	0.048	-0.004
1	1	0		1	0	1	0.042	0.002
2	1	1		2	0	2	0.048	-0.004
3	1	2		3	0	3	0.044	0.000

<sup>a</sup> See text. <sup>b</sup> Parameters kept fixed:  $I_a = 0.630$  u nm<sup>2</sup>,  $\lambda_a = 0.6406$ ,  $\lambda_b = -0.496$  35,  $\lambda_c = 0.083$  86,  $\beta = 0.074$  472 rad,  $\gamma = 0.161$  76 rad. From fit  $V_3 = 6.561(17)$  J/mol, root-mean-square dev. = 0.0025 MHz. See Woods for the definitions of the parameters.<sup>40</sup> These parameters have been calculated using the structure given in Table 1.

from the experimental rotational constants. This is evidence that the said dihedral angle is indeed close to 106°.

It was mentioned above that bond lengths involving germanium obtained in these calculations were close to the expected values. Very small changes in bond lengths, angles, and dihedral angles would produce the observed differences between the observed and the calculated rotational constants. It is, therefore, concluded that the structure presented for the ac rotamer in Table 1 is a good approximation of the equilibrium structure.

**Searches for the sp Conformer.** Extensive searches were carried out for the sp rotamer using both Stark and Fourier transform spectroscopy, though no assignment could be made. The same was found using IR spectroscopy (see below). It is concluded that this conformer must be a high-energy form of the molecule in agreement with the theoretical predictions above (5.6–9.2 kJ/mol), if it exists at all as a stable rotameric form of the molecule.

**Barrier to Internal Rotation of the Germyl Group.** Most lines measured by Fourier transform MW were found to be split into doublets as a consequence of the internal rotation of the germyl group, as already mentioned. The observed splittings (Table 6) are nearly identical for all Ge isotopic species. Only those corresponding to the main isotopic species (<sup>74</sup>Ge) were, therefore, analyzed. As the number and diversity of the splittings are small, only the potential barrier could be fitted. Consequently, all the structural parameters, that is, the moment of inertia of the germyl group around the symmetry axis ( $I_a$ ) and the direction cosines of the symmetry axis of the top ( $\lambda_a$ ,  $\lambda_b$ , and  $\lambda_c$ ), were calculated from the MP2/aug-cc-pVTZ structure given in Table 1. Woods' program<sup>40</sup> was used for the fit.

The value of the barrier to internal rotation of the germyl group found in this manner ( $V_3 = 6.561(17)$  kJ/mol) should be compared to those of H<sub>3</sub>GeCH<sub>3</sub> (5.19),<sup>8</sup> H<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>F (5.81(17)),<sup>12</sup> H<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>Cl (7.28(17)),<sup>13</sup> H<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (5.98(12)),<sup>9</sup> and cyclopropylgermane (5.58(20) kJ/mol).<sup>10</sup> It is, therefore, concluded that the barrier to internal rotation of the germyl group of the title compound is rather typical for compounds where the said group is attached to a sp<sup>3</sup>-hybridized carbon atom.

It is interesting to compare the barrier to internal rotation of the XH<sub>3</sub> top of the three allyl-XH<sub>3</sub> molecules (X = C; Si and Ge). The barrier to internal rotation of the methyl group of the ac form of H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> is 13.22 kJ/mol.<sup>41</sup> A barrier of 8.74 kJ/mol was found for the silyl top in the corresponding rotameric form of H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub>.<sup>42</sup> The fact that the barrier of the germyl group is 6.561(17) kJ/mol in allylgermane is consistent with increased distance between X and the atom to which the XH<sub>3</sub> group is attached, reducing the interaction between the top and the frame.

**IR Spectrum and Assignments.** The gas-phase IR spectrum of allylgermane in the 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  region is given in Figure 2. It is evident from this figure that parts of the spectrum are quite complicated, sometimes making the assignments of the various bands difficult. Use has been made of the spectra of the three deuterated species  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHD}-\text{GeH}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeD}_3$ , and  $\text{CH}_2=\text{CD}-\text{CH}_2-\text{GeH}_3$  in the assignment procedure. These spectra are given in Supporting Information, Figures 1S–4S. The B3LYP predictions made for the vibrational fundamentals were also helpful, as were the IR spectra of several related compounds.<sup>43–45</sup>

It is seen that the spectral region between 1050 and 500  $\text{cm}^{-1}$  is rather complicated with several overlapping absorption bands. By making use of the expected isotope effects of the  $-\text{CHD}-$  methylene group in  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHD}-\text{GeH}_3$  (Figure 1S, Supporting Information) and of the  $\text{GeD}_3$  group in  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeD}_3$  (Figure 2S), the assignment of the fundamental vibrational bands is considerably simplified. The tri-deuteration of the germane group induces a significant shift of its deformation vibrations. The average ratio of  $\nu_{\text{obs}}(-\text{GeH}_3)/\nu_{\text{obs}}(-\text{GeD}_3)$  is found to be 1.39.

The vibrational modes of the methylene- $\text{CH}_2$  group appearing in this same region, namely, the scissoring, wagging, twisting, and rocking, are shifted in the spectrum of  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHD}-\text{GeH}_3$  and have been unambiguously identified. Consequently, all other vibrational bands in this region that are not sensitive to the isotopic effect are attributed to the vibrations of the vinyl group.

The 1050–2700  $\text{cm}^{-1}$  spectral range is much less complicated than the previous region (Figure 2), allowing assignments to be made readily.

However, the region around 3000  $\text{cm}^{-1}$  is quite complex. The isotopic shift of the C–H stretching vibration of the vinyl group produced by  $\text{CH}_2=\text{CD}-\text{CH}_2-\text{GeH}_3$  (Figure 3S) was useful for making definite assignments here. The spectrum of the parent species ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeH}_3$ ) with assignments and intensities is listed in Table 7. Similar information for the three deuterated species is listed in Table 7S in Supporting Information. The IR spectra of the parent and deuterated species are compared in Figure 4S.

The theoretical calculations above predict the existence of two stable rotameric forms of allylgermane, the **sp** and the **ac** conformers, with **ac** as the favored one. The B3LYP harmonic frequencies are nearly the same for these two forms. The close proximity of the fundamental vibrations of **sp** and **ac** makes it difficult to find **sp** provided it is present in a concentration below about 10% of the total. The IR spectrum, therefore, corroborates the MW findings and the quantum chemical calculations in that **ac** is considerably more stable than the hypothetical **sp** conformer.

## Discussion

It is interesting to compare the structural and conformational properties of the two related molecules 1-butene ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$ ) and allylsilane ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SiH}_3$ ) to the present study of allylgermane ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeH}_3$ ).

1-Butene exists as a mixture of the **sp** and **ac** conformers.<sup>41,44</sup> The **ac** form is 0.63(63) kJ/mol more stable than **sp**<sup>41,44</sup> in this case. A different situation exists for allylsilane. This compound has been studied by electron diffraction,<sup>46</sup> MW spectroscopy,<sup>47</sup> IR spectroscopy,<sup>42</sup> and quantum chemical calculations.<sup>42</sup> Only the **ac** rotamer has been found in the experimental investigations.

The C=C–C–X (X = C, Si, Ge) dihedral angle determines the conformation of these three compounds. This angle is 119.9-

**TABLE 7: IR Spectrum and Assignments of  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{GeH}_3$**

	assignment <sup>a</sup>	frequency	intensity <sup>b</sup>
$\nu_1$	$=\text{CH}_2$ antisymmetric stretching	3092	s
$\nu_2$	$=\text{CH}_2$ symmetric stretching	3052	m
$3\nu_{15}$	( $=\text{CH}-$ bend out-of-plane)	2985	w
$\nu_3$	$=\text{CH}-$ stretching	3010	m
$\nu_4$	$-\text{CH}_2-$ symmetric stretching	2952	w
$\nu_5$	$-\text{CH}_2-$ antisymmetric stretching	2922	m
$\nu_6$	$\text{GeH}_3$ stretching	2111	vs
$\nu_7$	$\text{GeH}_3$ stretching	2082	vs
$\nu_8$	$\text{GeH}_3$ stretching	2078	vs
$2\nu_{15}$	( $=\text{CH}-$ out-of-plane bending)	1973	m
$2\nu_{17}$	( $=\text{CH}_2$ wagging)	1810	m
$2\nu_{18}$	( $\text{GeH}_3$ deformation)	1767	w
$\nu_9$	C=C stretching	1639	s
$\nu_{10}$	$-\text{CH}_2-$ deformation	1431	m
$\nu_{11}$	$=\text{CH}_2$ deformation	1405	w
$\nu_{12}$	$=\text{CH}-$ in-plane bending	1299	w
$\nu_{13}$	$-\text{CH}_2-$ wagging	1199	m
$\nu_{14}$	$-\text{CH}_2-$ twisting	1159	m
$\nu_{15}$	C–C stretching	1040	m
$\nu_{16}$	$=\text{CH}-$ out-of-plane bending	989	s
$\nu_{17}$	$=\text{CH}_2$ rocking	920	w
$\nu_{18}$	$=\text{CH}_2$ wagging	903	vs
$\nu_{19}$	$\text{GeH}_3$ deformation	883	s
$\nu_{20}$	$\text{GeH}_3$ deformation	829	vs
$\nu_{21}$	$\text{GeH}_3$ deformation	754	s
$\nu_{22}$	$-\text{CH}_2-$ rocking	720	m
$\nu_{23}$	$=\text{CH}_2$ twisting	664	w
$\nu_{24}$	Ge–C stretching	636	vw

<sup>a</sup> See text. <sup>b</sup> vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak), and vw (very weak).  $=\text{CH}_2$ , vinyl group;  $-\text{CH}_2-$ , methylene group.

(3)<sup>o</sup> in the **ac** conformer of 1-butene,<sup>41</sup> rather different from 106.8(11)<sup>o</sup> in allylsilane,<sup>47</sup> which is nearly the same as 106.4<sup>o</sup> found for allylgermane (Table 1). The conformational properties of allylgermane are, thus, much more similar to that of allylsilane than to that of 1-butene. The reason this dihedral angle in allylsilane and allylgermane is so different from that in 1-butene is not obvious. It is possible that the *d* orbitals on Si and Ge play a role here.

There has been speculation as to whether the **sp** form of allylsilane is indeed a stable conformer of this compound (minimum on the potential energy hyper/surface) or whether it represents a maximum and is consequently a transition state.<sup>42</sup>  $\sigma-\pi$  hyperconjugation might cause such a behavior according to this study.<sup>42</sup> A similar situation cannot be completely ruled out for allylgermane, although the quantum chemical calculations above indicate that the **sp** form is indeed a stable rotameric form because positive normal vibrations were always predicted in the theoretical calculations.

**Acknowledgment.** We thank Cand. Scient. Terje Grønås for his continuous efforts to optimize the LabView programs. Dr. George C. Cole is thanked for his thorough reading of this manuscript and for his help in improving the language. A grant from the French-Norwegian Aurora Program to J.-C.G. and H.M. is gratefully acknowledged. J.-C.G. thanks the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) for financial support. H.M. thanks the Research Council of Norway (Programme for Supercomputing) for a grant of computer time.

**Supporting Information Available:** Tables 1S–6S contain the MW spectra, the IR spectra are shown in Figures 1S–4S, and Table 7S shows the comparison of observed vibrational frequencies for allylgermane and its deuterated derivatives. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- (1) Ohno, K.; Matsuura, H.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *118*, 1.
- (2) Kattenberg, H. W.; Gabes, W.; Oskam, A. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *44*, 425.
- (3) Le Guennec, M.; Chen, W.; Wlodarczak, G.; Demaison, J.; Eujen, R.; Bürger, H. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *150*, 493.
- (4) Demaison, J.; Wlodarczak, G.; Burie, J.; Bürger, H. *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *140*, 322.
- (5) Cradock, S.; McKean, D. C.; MacKenzie, M. W. *J. Mol. Struct.* **1981**, *74*, 265.
- (6) Wolf, S. N.; Krisher, L. C. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1040.
- (7) Thomas, E. C.; Laurie, V. W. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2602.
- (8) Laurie, V. W. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1210.
- (9) Durig, J. R.; Lopata, A. D.; Groner, P. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 1888.
- (10) Epple, K. J.; Rudolph, H. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *152*, 355.
- (11) Durig, J. R.; Kizer, K. L.; Li, Y. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7400.
- (12) Krisher, L. C.; Watson, W. A.; Morrison, J. A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3417.
- (13) Nakagawa, J.; Hayashi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3441.
- (14) Bürger, H.; Rahner, A. *Vib. Spectra Struct.* **1990**, *18*, 217.
- (15) Quan, M. L.; Cadiot, P. *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 45.
- (16) Orain, D.; Guillemin, J.-C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3563.
- (17) Massol, M.; Barrau, J.; Rivière, P.; Satgé, J. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 27.
- (18) Ponomarenko, V. A.; Zueva, G. Y.; Andreev, N. S. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 1758.
- (19) Demaison, J.; Guillemin, J.-C.; Møllendal, H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3719.
- (20) Guirgis, G. A.; Marstokk, K.-M.; Møllendal, H. *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 482.
- (21) Grønås, T. Personal communication, 2003.
- (22) Kassi, S.; Petitprez, D.; Wlodarczak, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, *517*–*518*, 375.
- (23) White, J. U. *J. Opt. Soc. Am.* **1942**, *32*, 285.
- (24) Hampel, C.; Peterson, K. A.; Werner, H. *J. Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1.
- (25) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (26) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (27) Helgaker, T.; Gauss, J.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6430.
- (28) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (29) Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10548.
- (30) Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
- (31) Martin, J. M. L.; Sundermann, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408.
- (32) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (33) Watson, J. K. G. *Vibrational Spectra and Structure*; Elsevier: Amsterdam, 1977; Vol. 6.
- (34) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
- (35) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- (36) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
- (37) Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- (38) Sørensen, G. O. *ROTFIT*. Available by anonymous FTP at address [FTP://kl5axp.ki.ku.dk](ftp://kl5axp.ki.ku.dk).
- (39) Esbitt, A. S.; Wilson, E. B. *Rev. Sci. Instrum.* **1963**, *34*, 901.
- (40) Woods, R. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *21*, 4.
- (41) Kondo, S.; Hirota, E.; Morino, Y. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 471.
- (42) Guirgis, G. A.; Nashed, Y. E.; Gounev, T. K.; Durig, J. R. *Struct. Chem.* **1998**, *9*, 265.
- (43) Durig, D. T.; Yu, Z. *J. Mol. Struct.* **2000**, *550*–*551*, 481.
- (44) Gallinella, E.; Cadioli, B. *Vib. Spectrosc.* **1997**, *13*, 163.
- (45) Feller, S. E.; Yin, D.; Pastor, R. W.; MacKerell, A. D., Jr. *Biophys. J.* **1997**, *73*, 2269.
- (46) Beagley, B.; Foord, A.; Moutran, R.; Roszondai, B. *J. Mol. Struct.* **1977**, *42*, 117.
- (47) Imachi, M.; Nakagawa, J.; Hayashi, M. *J. Mol. Struct.* **1983**, *102*, 403.

## Annexe 11

# Microwave Spectrum, Structure, and Quantum Chemical Studies of a Compound of Potential Astrochemical and Astrobiological Interest: **Z-3-Amino-2 propenenitrile**

Eva Askeland, Harald Møllendal, Einar Uggerud,  
Jean-Claude Guillemin, Juan-Ramon Aviles Moreno, Jean Demaison,  
and Thérèse R. Huet

*J. Phys. Chem. A, in press.*



1 **Microwave Spectrum, Structure, and Quantum Chemical Studies of a Compound of**  
 2 **Potential Astrochemical and Astrobiological Interest: Z-3-Amino-2-propenenitrile**

3 **Eva Askeland,<sup>†</sup> Harald Møllendal,<sup>\*,†</sup> Einar Uggerud,<sup>†</sup> Jean-Claude Guillemin,<sup>‡</sup>**  
 4 **Juan-Ramon Aviles Moreno,<sup>§</sup> Jean Demaison,<sup>§</sup> and Thérèse R. Huet<sup>§</sup>**

5 *Department of Chemistry, University of Oslo, Post Office Box 1033 Blindern, NO-0315 Oslo, Norway, UMR*  
 6 *CNRS 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, F-35700 Rennes, France, and Laboratoire de*  
 7 *Physique des Lasers, Atomes, et Molécules, UMR CNRS 8523, Université de Lille I, Bat. P5, F-59655*  
 8 *Villeneuve d'Ascq, France*

9 *Received: July 3, 2006; In Final Form: August 25, 2006*

10 Z-3-Amino-2-propenenitrile, H<sub>2</sub>NCH=CHCN, a compound of astrochemical and astrobiological interest, has  
 11 been studied by Stark and Fourier transform microwave spectroscopy along with eight of its isotopologues;  
 12 the synthesis of five of these are reported. The spectra of the ground vibrational state and of three vibrationally  
 13 excited states belonging to the two lowest normal modes were assigned for the parent species, whereas the  
 14 ground states were assigned for the isotopologues. The frequency of the lowest in-plane bending fundamental  
 15 vibration was determined to be 152(20) cm<sup>-1</sup> and the frequency of the lowest out-of-plane fundamental  
 16 mode was found to be 176(20) cm<sup>-1</sup> by relative intensity measurements. A delicate problem is whether this  
 17 compound is planar or slightly nonplanar. It was found that the rotational constants of the nine species cannot  
 18 be used to conclude definitely whether the molecule is planar or not. The experimental dipole moment is  $\mu_a$   
 19 = 16.45(12),  $\mu_b$  = 2.86(6),  $\mu_c$  = 0 (assumed), and  $\mu_{tot.}$  = 16.70(12) × 10<sup>-30</sup> C m [5.01(4) D]. The quadrupole  
 20 coupling constants of the two nitrogen nuclei are  $\chi_{aa}$  = -1.4917(21) and  $\chi_{cc}$  = 1.5644(24) MHz for the  
 21 nitrogen atom of the cyano group and  $\chi_{aa}$  = 1.7262(18) and  $\chi_{cc}$  = -4.0591(17) MHz for the nitrogen atom  
 22 of the amino group. Extensive quantum-chemical calculations have been performed, and the results obtained  
 23 from these calculations have been compared with the experimental values. The equilibrium structures of  
 24 vinylamine, vinyl cyanide, and Z-3-amino-2-propenenitrile have been calculated. These calculations have  
 25 established that the equilibrium structure of the title compound is definitely nonplanar. However, the MP2/  
 26 VQZ energy difference between the planar and nonplanar forms is small, only -423 J/mol. Z-Amino-2-  
 27 propenenitrile and E-3-amino-2-propenenitrile are formed simply by mixing ammonia and cyanoacetylene at  
 28 room temperature. A plausible reaction path has been modeled. G3 calculations indicate that the enthalpy  
 29 (298.15 K, 1 atm) of the transition state is about 130 kJ/mol higher than the sum of the enthalpies of the  
 30 reactants ammonia and cyanoacetylene. This energy difference is comparatively high, which indicates that  
 31 both E- and Z-3-aminopropenenitrile are not likely to be formed in the gas phase in cold interstellar clouds  
 32 via a collision between ammonia and cyanoacetylene. An alternative reaction between protonated cyanoacety-  
 33 lene (H-C≡C-C≡NH<sup>+</sup>) and ammonia is predicted to have a much lower activation energy than the reaction  
 34 between the neutral molecules. Although protonated E- and Z-3-aminopropenenitrile in principle may be  
 35 formed this way, it is more likely that a collision between NH<sub>3</sub> and H-C≡C-C≡NH<sup>+</sup> leads to NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and  
 36 H-C≡C-C≡N.

37 **Introduction**

38 It was pointed out in a very recent study<sup>1</sup> that the two isomers  
 39 of aminopropenenitrile, Z- and E-3-amino-2-propenenitrile  
 40 (H<sub>2</sub>N-CH=CH-C≡N), might exist in the interstellar medium,  
 41 in comets, and in the atmospheres of planets, and they may  
 42 also have existed on primitive Earth. The reason for this  
 43 suggestion is that this compound is readily formed in a 1:1 Z:E  
 44 mixture at room temperature in the gas phase<sup>2</sup> or in solution<sup>3</sup>  
 45 simply by mixing cyanoacetylene (HC≡C-C≡N) and ammonia  
 46 (NH<sub>3</sub>), two compounds that are prevalent in the Universe. The  
 47 reactant cyanoacetylene has, for example, been observed in

48 interstellar space,<sup>4,5</sup> in comets<sup>6</sup> and in the atmosphere of Titan.<sup>7,8</sup>  
 49 The other precursor, ammonia, is also a ubiquitous extraterres-  
 50 trial molecule.<sup>9,10</sup> Moreover, Eschenmoser and co-workers<sup>3,11-15</sup>  
 51 have pointed out that aminopropenenitrile may have played a  
 52 role in prebiotic chemistry in the formation of carbohydrates  
 53 and amino acids.

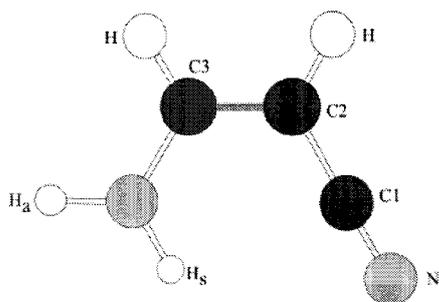
54 Previous investigations<sup>1,3</sup> of the title compound have shown  
 55 that the Z:E ratio, which is roughly 1:1 in the reaction mixture,  
 56 increases to about 20:1 after distillation in vacuo. Distilled  
 57 samples were used in the most recent study,<sup>1</sup> in which the  
 58 infrared (IR) spectrum of aminopropenenitrile was investigated  
 59 in the 500-4000 cm<sup>-1</sup> spectral region in the gas and liquid  
 60 phases. The spectrum of only the major Z-isomer was observed  
 61 in the gaseous state, whereas the IR spectra of both isomers  
 62 were observed in the liquid. Quantum-chemical calculations of  
 63 several physical properties were also performed.<sup>1</sup> G2<sup>16</sup> and

\* Corresponding author. Telephone: +47 2285 5674. Fax: +47 2285  
 5441. E-mail: harald.mollendal@kjemi.uio.no.

<sup>†</sup> University of Oslo.

<sup>‡</sup> Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

<sup>§</sup> Université de Lille I.



**Figure 1.** Model of Z-3-amino-2-propenenitrile (APN) with atom numbering. Evidence is presented to show that the compound has a slightly nonplanar equilibrium conformation.

64 density functional theory calculations employing the B3LYP<sup>17,18</sup>  
 65 procedure with the 6-311+G(3df,2p) basis set both predict the  
 66 Z-isomer to be approximately 8.0 kJ/mol (Gibbs energy differ-  
 67 ence at 100 K) more stable than the E-isomer.<sup>1</sup> It was also found  
 68 that a rotation about the double bond is the likely thermal  
 69 interconversion path between the Z- and the E-isomers, whereas  
 70 this isomerization may occur via an enamine–imine tautomer-  
 71 ism path in a basic solution. The transition state for the thermal  
 72 interconversion was predicted to lie approximately 215 kJ/mol  
 73 above the energy of the Z-isomer.<sup>1</sup>

74 Nitriles are among the most commonly reported interstellar  
 75 organic molecules and have been identified in a number of  
 76 sources in interstellar space.<sup>19,20</sup> It is considered likely that  
 77 nitriles containing an amino group have played a key role in  
 78 the formation of amino acids, which have been found in certain  
 79 meteorites.<sup>20</sup> A radio astronomical search for the Z-isomer of  
 80 the title compound in the Sagittarius B2 (N) interstellar cloud  
 81 has recently been performed.<sup>21</sup> This search concentrated on  
 82 identifying microwave (MW) signals from this source that  
 83 coincide with the MW transitions presented in this work, but  
 84 no identifications could be made.<sup>21</sup>

85 The likely formation of extraterrestrial aminopropenenitrile  
 86 and its potentially prebiotic role were the main motivations for  
 87 undertaking the present MW and quantum chemical study of  
 88 Z-3-amino-2-propenenitrile, henceforth called APN. A model  
 89 with atom numbering is depicted in Figure 1.

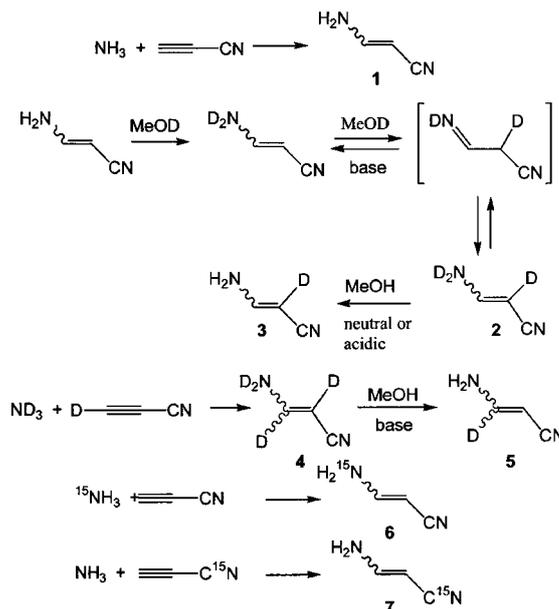
90 The MW spectrum of APN was investigated because such  
 91 spectra are very useful for identifying molecules in interstellar  
 92 space, in the gas jets of comets, and in the atmospheres of  
 93 planets.<sup>19</sup> Both Stark-modulated (Oslo) and Fourier transform  
 94 (Lille) MW spectroscopy have been employed, since these  
 95 techniques yield complementary information.

96 The MW spectra of several isotopologues have also been  
 97 investigated because they should be of interest in a possible  
 98 future identification of APN in the Universe. Another reason  
 99 for studying isotopologues has been that the rotational constants  
 100 obtained from their MW spectra can be used to derive  
 101 information about the structure of this compound.

102 On aspect of the structure of APN is whether this molecule  
 103 is exactly planar. Interestingly, the related molecule vinylamine  
 104 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHNH}_2$ ) is definitely nonplanar.<sup>22–24</sup> The title compound  
 105 thus offers the possibility of investigating the effect the nitrile  
 106 substituent may have on the structural properties. The molecular  
 107 dipole moment and the nuclear quadrupole coupling constants  
 108 of the two nitrogen nuclei are also important for the determi-  
 109 nation of the molecular symmetry and bonding properties and  
 110 have therefore been investigated in the course of this study.

111 Quantum-chemical calculations at high levels of theory have  
 112 also been performed primarily to assist in the assignment  
 113 procedure, to predict an accurate equilibrium structure, dipole

**SCHEME 1**



moment, and quadrupole coupling constants, and to model the  
 gas-phase reaction between ammonia and cyanoacetylene form-  
 ing aminopropenenitrile.

**Experimental Section**

**Synthesis of 3-Amino-2-propenenitrile and Its Isotopologues.** 3-Amino-2-propenenitrile has been synthesized by  
 mixing gaseous ammonia and cyanoacetylene.<sup>1</sup> The preparations  
 of cyanoacetylene, cyanoacetylene-*d*, and cyanoacetylene-<sup>15</sup>N  
 are given in the Supporting Information. <sup>15</sup>N-enriched ammonia  
 was used to synthesize the <sup>15</sup>N species. The syntheses of the 2-  
 and 3-deuterated derivatives were more difficult to perform. This  
 work was complicated by the fast exchange between the hydro-  
 gen(s) or deuterium(s) of ammonia and cyanoacetylene.  
 It has already been reported that the thermal E → Z isomeriza-  
 tion does not occur via an enamine–imine tautomerism.<sup>1</sup> However,  
 such tautomerism occurs in the presence of a base. Thus a 95:5  
 Z:E ratio of aminopropenenitrile led to a 1:1 Z:E ratio by  
 addition of small amounts of a base such as sodium hydroxide,  
 triethylamine, or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU).<sup>1</sup>  
 We used this property to prepare the two deuterated derivatives.  
 All these results are summarized in Scheme 1.

**(Z+E)-3-Amino-*d*<sub>2</sub>-2-deuterio-2-propenenitrile (2).** (Z+E)-  
 3-Amino-2-propenenitrile (**1**; 1.36 g, 20 mmol) was introduced  
 in a flask with 5 mL of methanol-*d*. A few drops of triethylamine  
 were added. After 2 h of stirring at room temperature, the low-  
 boiling compounds were evacuated in vacuo. This sequence was  
 repeated by addition of methanol-*d* and triethylamine. The crude  
 compound **2** in a 1:1 Z:E ratio was purified by distillation in  
 vacuo (bp<sub>0.1</sub>, 63 °C) to give **2** (95:5 Z:E ratio) in a 78% yield  
 (1.10 g). Isot pur > 97%. (Z) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ  
 6.78 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HD</sub> < 1 Hz, CH–N). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100  
 MHz): δ 63.1 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 27.3 Hz, CH–CN); 118.4 (CN); 149.5  
 (CH–N). (E) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 6.98 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HD</sub>  
 = 1.9 Hz, CH–N). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 65.2 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub>  
 = 27.3 Hz, CH–CN); 122.2 (CN); 151.0 (CH–N). IR (neat;  
 ν, cm<sup>–1</sup>): 2529 (ν<sub>N–D</sub>) (m), 2189 (ν<sub>CN</sub>) (s), 1618 (ν<sub>C=C</sub>) (s),  
 1308 (s), 977 (s). HRMS. Calcd for C<sub>3</sub>H<sub>1</sub>D<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 71.0563.  
 Found: 71.0561.

H<sub>2</sub>NCH=CHCN, of Astrochemical Interest

*J. Phys. Chem. A C*

(*Z+E*)-3-Amino-2-deuterio-2-propenenitrile (3). (*Z+E*)-3-Amino-*d*<sub>2</sub>-2-deuterio-2-propenenitrile **2** (710 mg, 10 mmol) was introduced in a flask with 5 mL of methanol. After 5 min of stirring, methanol was removed in vacuo. Compound **3** purified by distillation in vacuo (bp<sub>0.1</sub>, 63 °C) was obtained in a 85% yield (587 mg). Isot pur > 94%. (*Z*) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 4.96 (s brd, 2H, NH<sub>2</sub>); 6.77 (tt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HD</sub> = 1.3 Hz, CH–N). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 62.6 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 27.1 Hz, CH–CN); 118.5 (<sup>2</sup>J<sub>CD</sub> = 12.0 Hz, CN); 149.9 (CH–N). (*E*) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 4.96 (s brd, 2H, NH<sub>2</sub>); 6.92 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HD</sub> = 1.9 Hz, CH–N). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 65.2 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 25.6 Hz, CH–CN); 121.4 (CN); 151.2 (CH–N).

(*Z+E*)-3-Amino-*d*<sub>2</sub>,3-deuterio-2-propenenitrile (4). Gaseous ammonia-*d*<sub>3</sub> was mixed with cyanoacetylene-*d*, as reported for **1** (Supporting Information), and the product was purified by distillation in vacuo (yield: 80%). (*Z*) <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 61.4 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 27.3 Hz, CH–CN); 118.8 (CN); 149.8 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 25.7 Hz, CH–N). (*E*) <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 63.1 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 26.0 Hz, CH–CN); 121.6 (CN); 151.0 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 25.8 Hz, CH–N).

(*Z+E*)-3-Amino-3-deuterio-2-propenenitrile (5). Compound **4** (720 mg, 10 mmol) was introduced in a flask with methanol (10 mL), and a few drops of triethylamine were added. After 2 h of stirring at room temperature, the low-boiling compounds were removed in vacuo and the (*Z+E*)-3-amino-3-deuterio-2-propenenitrile (**4**) was purified by distillation (bp<sub>0.1</sub>, 63 °C). Yield: 566 mg, 8.2 mmol, 82%. Isot pur > 94%. (*Z*) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 3.97 (s, 1H, CH–CN); 4.86 (s brd, 2H, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 63.0 (CH–CN); 118.5 (CN); 149.8 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 25.7 Hz, CH–N). (*E*) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 4.27 (s, 1H, CH–CN); 4.52 (s brd, 2H, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 65.5 (CH–CN); 121.4 (CN); 151.0 (<sup>1</sup>J<sub>CD</sub> = 25.7 Hz, CH–N).

(*Z+E*)-3-Amino-<sup>15</sup>N-2-propenenitrile (6).<sup>25</sup> This compound was prepared in a 80% yield by the synthesis described for **1** (Supporting Information) using ammonia-<sup>15</sup>N and cyanoacetylene. <sup>15</sup>N NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ –302.0 (*E*), <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> = 90.5 Hz); –301.0 (*Z*), <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> = 92 Hz).

(*Z+E*)-3-Amino-2-propenenitrile-<sup>15</sup>N (7).<sup>25</sup> This compound was prepared in a 80% yield by the synthesis described for **1** using ammonia and cyanoacetylene-<sup>15</sup>N. (*Z*) <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 61.4 (CH–CN); 118.9 (<sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 17.6 Hz, CN); 150.5. (*E*) <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 63.7 (CH–CN), 122.0 (<sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 18.4 Hz, CN); 151.8 (CH–N). <sup>15</sup>N NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500.1 MHz): δ –135.4 (*E*); –121.0 (*Z*).

**Z-3-Amino-*d*<sub>2</sub>-propenenitrile (8).** There are two rotamers in this case having the H–N–C–C chain of atoms in a syn-periplanar or in an anti-periplanar configuration, respectively. Both these species were produced by exchange between *Z*-3-amino-2-propenenitrile and heavy water in the MW cell. The cell was first conditioned with heavy water. Fumes of the APN were then introduced. The spectra of the syn-periplanar and anti-periplanar forms produced in this manner were each observed to have roughly 25% of the intensity of the spectrum of the pure parent species.

**Stark Spectrometer Experiment.** The MW spectrum of APN was studied at room temperature in the 10–80 GHz spectral region with the Stark spectrometer in Oslo. The main features of this spectrometer have been described elsewhere.<sup>26,27</sup>

Preliminary quantum-chemical calculations indicated that APN should have a dipole moment component along the *a*-principal inertial axis of about 17 × 10<sup>–30</sup> C m [5 D] (see below). This should result in a comparatively strong MW

spectrum. However, it turned out that it was problematic to obtain a sufficiently strong Stark spectrum for several reasons. The samples used in our experiments were synthesized in Rennes, but they had been distilled and transported to Oslo dissolved in dichloromethane. Most of the dichloromethane was first removed by distillation under reduced pressure, leaving behind a brown, viscous residue, which is obviously associated with polymeric material. Dichloromethane has a strong and rich MW spectrum, and it was essential to remove this volatile component completely in order to obtain the MW spectrum of APN. Pumping on the sample by simply using a diffusion pump was not sufficient. It was necessary to heat the sample vigorously with a heat gun while evacuating with a diffusion pump to remove the last dichloromethane completely. The upper part of the sample tube was cooled with dry ice during this operation in order to condense the sample, which contained more than 95% of the *Z*-isomer (APN) of aminopropenenitrile according to the NMR spectroscopy.<sup>1</sup> The measured vapor pressure of APN at room temperature was roughly of the order of 10–25 Pa. The observed spectrum was much weaker than expected for a molecule with a dipole moment of approximately 17 × 10<sup>–30</sup> C m. It was therefore assumed that a major part of the vapor belongs to gaseous impurities, which were only partly identified. HC≡C–C≡N was searched for using both Stark and Fourier transform techniques but was not found. Ammonia was identified and is one impurity, but the vapor pressure indicated that there had to be additional impurities as well. It was also observed that the intensity of the spectrum diminished rather rapidly in the Stark experiment. It is assumed that this is due to a partial adsorption of the sample onto the cell walls, followed by the formation of polymerization products or similar reactions. The cell therefore had to be refilled frequently with fresh sample.

**Microwave Fourier Transform Experiment.** The spectrum of APN was recorded in the 4–20 GHz spectral range using the molecular jet microwave Fourier transform spectrometer in Lille.<sup>28</sup> A pure sample (not diluted in dichloromethane) was used in this experiment. No extensive searching for impurities was performed. The sample was heated at a temperature of 320 K and mixed with neon at a stagnation pressure of 1.5 bar. The gas was injected into the vacuum tank by means of a pulsed nozzle at a rate of 2 Hz to create a supersonic expansion with a rotational temperature of 1–2 K. The cell is a Fabry–Perot cavity of adjustable length, with a mode bandwidth of about 0.4 MHz. Molecules in the expansion were probed with 2 μs pulses of tunable MW radiation, and the free-induction decay occurring at each resonance frequency was detected and processed. This operation was then automatically repeated every 0.4 MHz in order to cover the desired frequency region. As the nozzle is inserted in the center of the fixed mirror of the Fabry–Perot cavity, the supersonic expansion is parallel to the MW axis of the cavity, and each transition is consequently divided into two Doppler components. The central frequency of each line was determined by averaging the frequencies of the two Doppler components after the transformation of 4096 data points in the time domain signal, leading to an accuracy of 2.4 kHz. The line width of a well-resolved line was 10 kHz.

**Assignment of the MW Spectrum Using Stark Spectroscopy.** Accurate predictions of the rotational constants and dipole moment components along the principal inertial axis are very useful when assigning MW spectra. It has been shown<sup>29</sup> that Møller–Plesset second-order perturbation calculations (MP2)<sup>30</sup> using a large basis set predict structures that are close to equilibrium structures. The approximate equilibrium rotational constants calculated from such structures should normally be

close ( $\approx 2\%$ ) to the effective rotational constants obtained from the MW spectra. The relatively large 6-311++G\*\* basis set, which is of triple- $\xi$  quality and includes diffuse functions, was employed in a MP2 calculation to predict rotational constants, Watson's quartic centrifugal distortion constants,<sup>31</sup> and dipole moment components along the principal inertial axes using the Gaussian 03 program.<sup>32</sup> The results of these predictions were  $A = 12\,521$ ,  $B = 3701$ , and  $C = 2861$  MHz for the rotational constants,  $\Delta_J = 4.32$ ,  $\Delta_{JK} = -31.2$ , and  $\Delta_K = 94.2$  kHz,  $\delta_J = 1.41$  and  $\delta_K = 7.96$  kHz for the quartic centrifugal distortion constants, and  $\mu_a = 17.7$ ,  $\mu_b = 3.7$ , and  $\mu_c = 2.8 \times 10^{-30}$  C m for the dipole moment components. APN is therefore predicted to be a near-prolate asymmetric top (Ray's asymmetry parameter,<sup>33</sup>  $\kappa = -0.82$ ).

Searches were first made for the strong  $a$ -type R-branch transitions using these rotational and centrifugal distortion constants, because this dipole moment component is  $\approx 17.7 \times 10^{-30}$  C m [5.2 D]. These lines were readily identified and analyzed employing Watson's Hamiltonian ( $A$  reduction  $I^\tau$  representation).<sup>31</sup> The assignments were also confirmed by their characteristic Stark effects.

In Watson's model, the rigid asymmetric rotor is described in the  $I^\tau$  representation by the  $\hat{H}_R$  part of the Hamiltonian:

$$\hat{H}_R = \left[ A - \frac{1}{2}(B + C) \right] \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B + C) \hat{J}^2 + \frac{1}{4}(B - C)(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \quad (1)$$

where  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are the rotational constants. The centrifugal distortion corrections were accounted for by Watson's  $A$ -reduced  $\hat{H}_{CD}$  Hamiltonian:<sup>31</sup>

$$\hat{H}_{CD} = -\Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}_z^2 \hat{J}^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \delta_K [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2]_+ - 2\delta_J \hat{J}^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \quad (2)$$

About 110  $a$ -type R-branch transitions with the  $J$  principal quantum number between  $J = 1$  and 13 were assigned this way and analyzed in a least-squares fit by Sørensen's ROTFIT program.<sup>34</sup> The transitions are listed in Table 1S in the Supporting Information. Searches were made for  $b$ - and  $c$ -type transitions, but these were not found. This was presumably because of the experimental problems mentioned above as well as much smaller  $b$ - and  $c$ -dipole moment components (see below), rendering them too weak to allow definite assignments to be made.

APN has two  $^{14}\text{N}$  nuclei, which have spin = 1, and therefore a nuclear quadrupole moment. This results in a complicated hyperfine structure caused by quadrupole coupling of the spin angular moments of the two nuclei with the rotation. The resolution of the Stark spectrometer is not sufficiently high to resolve the resulting hyperfine splittings, which produced broad lines that in many cases had a skew shape instead of the normal symmetrical Lorentzian form. The frequencies of the peaks of the lines were measured. These measurements can be reproduced to within about  $\pm 0.05$  MHz. The frequencies of the peaks should in most cases be close to the frequencies of transitions not perturbed by nuclear quadrupole interaction. The frequency measurements made by this Stark spectrometer are therefore estimated to have an uncertainty of approximately  $\pm 0.15$  MHz.

MP2/6-311++G\*\* rotational constants and dipole moment components were also calculated for the  $E$  isomer. No transitions attributable to this isomer were identified in the Stark spectrum.

It is concluded that this form cannot be present in high concentrations. This is in accord with previous findings.<sup>1</sup>

**Fourier Transform MW Spectroscopy.** The resolution and sensitivity of this supersonic molecular-jet technique is much higher than in the Stark experiment described above. The rotational temperature is much lower in the supersonic expansion (1–2 K), and this allows only ground-state transitions involving low values of the principal quantum number  $J$  and of the pseudo quantum number  $K_a$  to be observed.

The preliminary spectroscopic constants obtained in the Stark experiment were used to predict the frequencies of additional transitions. Weak  $b$ -type lines could be assigned using this technique.  $c$ -type lines were searched for, but none were identified.

It is found below that the equilibrium conformation is nonplanar. Tunneling between two equivalent forms should lead to a large splitting for the  $c$ -type transitions and much smaller splittings for the  $a$ - and the  $b$ -type lines. There is no indication of such splittings in the  $a$ - and  $b$ -type lines observed in this experiment, which is characterized by its extreme resolution.

A total of six  $a$ -type and seven  $b$ -type lines were observed for the parent molecule and assigned to  $J = 0-4$ ,  $K_a = 0-2$  transitions.

To maximize the signal-to-noise ratio, the molecules were polarized with an optimal microwave power of 0.1 and 2.5 mW for the  $a$ - and  $b$ -type transitions, respectively. This clearly indicates that the dipole moment components  $\mu_a \gg \mu_b$ , as predicted in the MP2 calculations and indeed found experimentally (see below).

A complex hyperfine structure caused by the presence of the two nitrogen atoms was seen for each of these transitions. One example is the fully resolved hyperfine structure of the  $J_{K_a K_c} = 1_{11} \leftarrow 0_{00}$   $b$ -type transition, which is shown in Figure 2.

The hyperfine structure was described with the two nuclear quadrupole interaction  $^nH_Q$  terms associated with  $n$ , the nitrogen nuclei of the cyano and amino groups, respectively, and written as<sup>35</sup>

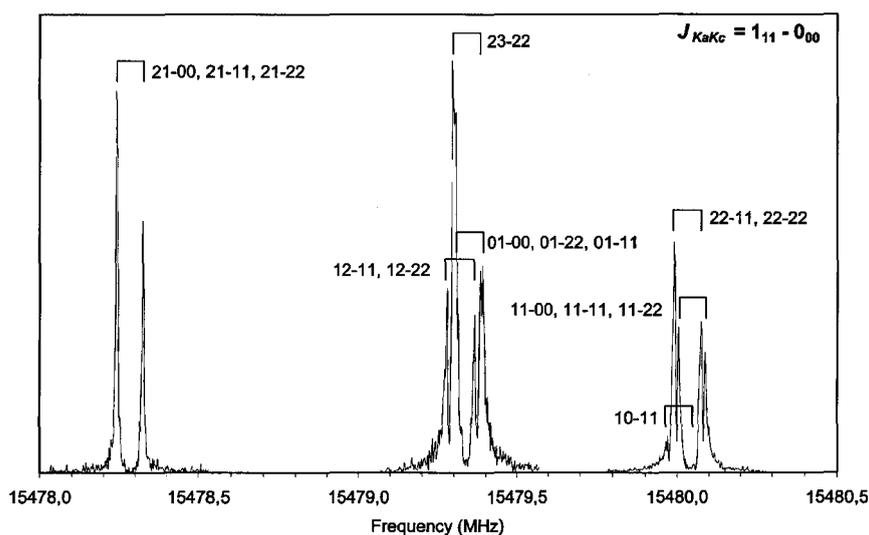
$$\hat{H}_Q^{(n)} = \frac{1}{6} \sum_{ij} \hat{Q}_{ij}^{(n)} \hat{V}_{ij}^{(n)} \quad (3)$$

Equation 3 describes the interaction between the nuclear electric quadrupole moment  $Q^{(n)}$  and the molecular electric field gradient  $V^{(n)}$  for the nucleus  $n$ . The nuclear quadrupole coupling constants,  $\chi_{\alpha\beta}^{(n)}$ , are the elements of the quadrupole coupling tensor given by

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)} = eQ^{(n)} \frac{\partial^2 V^{(n)}}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (4)$$

$\alpha$  and  $\beta$  refer to the coordinates  $a$ ,  $b$ , and  $c$  of the principal inertial axis system, and  $e$  denotes the elementary charge. The angular momenta associated with the nitrogen nuclear spins were first coupled together, and the resulting momentum  $\hat{I}$  was next added to the rotational angular momentum  $\hat{J}$  to obtain the total angular momentum  $\hat{F}$ . The observed lines satisfy the selection rules  $\Delta F = 0, \pm 1$  ( $F$  is the quantum number associated with the operator  $\hat{F}^2$ ).

The 13 lines split by nuclear quadrupole coupling were first fitted to a Hamiltonian, which included only the diagonal elements of the quadrupole coupling constants of each nitrogen nucleus in addition to the rigid rotor (eq 1) and quartic centrifugal distortion parts (eq 2). The least-squares fit was performed with the program SPFIT by Pickett.<sup>36</sup>  $\chi_{aa}$  and  $\chi_{cc}$  of



**Figure 2.** Composite microwave Fourier transform spectrum of the  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  rotational transition of Z-3-amino-2-propenenitrile. The hyperfine structure associated with the two nitrogen nuclei is shown in detail. The lines are assigned with the  $I, F$  quantum numbers.

**TABLE 1: Spectroscopic Constants<sup>a</sup> of the Ground and Vibrationally Excited States of Z-3-Amino-2-propenenitrile**

state	ground	first excited out-of-plane	first excited in-plane	second excited in-plane
$A$ (MHz)	12583.056(35)	12577.65(20)	12641.95(25)	12700.34(35)
$B$ (MHz)	3766.1252(31)	3752.7271(63)	3771.0753(81)	3775.015(12)
$C$ (MHz)	2896.3784(28)	2891.4408(62)	2895.3996(74)	2894.252(13)
$\Delta_J$ (kHz)	4.416(17)	4.339(12)	4.325(16)	4.261(21)
$\Delta_{JK}$ (kHz)	-31.068(98)	-30.210(26)	-30.499(36)	-29.041(45)
$\Delta_K$ (kHz)	46(35)	45.5 <sup>f</sup>	45.5 <sup>f</sup>	45.5 <sup>f</sup>
$\delta_J$ (kHz)	1.4487(52)	1.372(14)	1.420(18)	1.375(28)
$\delta_K$ (kHz)	6.4(14)	6.42 <sup>f</sup>	6.42 <sup>f</sup>	6.42 <sup>f</sup>
$\Delta^b$	0.1324(4)	-0.0660(11)	0.5546(14)	0.9475(22)
rms <sup>c</sup>	2.22 <sup>e</sup>	0.094 <sup>g</sup>	0.111 <sup>g</sup>	0.125 <sup>g</sup>
no. <sup>d</sup>	113	86	77	59

<sup>a</sup>  $A$ , reduction;  $I^T$ , representation.<sup>31</sup> Uncertainties represent one standard deviation. <sup>b</sup>  $\Delta = I_c - I_a - I_b$ .  $I_a$ ,  $I_b$ , and  $I_c$  are the principal axes moments of inertia. Conversion factor:  $505\,379.05 \times 10^{-20}$  MHz  $\text{u}^2$ . <sup>c</sup> Root-mean-square deviation. <sup>d</sup> Number of transitions. <sup>e</sup> Root-mean-square deviation of weighted fit. <sup>f</sup> Fixed. <sup>g</sup> Root-mean-square deviation (MHz) of fit with unit weights.

the two nuclei were varied in the least-squares fit.  $\chi_{bb}$  was calculated from the relation  $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$ .

These 13 microwave lines were now “corrected” for quadrupole interactions. A weighted least-squares fit using ROTFIT<sup>34</sup> was then performed. The inverse squares of the estimated standard deviations of the measured frequencies were employed in a diagonal weight matrix. The frequencies corrected for quadrupole interaction of the transitions observed with the Fourier transform spectrometer were all assigned a standard deviation of 3 kHz, whereas the transitions observed using the Stark spectrometer were assigned a standard deviation of 50 kHz. Watson’s Hamiltonian ( $A$  reduction  $I^T$  representation),<sup>31</sup> including quartic centrifugal distortion constants (eqs 1 and 2) were employed in a least-squares fit of all observed transitions. The resulting spectroscopic constants are listed in Table 1, and the spectrum is shown in Table 1S in the Supporting Information.

Comparison of the experimental rotational constants in this table with their MP2/6-311++G\*\* counterparts given in the previous paragraph shows that the agreement is better than 2%, as expected. It is seen (Table 1) that three of the quartic centrifugal distortion constants ( $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ , and  $\delta_J$ ) are accurately

determined, while  $\Delta_K$  and  $\delta_K$  are rather inaccurate. The experimental values of  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ , and  $\delta_J$  are in satisfactory agreement with the MP2 values given above.

Interestingly, the inertial defect  $\Delta$  defined by  $\Delta = I_c - I_a - I_b$ , where  $I_a$ ,  $I_b$ , and  $I_c$  are the principal moments of inertia is  $\Delta = 0.1324(4) \times 10^{-20}$   $\text{u}^2$  (Table 1).  $\Delta$  is zero for a completely rigid and planar molecule. This relatively small deviation from zero is taken as an indication that the molecule is planar, or nearly planar<sup>37</sup> (see discussion below).

The final values of the quadrupole coupling constants were now determined. The values of the rotational and centrifugal distortion constants shown in Table 1 were kept fixed in the least-squares fit employing the SPFIT program.<sup>36</sup> The fit is shown in Table 2S in the Supporting Information. The results were  $\chi_{aa} = -1.4917(21)$  and  $\chi_{cc} = 1.5644(24)$  MHz for the nitrogen atom of the cyano group and  $\chi_{aa} = 1.7262(18)$  and  $\chi_{cc} = -4.0591(17)$  MHz for the nitrogen atom of the amino group. These values are also listed in Table 2 together with the corresponding  $\chi_{bb}$  values. In addition, this table contains the experimental and theoretical HF/VTZ quadrupole coupling constants for acrylonitrile and vinylamine together with the corresponding values of APN. A discussion of the nuclear quadrupole constants is found in the Theoretical Section.

**Vibrationally Excited States.** The ground-state spectrum was accompanied by spectra that were presumed to belong to vibrationally excited states. The spectra of three such states were assigned using Stark spectroscopy, as seen in Tables 3S–5S in the Supporting Information. A least-squares fit of these spectra, assuming unit weights for the transitions, yielded the spectroscopic constants displayed in Table 1. As the quartic constants  $\Delta_K$  and  $\delta_K$  are rather poorly determined, they were held fixed in the fit at the values found for their counterparts of the ground vibrational state.

The vibrationally excited state that has the inertial defect  $\Delta = -0.0660(11) \times 10^{-20}$   $\text{u}^2$ , is presumed to be the first excited state of the lowest out-of-plane vibration, because of the way in which  $\Delta$  changes upon excitation of this mode.<sup>37</sup> The frequency of this fundamental vibration was determined to be  $176(20)$   $\text{cm}^{-1}$  by relative intensity measurements of MW transitions performed largely as described by Esbitt and Wilson.<sup>38</sup>

389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410

411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451

**TABLE 2: Quadrupole Coupling Constants (MHz) for Z-3-Amino-2-propenenitrile, Vinyl Cyanide, and Vinylamine**

	experimental			ab initio <sup>a</sup>						
	$\chi_{aa}$	$\chi_{bb}$	$\chi_{cc}$	$\chi_{aa}$	$\chi_{bb}$	$\chi_{cc}$	$\chi_{xx}$	$\chi_{yy}$	$\chi_{zz}$	$\eta^b$
APN(CN)	-1.4917	-0.0727	1.5644	-1.21	0.064	1.145	-3.66	2.5 2	1.14	-0.377
vinyl cyanide	-3.7891	1.6861	2.1030	-3.44	1.620	1.816	-3.89	2.0 7	1.82	-0.065
APN(NH <sub>2</sub> )	1.7262	2.3329	-4.0591	1.56	1.972	-3.53	1.58	2.0 6	-3.6 4	0.132
vinylamine	2.0722	2.0751	-4.1473	1.64	1.873	-3.51	2.12	1.8 0	-3.92	-0.082

<sup>a</sup> HF/VTZ level. <sup>b</sup> Asymmetry parameter for quadrupole coupling defined by  $\eta = (\chi_{aa} - \chi_{bb})/\chi_{cc}$ .

**TABLE 3: Spectroscopic Constants<sup>a</sup> Isotopologues of Z-3-Amino-2-propenenitrile**

species:	DHNCH=CHCN <sup>c</sup>	DHNCH=CHCN <sup>s</sup>	H <sub>2</sub> NCH=CDCN	H <sub>2</sub> NCD=CHCN	H <sub>2</sub> <sup>15</sup> NCH=CHCN	H <sub>2</sub> NCH=CHC <sup>15</sup> N	H <sub>2</sub> NCH= <sup>13</sup> CHCN	H <sub>2</sub> NCH=CH <sup>13</sup> CN
A (MHz)	11894.99(20)	12157.25(24)	11367.33(44)	12241.57(40)	12352.11(27)	12489.74(38)	h	h
B (MHz)	3753.381(13)	3607.428(13)	3763.719(26)	3640.609(17)	3704.155(14)	3656.845(16)	3773.787(4)	3731.693(4)
C (MHz)	2851.314(13)	2780.622(12)	2825.378(21)	2840.133(16)	2847.459(14)	2826.514(14)	2872.039(3)	2875.130(3)
$\Delta_J$ (kHz)	4.539(18)	4.202(17)	4.178(70)	3.6560(40)	4.421(30)	4.196(38)	4.42 <sup>f</sup>	4.42 <sup>f</sup>
$\Delta_{JK}$ (kHz)	-27.667(28)	-32.192(28)	-28.43(10)	-24.020(83)	-31.224(55)	-29.664(76)	-31.07 <sup>f</sup>	-31.07 <sup>f</sup>
$\Delta_K$ (kHz)	45.5 <sup>f</sup>	45.5 <sup>f</sup>	45.5 <sup>f</sup>	45.5 <sup>f</sup>				
$\delta_J$ (kHz)	1.468(28)	1.372(22)	1.427(69)	1.120(48)	1.395(51)	1.387(47)	1.449 <sup>f</sup>	1.449 <sup>f</sup>
$\delta_K$ (kHz)	6.42 <sup>f</sup>	6.42 <sup>f</sup>	6.42 <sup>f</sup>	6.42 <sup>f</sup>				
$\Delta^b$	0.1112(19)	0.0862(19)	0.1359(35)	0.1255(27)	0.1341(20)	0.1350(24)	i	i
rms <sup>c</sup>	0.134	0.138	0.180	0.152	0.100	0.129	0.019	0.013
no. <sup>d</sup>	72	72	38	48	48	48	3	3

<sup>a</sup> A, reduction I representation.<sup>31</sup> Uncertainties represent one standard deviation. <sup>b</sup> Inertial defect. Same units as in Table 1. <sup>c</sup> Root-mean-square deviation. <sup>d</sup> Number of transitions. <sup>e</sup> D-N-C=C in the synperiplanar configuration. <sup>f</sup> Fixed. <sup>g</sup> D-N-C=C in the antiperiplanar configuration. <sup>h</sup> Not determined.

452 Two successively excited states of the lowest in-plane bending  
453 vibration were also assigned, as shown in Table 1. This  
454 assignment is in accord with the fact that  $\Delta$  becomes larger  
455 and positive upon excitation.<sup>37</sup> Relative intensity measurements<sup>38</sup>  
456 yielded a value of 152(20) cm<sup>-1</sup> for this fundamental vibrational  
457 mode.

458 The harmonic vibrational frequencies have been calculated  
459 at various theoretical levels below. The results were 140 and  
460 208 cm<sup>-1</sup> (B3LYP/VTZ), 42 and 140 cm<sup>-1</sup> (B3LYP/AVTZ),  
461 136 and 267 cm<sup>-1</sup> (MP2/6-311++G\*\*), and 132 and 272 cm<sup>-1</sup>  
462 (MP2/VTZ). These uncorrected values of the vibrational  
463 frequencies are therefore seen to vary considerably with the  
464 method used to derive them. The best agreement is found in  
465 the B3LYP/VTZ calculations (140 and 208 cm<sup>-1</sup>) compared  
466 with the experimental values (152(20) and 176(20) cm<sup>-1</sup>).

467 **Assignments of Isotopologues.** The changes of the MP2  
468 rotational constants caused by isotopic substitution were added  
469 to the experimental rotational constants. The resulting rotational  
470 constants were used to predict the MW spectrum of the  
471 isotopologues. In this manner, the spectra of the isotopically  
472 enriched species (3, 5–8) were found close to the predicted  
473 frequencies using Stark spectroscopy and readily assigned. The  
474 spectra of these species are found in Tables 6S–11S in the  
475 Supporting Information. The spectroscopic constants derived  
476 from them using unit weights in the least-squares fits are shown  
477 in Table 3.

478 The Stark spectra are fairly crowded and comparatively weak  
479 and could therefore not be employed to assign <sup>13</sup>C isotopologues  
480 in natural abundance. By use of the more sensitive Fourier  
481 transform spectroscopy, the spectra of two <sup>13</sup>C isotopologues  
482 were detected in their natural abundance (1.1%) after a careful  
483 search. They are associated with the <sup>13</sup>C isotopologues of the  
484 C2 and C3 atoms (Figure 1). Only three weak *a*-type rotational  
485 lines were detected for each species. Unfortunately, the spectrum  
486 associated with the <sup>13</sup>C isotopologue of the C1 atom could not  
487 be assigned because the signal-to-noise ratio was insufficient.

488 The spectra of the <sup>13</sup>C species are found in Tables 12S and  
489 13S in the Supporting Information. Only the *B* and *C* rotational  
490 constants of each species could be determined from these

**TABLE 4: Second Order Stark Coefficients<sup>a</sup> and Dipole Moment of Z-3-Amino-2-propenenitrile**

transition	M	stark coefficients $\Delta E^{-2}/(10^{-6} \text{ MHz V}^{-2}) \text{ cm}^2$	
		obsd	calcd
4 <sub>1,4</sub> ← 3 <sub>1,3</sub>	0	-5.70(30)	-5.8 4
	1	3.90(20)	3.64
4 <sub>0,4</sub> ← 3 <sub>0,3</sub>	1	-5.30(20)	-5.3 1
4 <sub>1,3</sub> ← 3 <sub>1,2</sub>	0	-2.40(10)	-2.3 7
	1	-6.30(30)	-6.7 1
	2	-19.9(8)	-19. 7
5 <sub>1,5</sub> ← 4 <sub>1,4</sub>	1	-2.00(10)	-1.9 9
5 <sub>0,5</sub> ← 4 <sub>0,4</sub>	1	-3.50(20)	-3.4 9

Dipole Moment

$\mu_a = 16.45(12)$ ,  $\mu_b = 2.86(6)$ ,  $\mu_c = 0$ ,<sup>b</sup> and  $\mu_{\text{tot.}} = 16.70(12) \times 10^{-30} \text{ C m}$

<sup>a</sup> Uncertainties represent one standard deviation. 1 D = 3.33564 × 10<sup>-30</sup> C m. <sup>b</sup> Preset at this value in the least-squares fit.

491 spectra. The centrifugal distortion constants were fixed at the  
492 values of the parent species. The *B* and *C* rotational constants  
493 obtained in this manner are listed in Table 3.

494 **Dipole Moment.** The dipole moment was determined in a  
495 least-squares fit using the second-order Stark coefficient shown  
496 in Table 4. The weight of each Stark coefficient was taken to  
497 be the inverse square of its standard deviation, which is also  
498 shown in the same table. The cell was calibrated using OCS,  
499 whose dipole moment was taken to be 2.3857(68) × 10<sup>-30</sup> C  
500 m.<sup>39</sup> The theoretical values of the second-order Stark coefficients  
501 were calculated as described by Golden and Wilson,<sup>40</sup> employing  
502 the computer program MB04.<sup>41</sup>

503 The dipole moment along the *c*-principal inertial axis,  $\mu_c$ ,  
504 should be exactly zero if APN were completely planar. A  
505 nonplanar molecule should have a nonzero  $\mu_c$ , whose size should  
506 increase with increasing deviation from planarity. Care was  
507 therefore exercised to find Stark coefficients that are sensitive  
508 to this dipole moment component. Some of the Stark coefficients  
509 used in this fit depend strongly on  $\mu_c$ .

510 All three principal-axis dipole moment components were  
511 initially varied in the fit. However, a small but negative value  
512 of  $\mu_c^2 = -0.004 \times (10^{-30} \text{ C m})^2$  with a comparatively large

TABLE 5: Cartesian Coordinates for Z-3-Amino-2-propenenitrile (pm)

	MP2/VQZ			experimental <sup>d</sup>		
	a	b	c	a <sub>s</sub>	b <sub>s</sub>	c <sub>s</sub>
N <sub>amino</sub>	149.8	-88.7	-3.5	150.58(10)	-88.51(17)	-3.0(49) <sup>b</sup>
C3	125.4	45.3	1.1	112.3(15)	17.(10)	1.(53)
C2	2.8	102.0	-0.1	8(22) <sup>b</sup>	101.9(16)	-3.(14)
C1	-112.3	18.7	-0.1	-102.3 <sup>c</sup>		
N <sub>cyano</sub>	-200.7	-56.6	0.4	-201.73(7)	-56.55(27)	3.7(40) <sup>b</sup>
H <sub>a</sub>	240.3	-122.4	23.2	241.70(12)	-121.73(25)	15.9(19)
H <sub>s</sub>	72.6	-152.0	9.9	66.16(45)	-153.06(20)	10.6(28)
H(C3)	213.1	108.3	1.8	214.63(14)	108.71(28)	6.1(50)
H(C2)	-8.4	209.1	-1.5	-29.0(10)	208.27(14)	-4.4(68) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> From Kraitchman equations, the uncertainties are calculated from Costain's rule:  $\sigma(x) = 0.15/|x|$ ; for the H coordinates, this value is multiplied by 2. <sup>b</sup> Imaginary coordinate. <sup>c</sup> From first moment equation.

513 standard deviation of  $0.050 \times (10^{-30} \text{ C m})^2$  was found. The fit  
514 thus resulted in a small but imaginary  $\mu_c$  with a relatively large  
515 uncertainty.

516 It is not possible to conclude from this result whether the  
517 molecule is completely planar or not. However, it can be stated  
518 that any deviation from planarity would not be large. In the  
519 final fit, which is shown in Table 4,  $\mu_c$  has arbitrarily been fixed  
520 at zero. This has very little influence on the values of  $\mu_a =$   
521  $16.46(11) \times 10^{-30} \text{ C m}$  [4.93(4) D] and  $\mu_b = 2.86(6) \times 10^{-30}$   
522  $\text{C m}$  [0.862(2) D], which were obtained in this manner.

523 The dipole moment has been calculated below at various  
524 levels of theory, with MP2/VQZ as the highest level. The results  
525 of the MP2/VQZ calculations were  $\mu_a = 17.9$ ,  $\mu_b = 3.26$ , and  
526  $\mu_c = 1.96 \times 10^{-30} \text{ C m}$ . Two conclusions can be drawn: The  
527 theoretical dipole moment components are typically higher than  
528 their experimental counterparts. The MP2/VQZ value of  $\mu_c$  is  
529 calculated to be comparatively small, since a nonplanar equi-  
530 librium conformation is predicted (see below).

531 **Attempts To Calculate the Structure from the Experi-**  
532 **mental Rotational Constants.** One aim of this work has been  
533 to derive an accurate molecular structure of APN. According  
534 to Costain,<sup>42</sup> the rotational constants of the ground vibrational  
535 state of the parent molecule and of isotopologues can be used  
536 to calculate a set of Cartesian coordinates, so-called substitution  
537 ( $r_s$ ) coordinates, for atoms that have been substituted by an  
538 isotope. Kraitchman's equations<sup>43</sup> are employed for this purpose.  
539 The coordinates obtained in this manner could be obtained for  
540 all atoms of APN but C1. The coordinates are listed in Table 5  
541 together with the MP2/VQZ values. Four of the small Kraitch-  
542 man coordinates were imaginary (Table 5). Kraitchman's  
543 equations yield the absolute values of the coordinates. The signs  
544 assigned to the  $r_s$  coordinates in Table 5 have been chosen to  
545 make them consistent with the signs obtained in the MP2/VQZ  
546 calculations.

547 The spectrum of H<sub>2</sub>NCH=CH<sup>13</sup>CN could not be assigned. It  
548 was therefore not possible to calculate Kraitchman's coordinates  
549 for this atom. The  $a$ -coordinate of C1 appearing in Table 5 was  
550 instead calculated using the first moment equation.<sup>42</sup> The  $b$ - and  
551  $c$ -coordinates of this atom can be derived in the same manner,  
552 but they have not been listed in this table because they are small  
553 and have large uncertainties.

554 Costain<sup>44</sup> and van Eijck<sup>45</sup> have discussed the accuracy of  
555 substitution coordinates. The uncertainties of the  $r_s$  coordinates  
556 of the carbon and nitrogen atoms shown in Table 8 have been  
557 calculated using Costain's rule,<sup>44</sup>  $\sigma(x) = (0.15/\text{pm}^2)/|x|$ , where  
558  $\sigma(x)$  is the uncertainty and  $x$  is the Kraitchman coordinate. The  
559 uncertainties of the hydrogen atoms have been calculated using  
560  $\sigma(x) = (0.30/\text{pm}^2)/|x|$ .

561 The existence of a near-symmetry plane in APN results in a  
562 series of small  $c$ -coordinates with relatively large uncertainties

(Table 5). There is also a small  $a$ - (C2 atom) and a small  
563  $b$ -coordinate (C1 atom). 564

565 There is a satisfactory agreement between the  $r_s$  and the MP2/  
566 VQZ coordinates shown in Table 5. However, the delicate  
567 question of whether the compound is planar or not cannot be  
568 settled using the  $r_s$  coordinates of this table, because all  $c$ -, one  
569  $a$ -, and one  $b$ -coordinate have comparatively large uncertainties.  
570 It was discovered during the course of this work that the ab  
571 initio calculations presented in the next section were able to  
572 yield an equilibrium structure that is superior to the  $r_s$  structure  
573 that can be calculated from the experimental rotational constants  
574 obtained in this study. These calculations were also able to  
575 resolve the planarity problem. A full  $r_s$  structure is therefore  
576 not presented here. The reader is instead referred to the ab initio  
577 structure presented in the next section.

### Theoretical Section 578

579 **Strategy To Derive the Equilibrium Structure.** A major  
580 objective of this study has been to derive an accurate equilibrium  
581 structure of APN using quantum chemical methods. Ab initio  
582 calculations are in principle limited in scope and will conse-  
583 quently not predict the exact equilibrium structure. However,  
584 using small model molecules, it is now possible to extrapolate  
585 to their very accurate equilibrium structures.<sup>46-48</sup> The differences  
586 between the bond lengths obtained in high-level ab initio  
587 calculations and their equilibrium counterparts will be called  
588 offsets. It is a reasonable assumption that offsets obtained for a  
589 small molecule can be transferred to a larger, closely related,  
590 molecule. This is the strategy that will be used to obtain the  
591 equilibrium structure of APN.

592 One way of obtaining useful offsets for APN would be to  
593 transfer them from CH<sub>2</sub>=CHCN and vinylamine, CH<sub>2</sub>=CHNH<sub>2</sub>,  
594 since the title compound may be considered either as an amino  
595 derivative of vinyl cyanide or as a cyano derivative of  
596 vinylamine. The procedure has therefore been to first calculate  
597 accurate equilibrium structures both for vinyl cyanide and for  
598 vinylamine, because these two compounds are more easily  
599 amenable to high-level ab initio calculations than APN, since  
600 they consist of fewer first-row atoms than H<sub>2</sub>NCH=CHCN. The  
601 offsets obtained in these calculations will then be transferred to  
602 APN.

603 **Methods of Calculations.** Most of the correlated-level ab  
604 initio electronic structure computations conducted during the  
605 course of this study of the equilibrium structure have been  
606 carried out at two levels: second-order Møller-Plesset pertur-  
607 bation theory (MP2)<sup>30</sup> and coupled cluster (CC) theory with  
608 single and double excitation<sup>49</sup> augmented by a perturbational  
609 estimate of the effects of connected triple excitations [CCSD-  
610 (T)].<sup>50</sup> The Kohn-Sham density functional theory<sup>51</sup> using

TABLE 6: Ab Initio Geometries (Distances, pm; Angles, deg) of Vinyl Cyanide<sup>a</sup>

	MP2					CCSD(T)				$r_e^c$	old $r_e^d$	$r_m^e$
	VTZ	VQZ	AVQZ	wCVQZ	wCVQZ(ae)	VDZ	VTZ	VQZ	VZ <sup>b</sup>			
$r(\text{C}=\text{C})$	133.74	133.49	133.50	133.45	133.13	135.62	134.13	133.84	133.76	133.52	133.7	133.3(3)
$r(\text{C}-\text{C})$	142.91	142.73	142.74	142.7	142.37	145.22	143.84	143.65	143.61	143.32	143.2	142.9(3)
$r(\text{CN})$	117.27	116.97	117.01	116.92	116.63	117.96	116.47	116.13	116.02	115.84	115.7	115.7(3)
$r(\text{C}-\text{H}_i)$	107.92	107.83	107.83	107.82	107.67	109.66	108.16	108.08	108.07	107.93	108.0	108.8(1)
$r(\text{C}-\text{H}_c)$	107.98	107.89	107.89	107.88	107.73	109.70	108.21	108.13	108.12	107.98	108.1	109.7(2)
$r(\text{C}-\text{H}_t)$	108.06	107.99	107.99	107.99	107.84	109.72	108.23	108.17	108.17	108.02	108.2	109.3(4)
$\angle(\text{CCC})$	122.191	122.088	122.04 4	122.073	122.105	122.051	122.126	122.04 0	122.040	122.072	122.1	122.5(5)
$\angle(\text{CCN})$	179.117	179.184	180.00 0	180.000	180.000	179.382	179.067	179.12 5	179.125	179.125	179.2	180.7(9)
$\angle(\text{CCH}_i)$	120.311	120.296	120.29 5	120.298	120.321	120.378	120.406	120.38 5	120.385	120.408	120.3	120.3(fix)
$\angle(\text{CCH}_c)$	121.220	121.189	121.18 5	121.189	121.196	121.440	121.375	121.34 5	121.319	121.352	121.5	120.2(1)
$\angle(\text{CCH}_t)$	121.265	121.362	121.41 7	121.371	121.338	121.657	121.647	121.73 0	121.730	121.697	121.5	121.7(2)

<sup>a</sup> Frozen core approximation unless otherwise stated; ae = all electrons correlated. g = geminal, c = cis to CN, and t = trans to CN. <sup>b</sup> Exponential extrapolation to infinite basis set. <sup>c</sup> CCSD(T)/VQZ + MP2(ae)/wCVQZ - MP2(fc)/wCVQZ. <sup>d</sup> Reference 63. <sup>e</sup> Reference 64.

611 Becke's three-parameter hybrid exchange functional,<sup>52</sup> and the  
612 Lee-Yang-Parr correlation functional,<sup>18</sup> together denoted as  
613 B3LYP, was also used in this study. The G3 method<sup>53</sup> was  
614 employed in the calculations of reaction paths.

615 The correlation-consistent polarized  $n$ -tuple  $\zeta$  basis sets cc-  
616 pVnZ<sup>54</sup> with  $n \in \{\text{D, T, Q, 5}\}$  were employed extensively in  
617 this study. In this paper, these basis sets are abbreviated as VnZ.  
618 For several CCSD(T) calculations, a mixed basis set denoted  
619 as V(T,D)Z was utilized. It is composed of VTZ on all non-  
620 hydrogen atoms and VDZ on H. Such a basis set reduces the  
621 computation time significantly and has been shown to be able  
622 to predict the structure of the heavy atom skeleton accurately.<sup>55</sup>  
623 To account for the electronegative character of the N atom, the  
624 augmented VnZ (aug-cc-pVnZ, AVnZ in short) basis sets<sup>56</sup> were  
625 also employed, particularly at the MP2 level. The combination  
626 of an AVQZ basis on all non-hydrogen atoms and of VQZ on  
627 H is denoted hereafter as A'VQZ.

628 To estimate the core-core and core-valence correlation  
629 effects on equilibrium geometries,<sup>57</sup> the correlation-consistent  
630 polarized weighted core-valence  $n$ -tuple  $\zeta$  (cc-pwCVnZ)<sup>58,59</sup>  
631 basis sets were employed. As for the effect of inclusion of  
632 diffuse functions in the basis set, it is sufficient to use the MP2  
633 method to estimate this correction.<sup>48</sup> The frozen core ap-  
634 proximation (hereafter denoted as fc), i.e., keeping the 1s orbitals  
635 of C, N, and O doubly occupied during correlated-level  
636 calculations, was used extensively.

637 The CCSD(T) calculations were performed with the MOL-  
638 PRO<sup>60-62</sup> electronic structure program packages, while most  
639 other calculations utilized the GAUSSIAN 03 program.<sup>32</sup>

640 **Equilibrium Structure of Vinyl Cyanide.** The structure of  
641 vinyl cyanide has been the subject of previous investigations.  
642 An ab initio structure was calculated at the MP2 level, and a  
643 near-equilibrium structure was estimated using corrections  
644 derived empirically.<sup>63</sup> More recently, the pure rotational spectra  
645 of 13 isotopologues of vinyl cyanide have been measured, and  
646 the derived rotational constants have been used to evaluate the  
647 molecular geometry using various methods.<sup>64</sup> It was found that  
648 the empirical substitution ( $r_s$ )<sup>42</sup> and  $r_m^e$  structures<sup>65</sup> are in general  
649 in excellent agreement with the ab initio values.

650 It has been established that vinyl cyanide is planar; its  
651 geometry was therefore optimized with the constraint of  $C_s$   
652 symmetry. The details of the computed geometries are given  
653 in Table 6. The coupled cluster  $T_1$  diagnostic<sup>66</sup> at the CCSD-  
654 (T)/VQZ of theory is 0.014, indicating that the CCSD(T) results  
655 should be reliable. Improvement of the basis set from VTZ to  
656 VQZ leads to negligible changes for the bond angles as well as  
657 for the C-H bond lengths. For the CC and CN bond lengths,  
658 there is a decrease of about 0.2–0.3 pm, indicating that

659 convergence is nearly achieved but that these ab initio bond  
660 lengths may be slightly too long. Addition of diffuse functions  
661 on all heavy atoms leads to negligible changes in the bond  
662 lengths and angles.

663 To estimate the inner-shell correlation, the MP2 method was  
664 used. It leads to the expected shortening of the bonds: C-H  
665 (0.15 pm), CC (0.32 pm), and CN (0.29 pm). The effect on the  
666 angles is negligible. The most reliable ab initio structure is  
667 obtained by correcting the CCSD(T)/VQZ values for the effects  
668 of inner-shell correlation. It is given in Table 6. If an exponential  
669 extrapolation to infinite basis size is tried, it has a significant  
670 effect on the C $\equiv$ N bond length only, which is shortened by 0.1  
671 pm.

672 The  $r_e$  structure (Table 6) is in excellent agreement with the  
673 previous one,<sup>63</sup> which is also given in the same table. Com-  
674 parison of this structure with the MP2/VQZ results shows that  
675 there is a good agreement for the bond angles and the C=C  
676 bond length, but the MP2 C-C, C $\equiv$ N, and C-H bond lengths  
677 are too short by 0.6, 1.1, and about 0.1 pm, respectively. These  
678 offsets will be used in the derivation of the equilibrium structure  
679 of APN below, for which MP2/VQZ calculations were per-  
680 formed.

681 The equilibrium structures of two compounds related to vinyl  
682 cyanide, namely, Z-pent-2-en-4-yne nitrile (N $\equiv$ C-CH=CH-  
683 C $\equiv$ CH) and maleonitrile (N $\equiv$ C-CH=CH-C $\equiv$ N) have been  
684 reported.<sup>67</sup> The  $r_e$  lengths of the C $\equiv$ N bonds in these two  
685 molecules are 115.7 and 115.8 pm, respectively, compared to  
686 115.8 pm in vinyl cyanide (Table 6), whereas the C=C  
687 equilibrium bond lengths are 134.5 pm in Z-2-en-4-yne nitrile  
688 and 134.1 pm in maleonitrile, slightly longer than 133.5 pm in vinyl  
689 cyanide.

690 **Equilibrium Structure of Vinylamine.** Vinylamine is the  
691 simplest enamine and is thought to be a constituent of interstellar  
692 molecular clouds.<sup>68</sup> Although it is a short-lived transient species,  
693 which is difficult to generate, it has been studied by micro-  
694 wave,<sup>22,24</sup> infrared,<sup>69</sup> and ultraviolet<sup>70</sup> spectroscopies. The  
695 structure was first determined by microwave spectroscopy, and  
696 the molecule was found to be nonplanar.<sup>21</sup> The nonplanarity  
697 was confirmed by a combined semirigid bender analysis of  
698 vibrational satellite shifts in the microwave spectrum and  
699 infrared data.<sup>70</sup> The ab initio structure was also calculated in a  
700 number of investigations,<sup>69</sup> but the highest level of calculation  
701 was MP2/6-311G\*\*, which is not always sufficient to obtain  
702 an accurate geometry.

703 The structure was first calculated at the MP2 level with the  
704 VTZ and VQZ basis sets and the CCSD/VTZ and CCSD(T)/  
705 V(T,D)Z levels. All these calculations indicate that the vinyl  
706 group H<sub>2</sub>C=CH is planar. Finally, the structure was calculated

H<sub>2</sub>NCH=CHCN, of Astrochemical Interest

J. Phys. Chem. A I

TABLE 7: Ab Initio Geometries (Distances, pm; Angles, deg) of Vinylamine<sup>a</sup>

	MP2/VTZ	MP2/VQZ	MP2/wCVQZ	MP2(ae)/wCVQZ	CCSD/VTZ	CCSD(T)/V(D,T)Z	CCSD(T)/VTZ plan	r <sub>c</sub> <sup>b</sup>	r <sub>s</sub>
C=C	133.79	133.56	133.52	133.21	133.48	134.05	134.11	133.57	133.5
C-H <sub>cis</sub>	108.10	108.02	108.01	107.86	108.21	108.96	108.36	108.13	109.0
C-H <sub>trans</sub>	107.70	107.62	107.61	107.45	107.81	108.57	107.95	107.71	109.0
C-N	139.33	138.95	138.91	138.54	139.94	140.19	140.21	139.46	139.7(40)
C-H <sub>gem</sub>	108.25	108.17	108.16	108.01	108.27	109.04	108.42	108.19	109.0
N-H <sub>cis</sub>	100.83	100.67	100.67	100.53	100.77	101.82	101.01	100.71	101.0
N-H <sub>trans</sub>	100.66	100.49	100.49	100.35	100.64	101.70	100.87	100.56	101.0
∠CCH <sub>cis</sub>	121.585	121.620	121.622	121.630	121.757	121.641	121.721	121.763	
∠CCH <sub>trans</sub>	119.987	119.925	119.928	119.943	120.224	120.298	120.182	120.136	
∠HCH	118.417	118.445	118.441	118.418	118.009	118.051	118.097	118.103	118.0
∠CCN	126.131	126.040	126.040	126.035	126.149	125.974	126.019	125.959	125.2(20)
∠CCH <sub>gem</sub>	119.944	120.005	120.001	119.959	120.073	120.196	120.127	120.146	
∠NCH	113.795	113.838	113.847	113.865	113.656	113.689	113.698	113.759	
∠CNH <sub>cis</sub>	113.807	114.475	114.501	114.772	113.312	113.312	113.166	114.104	
∠CNH <sub>trans</sub>	114.074	114.728	114.756	115.040	113.412	113.170	113.289	114.227	
∠HNH	110.985	111.549	111.580	111.849	110.364	110.182	110.327	111.160	114.0
∠H <sub>c</sub> CCN	-4.023	-3.807		-3.799	-3.688	-3.881	-4.315	-4.824	-4.498
∠H <sub>c</sub> CCH <sub>g</sub>	-179.61 7	-179.61 6	-179.61 4		-179.62 1	-179.60 2	-179.726	180.000	180.000
∠H <sub>c</sub> CCN	174.728	175.045	175.058	175.193	174.922	174.508	175.176	175.629	
∠H <sub>t</sub> CCH <sub>g</sub>	-0.866	-0.764	-0.758	-0.740	-0.799	-0.903	0.000	0.000	
∠CCNH <sub>c</sub>	18.875	18.368	18.366	18.089	19.152	18.958	20.293	19.510	
∠CCNH <sub>t</sub>	147.619	149.208	149.305	150.000	145.987	145.095	146.844	149.127	
∠H <sub>g</sub> CNH <sub>c</sub>	-165.29 7	-165.59 9	-165.59 6	-165.76 4	-164.89 0	-165.372	-164.263	-164.73 4	
∠H <sub>g</sub> CNH <sub>t</sub>	-36.553	-34.760	-34.657	-33.853	-38.056	-39.236	-37.712	-35.116	

<sup>a</sup> Frozen core approximation unless otherwise stated; ae = all electrons correlated. <sup>b</sup> CCSD(T)/VTZ + MP2/VQZ - MP2/VTZ + MP2(ae)/wCVQZ - MP2(fc)/wCVQZ. ∠(CNH<sub>c</sub>) + ∠(CNH<sub>t</sub>) + ∠(HNH) = 339.5° (360° for a planar molecule)

TABLE 8: Ab Initio Geometries (Distances, pm; Angles, deg) of Z-3-Amino-2-propenenitrile<sup>a</sup>

3-Z-amino-2-propenenitrile						
method:	B3LYP/VTZ	MP2/VTZ	MP2/VQZ	r <sub>c</sub> <sup>b</sup>	vinyl cyanide MP2/VQZ	vinylamine MP2/VQZ
r(C3-N)	135.39	136.18	135.75	136.26		138.95
r(NH <sub>t</sub> )	100.19	100.26	100.10	100.15		100.49
r(NH <sub>s</sub> )	100.66	100.76	100.64	100.69		100.67
r(C2=C3)	135.31	135.27	135.09	135.11	133.49	133.56
r(C3-H)	108.21	108.11	108.03	108.06	107.83	108.17
r(C1-C2)	141.27	141.78	141.54	142.12	142.73	
r(C2-H)	107.80	107.60	107.53	107.63	107.99	107.62
r(C1-N)	115.66	117.51	117.22	116.09	116.97	
∠(C3NH <sub>s</sub> )	120.19	118.15	118.92			114.73
∠(C3NH <sub>s</sub> )	119.92	117.70	118.42			114.48
∠(HNH)	117.27	115.77	116.47			111.55
∠(C2C3N)	126.29	125.33	125.13			126.04
∠(NC3H)	114.80	115.29	115.38			113.84
∠(C2C3H)	118.90	119.33	119.45		120.30	120.01
∠(C1C2C3)	121.29	119.59	119.23		122.09	
∠(C3C2H)	120.00	120.66	120.82		121.36	119.93
∠(NC2H)	118.70	119.75	119.94			
∠(C2C1N) <sup>d</sup>	177.47	176.03	175.50		179.18	
∠(H <sub>a</sub> NC3C2)	-168.94	-160.38	-163.1 1			-149.21
∠(H <sub>a</sub> NC3H)	12.59	22.49	19.34			34.76
∠(H <sub>b</sub> NC3C2)	-7.79	-13.47	-11.72			-18.37
∠(H <sub>b</sub> NC3H)	173.74	169.40	170.73			165.60
∠(NC3C2C1)	1.97	3.43	2.95			
∠(NC3C2H)	-177.85	-176.19	-176.74			-175.05
∠(C1C2C3H)	-179.61	-179.55	-179.59			
∠(HC2C3H)	0.57	0.83	0.72			
Σ <sup>c</sup>	357.4	351.6	353.8			340.8

<sup>a</sup> See Figure 1 for atom numbering. <sup>b</sup> Estimated from the MP2/VQZ structure using offsets derived from acrylonitrile and vinylamine. <sup>c</sup> ∠(CNH<sub>s</sub>) + ∠(CNH<sub>a</sub>) + ∠(HNH) (360° for a planar molecule). <sup>d</sup> N atom approaches the amino group.

707 at the CCSD(T)/VTZ level assuming planarity of the vinyl  
708 group. Then, the CCSD(T)/VQZ values were estimated using  
709 the following approximate formula  $CCSD(T)/VQZ \approx CCSD(T)/VTZ + MP2/VQZ - MP2/VTZ$ . There is indeed large,  
710 documented evidence that this formula is a good approxima-  
711 tion,<sup>46-48</sup> and this was again verified here in the particular case  
712 of vinyl cyanide (see Table 6).  
713

714 As in the previous case of vinyl cyanide, the equilibrium  
715 structure is obtained by correcting the CCSD(T)/VQZ values

716 for the effects of inner-shell correlation calculated at the MP2/  
717 wCVQZ level; see Table 7. Vinylamine is confirmed to be  
718 nonplanar, and the N-H bond lengths are characteristic of a  
719 nonplanar NH<sub>2</sub> group.<sup>55</sup> It may also be noted that the gem C-H  
720 bond length is shorter than the other two, which are almost  
721 identical.

722 Comparison of this structure with the MP2/VQZ results shows  
723 that there is good agreement for the bond angles and the C=C

and N–H bond lengths, but the MP2 C–N bond length is too short by 0.5 pm, which is taken to be the offset for this distance.

**Equilibrium Structure of APN.** The structure has been calculated at the MP2/VQZ level of theory (Table 8). The use of the MP2 method significantly reduces the complexity of the determination of the electron correlation energy, whereas it gives structural parameters with an accuracy just slightly inferior to that of the CCSD(T) method, at least for molecules including only first-row atoms.<sup>29,71</sup> This was confirmed above for vinyl cyanide and vinylamine (Tables 6 and 7).

MP2 calculations may give reliable equilibrium bond angles, with an accuracy of a few tenths of a degree.<sup>46</sup> On the other hand, the offset error, which is due to the finite size of the basis set, and to the partial consideration of electron correlation, remains in bond lengths. For example, for the C–H bond length, the offset is nearly independent of the environment and may thus be easily estimated.<sup>63</sup> This remains true for the N–H bond length of different molecules, with exceptions, such as HNO.<sup>47</sup>

The structure of APN is shown in Table 8 together with the structures of vinyl cyanide and vinylamine. An equilibrium structure of APN has been estimated using the offsets determined for the bond lengths found for vinyl cyanide and vinylamine, as described in the preceding two paragraphs. The offsets of bond angles are assumed to be zero. The bond lengths and bond angles of the equilibrium structure are estimated to be accurate to within  $\pm 0.2$  pm and  $\pm 0.2^\circ$ , respectively. The accuracy of the dihedral angles is more difficult to estimate exactly and could be as large as a few degrees.

It is concluded that the equilibrium structure of APN is definitely nonplanar, since the sum of the  $-\text{CNH}_s + -\text{CNH}_a + -\text{HNH}$  angles is significantly less than  $360^\circ$  (Table 8). This sum is even less in vinylamine, which is therefore more nonplanar than APN. One consequence of this difference is that the  $-(\text{HNH})$  and  $-(\text{C}_s\text{NH})$  angles are larger in APN than in vinylamine. Interestingly, the  $\text{H}_a$  of the amino group is more out of plane than the  $\text{H}_s$  atom.

The rotational constants of APN calculated from the  $r_e$  structure in Table 8 are  $A = 12514.24$ ,  $B = 3803.94$ , and  $C = 2920.01$  MHz. They agree to within better than 1% with the  $r_0$  rotational constants (Table 1), which are 12583.056(35), 3766.1252(31), and 2896.3784(28) MHz, respectively. This difference was expected since the equilibrium ( $r_e$ ) and effective ( $r_0$ ) rotational constants are defined differently.

**Quadrupole Coupling Constants.** If the molecule has a symmetry plane and if the  $\text{C}\equiv\text{N}$  bond lies in this symmetry plane, the quadrupole coupling constant  $\chi_{cc}$  ( $c$  being the principal axis perpendicular to the plane) is expected to be close to 2 MHz as, for instance, in vinyl cyanide<sup>64</sup> where  $\chi_{cc} = 2.10$  MHz, or its methyl derivatives.<sup>72</sup> Likewise, if the  $\text{NH}_2$  group lies in the asymmetry plane,  $\chi_{cc}$  is expected to be negative and larger than  $-4$  MHz.<sup>55</sup>

For these reasons, it is interesting to compare the quadrupole coupling constants of APN with those of vinyl cyanide and vinylamine. However, if the molecule is not planar (which seems to be the case for APN), this comparison is made difficult by the fact that these constants are given for the principal inertial axis system. To circumvent this difficulty, we have calculated the quadrupole coupling tensors of these molecules at the HF/VTZ level of theory. This level was chosen because, in a previous work on amides,<sup>55</sup> we found that it gives satisfactory results. The results are given in Table 2. For the cyano group, the  $\chi_{zz}$  principal component is much larger in vinyl cyanide than in APN and the asymmetry much lower. It has also to be noted that, in APN, the angle  $-(\text{CC}\equiv\text{N})$  is significantly different from

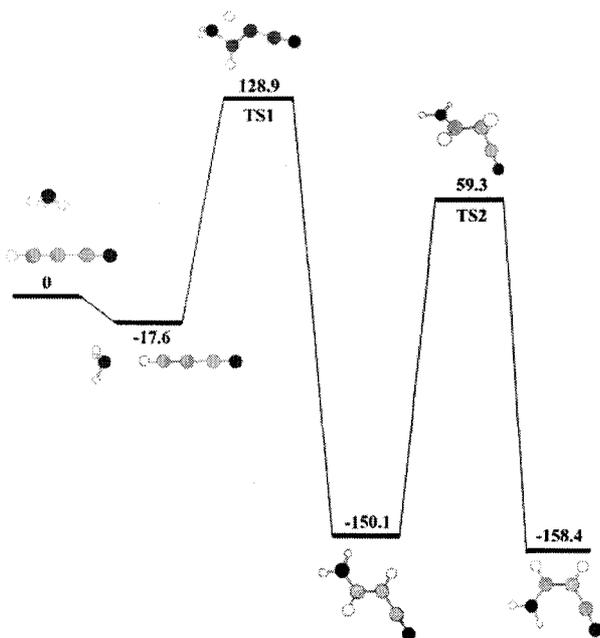
$180^\circ$  (Table 8), whereas it is nearly linear in vinyl cyanide. Likewise, for the amino group, the  $\chi_{zz}$  principal component is also significantly larger in vinylamine. Thus, it may be concluded that the bonding is different in APN compared to both vinyl cyanide and vinylamine.

**Planarity.** The principal inertial axis dipole moment components, the substitution coordinates, and the inertial defect are experimental parameters often used to decide whether a compound is planar or not. A small, positive value for the inertial defect, as observed for APN, is often interpreted as evidence that a molecule is planar, or nearly planar.<sup>35</sup> The small, imaginary experimental value of  $\mu_c$  (see above) and the fact that no  $c$ -type transitions were assigned might also be an indication that APN is planar. However, a small degree of nonplanarity should lead to a small dipole moment along the  $c$ -axis. The MP2/VQZ calculations predict for example  $\mu_c = 1.96 \times 10^{-30}$  C m [0.59 D]. It should be noted that the *ab initio* values of dipole moments tend to be too large, so  $1.96 \times 10^{-30}$  C m is presumably an upper limit of the dipole moment. Moreover, the dipole moment is *not* measured in the equilibrium conformation but in the effective ground-state conformation. This difference may obscure the physical significance of a small dipole moment component. It is interesting to note that the energy difference between the planar form and the minimum of the nonplanar form is indeed quite small. A value of only  $-423$  J/mol ( $35.4$   $\text{cm}^{-1}$ ) was obtained for this difference in the MP2/VQZ calculations. This indicates that the barrier is well below the zero-point level. The  $\text{NH}_2$  group would therefore have equal amplitudes above and below the plane, and the vibrationally averaged  $c$ -component of the dipole moment should be zero. This could perhaps explain why  $\mu_c$  is indistinguishable from zero and why no  $c$ -type lines were observed.

It was noted above the  $r_s$  coordinates (Table 5) cannot be used to decide whether the molecule is planar or not. However, the ground-state inertial defect of APN is as small as  $0.1324(4) \times 10^{-20}$   $\text{u m}^2$  (Table 1). The equilibrium inertial defect calculated from the equilibrium structure in Table 7 is  $\Delta_e = -0.167$  (same units), and the vibrational contribution calculated from the MP2/VTZ harmonic force field is  $\Delta_v = +0.22$  ( $+0.15 \times 10^{-20}$   $\text{u m}^2$  were found at the B3LYP/VTZ level of theory), giving  $\Delta_0(\text{calc}) = +0.05 \times 10^{-20}$   $\text{u m}^2$ , not widely different from the experimental value ( $0.1324(4) \times 10^{-20}$   $\text{u m}^2$ ). The vibrational contribution to the inertial defect is therefore of the same order of magnitude, but of opposite sign of  $\Delta_e$ . It is concluded that even if the experimental ground-state inertial defect is quite small ( $0.1324(4) \times 10^{-20}$   $\text{u m}^2$  in the present case), it is not necessarily in conflict with a slightly nonplanar structure. The present discussion once more shows how difficult it is to use ground-state observations to form conclusions about the equilibrium conformation of a compound, especially when an easily distortable group, such as the amino group, is involved.

**Formation of APN via a Neutral–Neutral Reaction.** It was noted above that *Z*- and *E*-3-amino-2-propenenitrile is formed in an approximately 1:1 mixture simply by mixing gaseous ammonia and cyanoacetylene at room temperature.<sup>2,3</sup> A mechanism suggested for this reaction is sketched in Figure 3. The relative enthalpy values (298.15 K, 1 atm) listed on this figure were calculated using the G3 method,<sup>53</sup> which is tailored to calculate energy differences accurately. The sum of the enthalpies of the reactants ammonia and cyanoacetylene were assigned a value of zero.

In the first step of this mechanism, a hydrogen-bonded complex ( $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) is formed between ammonia and cyanoacetylene, where the dots represent the hydrogen bond.

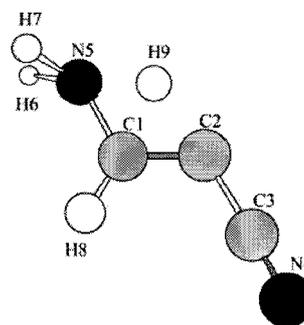


**Figure 3.** Reaction profile of the reaction between NH<sub>3</sub> and H-C≡C-C≡N forming *Z*- and *E*-3-amino-2-propenenitrile (H<sub>2</sub>N-CH=CH-C≡N), as calculated using the G3 method. The numbers in the figure are enthalpy differences (298.15 K, 1 atm) in kilojoules per mole relative to the sum of the enthalpies of ammonia and cyanoacetylene, which has been assigned the value of zero.

852 The MW spectrum of this complex has been reported.<sup>73</sup> It is  
 853 stabilized by  $\Delta H = -18$  kJ/mol relative to the reactants  
 854 ammonia and cyanoacetylene according to the G3 calculations.  
 855 B3LYP/6-31G(d,p) calculations yield  $\Delta E = -24$  kJ/mol for  
 856 this energy difference, where  $\Delta E$  is the energy of the hydrogen-  
 857 bond formation corrected for zero-point vibrational effects, basis  
 858 set superposition error, and relaxation correction.<sup>74</sup> MP2 calcula-  
 859 tions of the structure of this complex have been performed using  
 860 Dunning's<sup>54</sup> correlation-consistent wave function of triple- $\zeta$   
 861 quality with polarized valence electrons, aug-cc-pVTZ. The  
 862 complex is a symmetrical top with  $C_{3v}$  symmetry. The bond  
 863 lengths were calculated to be  $r(\text{N}\equiv\text{C}1) = 117.5$ ,  $r(\text{C}1-\text{C}2) =$   
 864  $137.2$ ,  $r(\text{C}2=\text{C}3) = 122.0$ ,  $r(\text{C}3-\text{H}) = 107.7$ , and  $r(\text{N}-\text{H}) =$   
 865  $101.3$  pm, whereas the NHN angle was  $106.5^\circ$ . The hydrogen  
 866 bond length was  $r(\text{H}\cdots\text{N}) = 213.7$  pm. The *B* rotational constant  
 867 calculated from this structure is 1102.62 MHz, compared to  
 868 1095.4628(11) MHz found experimentally for the ground  
 869 vibrational state.<sup>73</sup>

870 This complex passes through a transition state (TS1) whose  
 871 G3 enthalpy is 129 kJ/mol higher than the sum of the enthalpies  
 872 ammonia and cyanoacetylene. MP2/aug-cc-pVTZ calculations  
 873 of the structure and vibrational frequencies of TS1 have been  
 874 performed. A model of the TS1 with atom numbering is shown  
 875 in Figure 4 and its structure is given in Table 9. One imaginary  
 876 vibrational frequency of  $-1469$  cm<sup>-1</sup> was calculated for this  
 877 proper transition structure. This vibration is associated with the  
 878 breaking of the H9-N5 bond and the formation of the H9-C2  
 879 bond.

880 It was shown<sup>1</sup> that a thermal interconversion path exists  
 881 between the *Z*- and the *E*-forms. The transition structure  
 882 associated with this transformation is denoted TS2 (Figure 3).  
 883 The MP2/6-311+G(3df,2p) structure of TS2 has been reported  
 884 elsewhere.<sup>1</sup> The G3 enthalpy of TS2 is 59 kJ/mol higher than  
 885 that of the reactants (Figure 3). However, the enthalpy of TS2  
 886 is significantly lower than that of TS1 (129 kJ/mol). This implies



**Figure 4.** Model of TS1 with atom numbering.

887 that TS1 can be transformed to *both* the *E*- and the *Z*-forms,  
 888 even if the *E*-configuration is about 8 kJ/mol less stable. This  
 889 is in accord with the observation<sup>2,3</sup> that a 1:1 mixture of *E* and  
 890 *Z* is formed at room temperature.

891 The temperature varies in the interstellar space, being typically  
 892 a few kelvin in cold interstellar clouds. Spontaneous formation  
 893 of APN can hardly occur in such clouds because of the high  
 894 activation energy (about 129 kJ/mol). However, it is possible  
 895 that this mechanism might produce APN in regions in space  
 896 where the temperature is relatively high, on surfaces of  
 897 interstellar grain, or in solution. Heating incidents might release  
 898 APN from the grain to the gas phase.

899 **Formation of APN via a Neutral-Cation Reaction.** It is  
 900 assumed that many of the compounds found in cold interstellar  
 901 clouds have been formed spontaneously via a reaction between  
 902 a cation and a neutral molecule.<sup>75</sup> These reactions occur because  
 903 the activation energy is often low or nonexistent.

904 An alternative reaction path could in our case be that ammonia  
 905 reacts with protonated cyanoacetylene (H-C≡C-C≡N-H<sup>+</sup>)  
 906 following a mechanism analogous to that outlined in the  
 907 previous paragraph. The reaction profile based on G3 calcula-  
 908 tions is sketched in Figure 5. The energies shown in this figure  
 909 are enthalpy differences (298.15 K, 1 atm).

910 The first step is the formation of a hydrogen-bonded complex,  
 911 H<sub>3</sub>N $\cdots$ H-C≡C-C≡N<sup>+</sup>, stabilized by  $\Delta H = -62$  kJ/mol  
 912 relative to the enthalpies of the reactants. The first transition  
 913 state, TS3, has  $\Delta H = 12$  kJ/mol compared to the combined  
 914 enthalpies of ammonia and protonated cyanoacetylene. This  
 915 represents a substantial reduction of the activation energy (from  
 916 about 129 kJ/mol) of the neutral-neutral reaction, as expected.  
 917 The transition state for the *Z*  $\rightarrow$  *E* interconversion (TS4) has  
 918  $\Delta H = -172$  kJ/mol. Interestingly, the *E* isomer of the  
 919 protonated 3-amino-2-propanenitrile (H<sub>2</sub>NCH=CHCNH<sup>+</sup>) is  
 920 predicted to be favored by  $\Delta H = 12$  kJ/mol (Figure 5) relative  
 921 to the *Z*-form, which is the opposite of what is found for their  
 922 counterparts in the neutral-neutral reaction. Neutral APN might  
 923 then be formed in an electron recombination reaction.

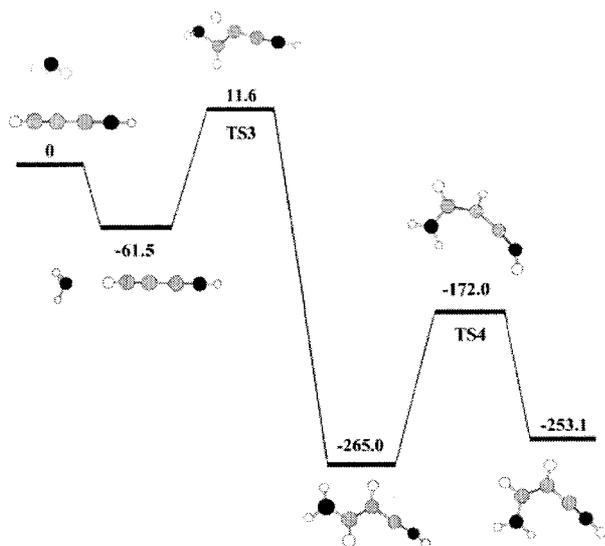
924 APN might be formed by this mechanism in interstellar space  
 925 at low temperatures since the activation energy is relatively low  
 926 (+12 kJ/mol). However, a collision between protonated cyano-  
 927 acetylene and ammonia might easily lead to the formation  
 928 of cyanoacetylene and the ammonium cation instead, because  
 929 of the high proton affinity of ammonia. The mechanism of  
 930 Figure 5 is therefore considered to be of minor importance for  
 931 the generation of interstellar APN.

## 932 Discussion

933 The bonding situation in APN is interesting. Comparison with  
 934 vinylamine and vinyl cyanide is informative. The title compound  
 935 is definitely flatter than vinylamine. The quadrupole coupling

**TABLE 9: MP2/aug-cc-pVTZ Geometry of Transition Structure T1<sup>a</sup>**

bond length (pm)		angle (deg)		dihedral angle (deg)	
$r(\text{C}_1-\text{C}_2)$	133.8	$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	124.2	$\angle(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_9)$	180.0
$r(\text{C}_2-\text{C}_3)$	141.2	$\angle(\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_4)$	175.0	$\angle(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_6)$	-65.1
$r(\text{C}_3-\text{N}_4)$	117.8	$\angle(\text{N}_3\text{C}_1\text{C}_2)$	103.9	$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_9)$	0.0
$r(\text{C}_1-\text{N}_5)$	148.2	$\angle(\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_6)$	115.3	$\angle(\text{H}_6\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	114.9
$r(\text{N}_5-\text{H}_6)$	101.8	$\angle(\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_7)$	115.3	$\angle(\text{H}_8\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	0.0
$r(\text{N}_5-\text{H}_7)$	101.8	$\angle(\text{H}_7\text{N}_5\text{H}_6)$	110.2	$\angle(\text{N}_3\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	180.0
$r(\text{C}_1-\text{H}_8)$	108.3	$\angle(\text{H}_8\text{C}_1\text{C}_2)$	136.6	$\angle(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_7)$	65.1
$r(\text{C}_2-\text{H}_9)$	157.0	$\angle(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5)$	119.5	$\angle(\text{H}_7\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	-114.9
$r(\text{N}_5-\text{H}_9)$	121.9	$\angle(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_9)$	72.4		
		$\angle(\text{H}_7\text{N}_5\text{H}_9)$	117.2		
		$\angle(\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_6)$	78.8		
		$\angle(\text{H}_6\text{N}_5\text{H}_9)$	117.2		

<sup>a</sup> See text.

**Figure 5.** Reaction profile of the reaction between  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}^+$  forming  $Z$ - and  $E$ - $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}^+$ , as calculated using the G3 method. The numbers indicated on this figure are enthalpy differences (298.15 K, 1atm) relative to the sum of the enthalpies of ammonia and protonated cyanoacetylene, which has been assigned the value of zero.

constants of the nitrogen atom of the cyano group is remarkably different in the two molecules, as noted above. Inspection of Table 8 reveals that the  $\text{C}_2=\text{C}_3$  bond length is longer in APN than in both vinylamine and vinyl cyanide. It is also noted that the  $\text{C}_1-\text{C}_2$  bond length is shorter in APN than in vinyl cyanide, whereas the  $\text{C}_1\equiv\text{N}$  bond is longer. The  $\text{C}_3-\text{N}$  bond has its longest value in vinylamine. It is also seen the  $\text{C}_2\text{C}_1\text{N}$  angle is more bent in APN than in vinyl cyanide. These differences indicate that electron delocalization is considerably more prevalent in APN than in both vinylamine and vinyl cyanide.

The energy difference<sup>1</sup> between the  $Z$ - and the  $E$ -forms of about 8 kJ/mol warrants comments. The effects of electron delocalization should be rather similar in the two forms, so this cannot be the explanation. A major part of the 8 kJ/mol energy difference is perhaps due to intramolecular hydrogen bonding between the nearest hydrogen atom of the amino group ( $\text{H}_8$ ) and the  $\pi$  electrons of the cyano group. This interaction is of course only possible in the  $Z$ -form.

The internal hydrogen bond in APN is characterized by the following: The nonbonded  $\text{H}_8\cdots\text{C}_1$  and  $\text{H}_8\cdots\text{N}$  distances are 252 and 290 pm, respectively (from structure in Table 8), compared to the sum of the van der Waals distances of hydrogen (120 pm)<sup>76</sup> and aromatic carbon (170 pm),<sup>76</sup> which is 290 pm.

The distance from  $\text{H}_8$  to the  $\pi$  electron clouds of the triple bond of the nitrile group is therefore comparatively short.

Moreover, the bond moments of both the  $\text{C}\equiv\text{N}$  and  $\text{N}-\text{H}$  bonds are relatively large with the nitrogen atoms as the negative end in each case.<sup>77</sup> The  $\text{C}_1\equiv\text{N}$  and  $\text{N}-\text{H}_8$  bonds are calculated to be  $7.5^\circ$  from being parallel, using the structure in Table 8. The bond moments are consequently nearly antiparallel, which is ideal for dipole-dipole stabilization.

**Acknowledgment.** We thank Anne Horn for her most helpful assistance and George C. Cole for reading the manuscript and correcting and improving the language. A grant from the French-Norwegian Aurora Program to J.-C.G. and H.M. is gratefully acknowledged. The Research Council of Norway (Program for Supercomputing) is thanked for a grant of computer time. J.-C.G. thanks the PCMI (INSU-CNRS) and the CNES for financial support. The Lille group was supported by the Institut du Développement des Ressources en Informatique Scientifique (Contract IDRIS 51715), and by the Program National de Physico-Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI).

**Supporting Information Available:** Preparation procedures of cyanoacetylenes and microwave spectra of the parent molecule and eight isotopologs. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- Benidar, A.; Guillemin, J.-C.; M6, O.; Y6nez, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4705.
- Guillemin, J.-C.; Breneman, C. M.; Joseph, J. C.; Ferris, J. P. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1074.
- Xiang, Y.-B.; Drenkard, S.; Baumann, K.; Hickey, D.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 2209.
- Mann, A. P. C.; Williams, D. A. *Nature (London)* **1980**, *283*, 721.
- Ungerechts, H.; Walmsley, C. M.; Winnewisser, G. *Astron. Astrophys.* **1980**, *88*, 259.
- Bockelee-Morvan, D.; Lis, D. C.; Wink, J. E.; Despois, D.; Crovisier, J.; Bachiller, R.; Benford, D. J.; Biver, N.; Colom, P.; Davies, J. K.; Gerard, E.; Germain, B.; Houde, M.; Mehringer, D.; Moreno, R.; Paubert, G.; Phillips, T. G.; Rauer, H. *Astron. Astrophys.* **2000**, *353*, 1101.
- Kunde, V. G.; Aikin, A. C.; Hanel, R. A.; Jennings, D. E.; Maguire, W. C.; Samuelson, R. E. *Nature (London)* **1981**, *292*, 686.
- Coustenis, A.; Encrenaz, T.; Bezaud, B.; Bjoraker, G.; Graner, G.; Dang Nhu, M.; Arie, E. *Icarus* **1993**, *102*, 240.
- Wyckoff, S.; Tegler, S. C.; Engel, L. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **1991**, *368*, 279.
- Huebner, W. F. *Earth, Moon, Planets* **2002**, *89*, 179.
- Ksander, G.; Bold, G.; Lattmann, R.; Lehmann, C.; Frueh, T.; Xiang, Y. B.; Inomata, K.; Buser, H. P.; Schreiber, J.; Zass, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1115.
- Drenkard, S.; Ferris, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1373.
- Wagner, E.; Xiang, Y. B.; Baumann, K.; Gueck, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1391.
- Eschenmoser, A. *Origins Life Evol. Biosphere* **1994**, *24*, 389.
- Eschenmoser, A.; Loewenthal, E. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 1.
- Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Dickens, J. E.; Irvine, W. M.; Nummelin, A.; M6llendal, H.; Saito, S.; Thorwirth, S.; Hjalmarson, A.; Ohishi, M. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57A*, 643.
- Bernstein, M. P.; Ashbourn, S. F.; Sandford, S. A.; Allamandola, L. J. *Astrophys. J.* **2004**, *601*, 365.
- Hollis, J. T. Personal communication, 2005.
- Lovas, F. J.; Clark, F. O.; Tiemann, E. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1925.
- Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleib6mer, B. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *124*, 21.
- Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleib6mer, B.; Pierlot, A. P.; McNaughton, D. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *142*, 195.
- Ammonia-<sup>15</sup>N (10% isotopic purity) purchased from Aldrich was used to minimize the cost. Thus, all the <sup>15</sup>N-products (cyanoacetylene-<sup>15</sup>N,

1030 both isotopomers of aminopropenenitrile-<sup>15</sup>N and amino-<sup>15</sup>N-propenenitrile) 1085  
 1031 have a 10% isotopic purity. 1086  
 1032 (26) Møllendal, H.; Leonov, A.; de Meijere, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 1087  
 1033 109, 6344. 1088  
 1034 (27) Møllendal, H.; Cole, G. C.; Guillemin, J.-C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 1089  
 1035 110, 921. 1090  
 1036 (28) Kassi, S.; Petitprez, D.; Wlodarczak, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, 517– 1091  
 1037 518, 375. 1092  
 1038 (29) Helgaker, T.; Gauss, J.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* 1093  
 1039 **1997**, 106, 6430. 1094  
 1040 (30) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618. 1095  
 1041 (31) Watson, J. K. G. *Vibrational Spectra and Structure*; Elsevier: 1096  
 1042 Amsterdam, 1977; Vol. 6. 1097  
 1043 (32) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, 1098  
 1044 M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. 1099  
 1045 N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; 1100  
 1046 Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; 1101  
 1047 Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; 1102  
 1048 Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, 1103  
 1049 X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; 1104  
 1050 Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; 1105  
 1051 Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; 1106  
 1052 Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, 1107  
 1053 A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; 1108  
 1054 Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; 1109  
 1055 Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, 1110  
 1056 P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; 1111  
 1057 Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, 1112  
 1058 B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, 1113  
 1059 Revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003. 1114  
 1060 (33) Ray, B. S. *Z. Physik* **1932**, 78, 74. 1115  
 1061 (34) Sørensen, G. O. ROTFIT. Personal communication, 1972. 1116  
 1062 (35) Gordy, W.; Cook, R. L. *Microwave Molecular Spectra*; Techniques 1117  
 1063 of Chemistry, Vol. 56; John Wiley & Sons: New York, 1984. 1118  
 1064 (36) Pickett, H. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, 148, 371. 1119  
 1065 (37) Laurie, V. W.; Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1687. 1120  
 1066 (38) Esbitt, A. S.; Wilson, E. B. *Rev. Sci. Instrum.* **1963**, 34, 901. 1121  
 1067 (39) Muentner, J. S. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 4544. 1122  
 1068 (40) Golden, S.; Wilson, E. B., Jr. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 669. 1123  
 1069 (41) Marstokk, K.-M.; Møllendal, H. *J. Mol. Struct.* **1969**, 4, 470. 1124  
 1070 (42) Costain, C. C. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 864. 1125  
 1071 (43) Kraitchman, J. *Am. J. Phys.* **1953**, 21, 17. 1126  
 1072 (44) Costain, C. C. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **1966**, 2, 157. 1127  
 1073 (45) Van Eijck, B. P. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 91, 348. 1128  
 1074 (46) Margulès, L.; Demaison, J.; Boggs, J. E. *J. Mol. Struct.* 1129  
 1075 (*THEOCHEM*) **2000**, 500, 245. 1130  
 1076 (47) Margulès, L.; Demaison, J.; Boggs, J. E. *Struct. Chem.* **2000**, 11, 1131  
 1077 145. 1132  
 1078 (48) Margulès, L.; Demaison, J.; Rudolph, H. D. *J. Mol. Struct.* **2001**, 1133  
 1079 599, 23. 1134  
 1080 (49) Purvis, G. D., III.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910. 1135  
 1081 (50) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. 1136  
 1082 *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479. 1137  
 1083 (51) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133. 1138  
 1084 (52) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. 1139  
 (53) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7764. 1140  
 (54) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007. 1141  
 (55) Demaison, J.; Császár, A. G.; Kleiner, I.; Møllendal, H. To be 1142  
 submitted for publication. 1143  
 (56) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* 1144  
**1992**, 96, 6796. 1145  
 (57) Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2746. 1146  
 (58) Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1147  
 10548. 1148  
 (59) Basis sets were obtained from the Extensible Computational 1149  
 Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/19/03, as developed 1150  
 and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental 1151  
 and Molecular Sciences Laboratory, which is part of the Pacific Northwest 1152  
 Laboratory Richland, WA, and funded by the U.S. Department of Energy. 1153  
 The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated 1154  
 by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under 1155  
 Contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt 1156  
 for further information. 1157  
 (60) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; 1158  
 Berning, A.; Celani, P.; Cooper, D. L.; Degan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; 1159  
 Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lindh, R.; Lloyd, A. W.; McNicholas, 1160  
 S. J.; Manby, F. R.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; 1161  
 Pitzer, R.; Rauhut, G.; Schütz, M.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; 1162  
 Thorsteinsson, T. *MOLPRO*; 2000. 1163  
 (61) Hampel, C.; Peterson, K. A.; Werner, H. *J. Chem. Phys. Lett.* **1992**, 1164  
**190**, 1. 1165  
 (62) Deegan, M. J. O.; Knowles, P. J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 1166  
**321**. 1167  
 (63) Demaison, J.; Cosléou, J.; Bocquet, R.; Lesarri, A. G. *J. Mol.* 1168  
*Spectrosc.* **1994**, 167, 400. 1169  
 (64) Colmont, J. M.; Wlodarczak, G.; Priem, D.; Müller, H. S. P.; Tien, 1170  
 E. H.; Richards, R. J.; Gerry, M. C. L. *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, 181, 330. 1171  
 (65) Harmony, M. D.; Taylor, W. H. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 118, 163. 1172  
 (66) Lee, T. J.; Taylor, P. R. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem.* 1173  
*Symp.* **1989**, 23, 199. 1174  
 (67) Halter, R. J.; Fimmen, R. L.; McMahon, R. J.; Peebles, S. A.; 1175  
 Kuczukowski, R. L.; Stanton, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12353. 1176  
 (68) Kissel, J.; Krueger, F. R. *Nature (London)* **1987**, 326, 755. 1177  
 (69) McNaughton, D.; Evans, C. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1999**, 196, 274. 1178  
 (70) Pillsbury, N. R.; Drucker, S. *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, 224, 188. 1179  
 (71) Margulès, L.; Demaison, J.; Boggs, J. E. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 1180  
**103**, 7632. 1181  
 (72) Lesarri, A. G.; Cosléou, J.; Li, X.; Wlodarczak, G.; Demaison, J. 1182  
*J. Mol. Spectrosc.* **1995**, 172, 520. 1183  
 (73) Omron, R. M.; Hight Walker, A. R.; Hilpert, G.; Fraser, G. T.; 1184  
 Suenram, R. D. *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, 179, 85. 1185  
 (74) Dimitrova, V.; Ilieva, S.; Galabov, B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1186  
 11801. 1187  
 (75) Herbst, E.; Klemperer, W. *Phys. Today* **1976**, 29, 32. 1188  
 (76) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University 1189  
 Press: New York, 1960. 1190  
 (77) Smyth, C. P. *Dielectric Behavior and Structure*; McGraw-Hill: New 1191  
 York, 1955. 1192

## Résumé

En spectroscopie, le couplage expérience-théorie permet notamment la détermination des structures des conformères les plus stables de (bio)molécules ainsi que l'analyse de mouvements de grande amplitude et de structures hyperfines. Nous avons réalisé des expériences de spectroscopie à impulsions microondes par transformée de Fourier en jet supersonique et des calculs de chimie quantique (*ab initio* et DFT).

Nos principaux résultats concernent l'étude de sucres  $C_nH_{2n}O_n$  et de leurs complexes hydratés. Dans le complexe glycolaldéhyde-eau ( $n=2$ ), la molécule d'eau s'insère avec une sélectivité au niveau des liaisons hydrogène en cassant la liaison *intramoléculaire* et en formant deux liaisons *intermoléculaires*. De plus, nous avons mis en évidence une flexibilité conformationnelle au sein du complexe, modélisée avec une surface d'énergie potentielle rendant compte des mouvements de grande amplitude des groupes hydroxyles du complexe. Cette étude d'intérêt général a été étendue aux complexes hydratés des sucres  $C_3$ . Par ailleurs, la structure hyperfine spin nucléaire – spin nucléaire des sucres en  $C_2$  et  $C_3$  (1,3-dihydroxyacétone) a été observée et modélisée. Ce modèle pourrait être appliqué à tous les sucres  $C_nH_{2n}O_n$ . Enfin, nous avons développé une méthodologie pour caractériser les conformères les plus stables des sucres en  $C_4$ .

Pour les amines avec liaison peptidique, nous avons résolu la controverse sur l'énergie relative des conformères *E* et *Z* du *N*-phénylformamide, avec une méthodologie adaptée, qui a ensuite été appliquée au benzamide et au complexe urée-eau.

La structure hyperfine de la molécule chirale CHCIF1 a été caractérisée et sa structure à l'équilibre calculée *ab initio*.

## Abstract

By coupling experimental and theoretical results, spectroscopy can give access to molecular properties of (bio)molecules, namely the structure of the most stable conformers, and the analysis of their hyperfine structure and large amplitude motion. In this work, we have performed experiments using Fourier transform microwave spectroscopy coupled to a molecular supersonic beam, and quantum chemistry calculations (*ab initio* and DFT).

Our main results concern the study of  $C_nH_{2n}O_n$  sugars and their hydrated complexes. Concerning the glycolaldehyde-water complex ( $n=2$ ), the water molecule inserts into glycolaldehyde using H-bonding selectivity. Moreover, a dynamical flexibility associated with the two lowest energy conformers has been experimentally observed and accurately modeled with a two dimensional potential energy surface involving the two hydroxyl groups of the complex. These results are of general interest in the study of hydrated complexes. The same approach has been applied to the hydrated complexes of  $C_3$  sugars. Also, the hyperfine structure (nuclear spin-spin) of  $C_2$  and  $C_3$  sugars has been observed and modelled. This model could be used for any  $C_nH_{2n}O_n$  sugar. Finally, we have developed a methodology to characterize the most stable conformers of the  $C_4$  sugars.

Concerning the amides with a peptidic linkage, we have resolved the controversy on the relative energy of the E and Z conformations of N-phenylformamide with an appropriated methodology. The same approach has been considered for the benzamide and the urea-water systems.

The hyperfine structure of the chiral molecule CHCIFI has been characterized and its equilibrium structure calculated using *ab initio* calculations.



