

Crystallization from ether/hexane gave an analytical sample, m.p. 210–212°; $[\alpha]_D^{25} = -74^\circ$ ($c = 1.07$); $\tilde{\nu}_{\max}$ 3607, 3540 (broad), 3450 (broad), 1723 cm^{-1} ; λ_{\max} 280 nm ($\epsilon = 36$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{NO}_{13}$ (733.914) Calc. C 60.55 H 9.20 N 1.91% Found C 60.35 H 9.26 N 1.75%

8-*epi*-(8*R*)-8-Hydroxy-erythromycin-B (6) was prepared by treatment of 8-*epi*-(8*R*,9*R*)-8,9-anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-epoxide (3) with aqueous acetic acid as described above for the preparation of 5. 8-*epi*-(8*R*,9*R*)-8,9-Anhydro-erythromycin-B-6,9-hemiacetal-8,9-epoxide (3) (0.20 g) thus treated afforded after partition chromatography 0.11 g of pure 8-*epi*-(8*R*)-8-hydroxy-erythromycin-B (6) as a colorless foam; $[\alpha]_D^{24} = -55^\circ$ ($c = 1.03$); $\tilde{\nu}_{\max}$ 3630–3300 (broad, irregular), 1707 cm^{-1} ; the UV. spectrum showed only end absorption around 300 nm and a shoulder at 280 nm ($\epsilon = 45$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{NO}_{13}$ (733.914) Calc. C 60.55 H 9.20 N 1.91% Found C 60.31 H 9.42 N 1.77%

REFERENCES

- [1] P. Kurath & R. S. Egan, *Helv.* 54, 523 (1971).
- [2] P. Kurath, U. S. Pat. 3,674,773 (July 4, 1972).
- [3] P. Kurath, P. H. Jones, R. S. Egan & T. J. Perun, *Experientia* 27, 362 (1971).
- [4] W. D. Celmer, *Pure and Appl. Chemistry* 28, 413 (1971).
- [5] J. Tadanier, J. R. Martin, R. S. Egan, A. Goldstein, E. Hirner & F. Fischer, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 592 (1973).
- [6] K. Tori, T. Komeno & T. Nakagawa, *J. org. Chemistry* 29, 1136 (1964).
- [7] J. A. Hirsch, 'Topics in Stereochemistry' (Eds. N. L. Allinger & E. L. Eliel), Vol. 1, Interscience Publishers, New York, N.Y. 1967, pp. 199–222.
- [8] J. Tadanier, J. R. Martin, R. S. Egan, A. Goldstein, R. Stanaszek, E. Hirner & F. Fischer, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 593 (1973).
- [9] P. F. Wiley, M. V. Sigal, Jr., O. Weaver, R. Monahan & K. Gerzon, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6070 (1957).
- [10] C. Djerassi, 'Optical Rotatory Dispersion', pp. 111–114, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, N.Y. 1960.
- [11] L. A. Mitscher, B. J. Slater, T. J. Perun, P. H. Jones & J. R. Martin, *Tetrahedron Letters* 1969, 4505.
- [12] J. R. Bull & P. R. Enslin, *Tetrahedron* 26, 1525 (1970).
- [13] R. L. Foltz, L. A. Mitscher & M. I. Levenberg, 17th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May 18–23, 1969, Dallas, Texas, Paper No. 119, p. 343; L. A. Mitscher, R. L. Foltz & M. I. Levenberg, *Org. Mass Spectrom.* 5, 1229 (1971).
- [14] N. L. Oleinick & J. W. Corcoran, *J. biol. Chemistry* 244, 727 (1969).
- [15] J. A. Secrist III & M. W. Logue, *J. org. Chemistry* 37, 335 (1972).

153. Etude conformationnelle dans l'approximation CNDO/BW: barrière de rotation interne de petites molécules organiques

par Jacques Weber et Raymond Gerdil

Département de Chimie Organique, Université de Genève,
30, quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211 Genève 4

(13. IV. 73)

Summary. The potential functions for internal rotation of several representative small organic molecules are calculated by the CNDO/BW method. For ethane, methanol, propylene, methylcyclopropane and ethylene the most stable conformation is predicted correctly, although too small a value is calculated for the height of the rotational barrier, with the exception of ethylene

for which the calculated value is very close to the experimental one. For glyoxal, butadiene and hydrazine the number of minima in the energy profiles or the associated values of the torsional angle are predicted incorrectly (for butadiene, see however the note added to the proofs).

Introduction. – Le choix d'une méthode *semi-empirique* plutôt qu'une méthode *ab initio* pour le calcul d'énergies de liaison ou de géométries moléculaires à l'équilibre se justifie par un temps de calcul relativement court, sur un ordinateur de grandeur moyenne. De récentes observations faites par *Gropen & Seip* [1] permettent d'émettre de sérieux doutes sur la validité de l'approximation CNDO/2 [2] dans le calcul des barrières de rotation interne de molécules organiques. Cependant, la méthode CNDO, sous la forme reparamétrisée CNDO/BW qu'en ont donné *Boyd & Whitehead* [3a] a été récemment appliquée par ces derniers au calcul de surfaces d'énergie potentielle de petites molécules, et leurs résultats [3b–c] sont en général meilleurs que ceux fournis par la méthode CNDO/2. L'accord avec l'expérience¹⁾ est même, dans quelques cas, comparable à celui obtenu par les méthodes *ab initio*. Dans ces conditions il était intéressant de voir si la méthode CNDO/BW est également supérieure à CNDO/2 pour le calcul des barrières de rotation interne, et si d'une manière plus générale elle est applicable à ce genre de problème.

Les molécules suivantes ont été traitées: glyoxal, butadiène, éthane, méthanol, hydrazine, éthylène, propylène et méthylcyclopropane. Le calcul de leur barrière de rotation a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques, ce qui permet de porter un jugement sur CNDO/BW par comparaison. Nous avons tout d'abord appliqué CNDO/BW à une géométrie moléculaire rigide *identique* à celle utilisée par d'autres auteurs afin de permettre une comparaison «directe» des barrières de potentiel. Ensuite un second calcul a été effectué en optimisant la géométrie moléculaire (recherche de l'énergie minimum) pour chaque valeur considérée de l'angle de torsion autour de la liaison centrale.

Partie théorique. – La méthode CNDO/2, comme toutes les techniques semi-empiriques, contient un certain nombre de paramètres déterminés empiriquement: *Pople & Segal* [4] les ont évalués de manière à reproduire un certain nombre de résultats obtenus par les techniques *ab initio*. Un certain nombre de tentatives ont été faites afin de reparamétriser la méthode originale et d'en améliorer les résultats [5]. *Boyd & Whitehead* [3] ont déterminé leurs paramètres en se fondant sur la géométrie à l'équilibre et l'énergie de liaison expérimentales pour un certain nombre de molécules et d'ions, ce qui revient à n'étudier la surface de potentiel qu'au pied de la barrière de rotation.

Les caractéristiques essentielles de la méthode CNDO/BW sont les suivantes:

1. *Les intégrales de répulsion électronique*, désignées usuellement par γ_{AB} , sont évaluées selon la formule d'*Ohno* [6]:

$$\gamma_{AB} = (R_{AB}^2 + a^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

où R_{AB} est la distance séparant les noyaux A et B et

$$a = \frac{2}{\gamma_{AA}^* + \gamma_{BB}^*} \quad (2)$$

¹⁾ Par rapport aux valeurs expérimentales, les déviations moyennes des longueurs de liaison sont comprises entre 0,015 et 0,021 Å, selon le groupe de paramètres utilisés [3c]. (*Note ajoutée aux épreuves.*)

le symbole γ_{AA}^* (respectivement γ_{BB}^*) représentant une constante caractéristique de l'atome A (respectivement B) et ayant une valeur très proche de la répulsion moyenne entre deux électrons de valence situés sur l'atome A (respectivement B) (voir *Sichel & Whitehead* [7]).

Ces constantes γ_{AA}^* ont été déterminées à partir des énergies des états de valence données par *Hinze & Jaffé* [8].

2. Les intégrales interatomiques exprimant l'attraction entre le cœur de l'atome B et un électron de valence de l'atome A sont ensuite évaluées à l'aide de la formule:

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad (3)$$

où Z_B est la charge du cœur de l'atome B.

3. Les énergies de répulsion cœur-cœur sont calculées par la formule empirique

$$N_{AB} = \lambda_{AB} (Z_A Z_B / R_{AB}) + (1 - \lambda_{AB}) Z_A Z_B \gamma_{AB} \quad (4)$$

avec

$$\lambda_{AB} = \exp(-\alpha_{AB} \cdot R_{AB}) \quad (5)$$

où α_{AB} est une constante empirique appelée *paramètre de répulsion* des cœurs A et B; cette formule conduit à de bons résultats quelle que soit la valeur de R_{AB} .

4. Les éléments non diagonaux de l'hamiltonien du cœur sont évalués de la façon suivante (en supposant que l'orbitale k appartient à l'atome A et l'orbitale l à l'atome B):

$$H_{kl} = -\beta'_{AB} (I_k + I_l) S_{kl} \quad (6)$$

où β'_{AB} est une constante empirique appelée *paramètre de liaison interatomique* pour les atomes A et B. I_k et I_l sont les énergies des états de valence atomiques des orbitales k et l. S_{kl} est l'intégrale de recouvrement des orbitales k et l.

On voit donc qu'il y a deux paramètres à déterminer, α_{AB} et β'_{AB} pour chaque paire d'atomes A et B présents dans une molécule. Ces constantes ont été ajustées de façon à faire coïncider avec l'expérience la géométrie d'équilibre et l'énergie de liaison calculées pour la molécule diatomique AB [3a].

Résultats. – 1. *Glyoxal*. La conformation du glyoxal dans l'état fondamental est plane *trans* (C_{2h}) ainsi que le démontrent la diffraction électronique [9] et la spectroscopie IR. [10]. Toutefois, la hauteur de la barrière de rotation ainsi que la différence d'énergie entre les formes *cis* et *trans* n'ont pas été mesurées. Les résultats *ab initio* diffèrent selon les auteurs: la barrière de rotation pour une torsion intermédiaire de 90° vaut 6,22 kcal/mol selon *Ha* [11] et 7,87 kcal/mol selon *Pincelli et al.* [12]; les écarts d'énergie calculés entre les formes *cis* et *trans* étant respectivement de 2,99 kcal/mol et de 6,4 kcal/mol en faveur de la forme *trans*. Les résultats obtenus par CNDO/2 [1] sont reportés sur la Fig. 1 (courbe c) avec ceux de CNDO/BW (courbes a et b). En désaccord avec les résultats *ab initio*, les méthodes CNDO/BW et CNDO/2 ne prédisent pas de barrière de potentiel entre les formes *trans* et *cis*. Contrairement à CNDO/2, la méthode CNDO/BW prévoit la forme *trans* plus stable que la forme *cis* avec un écart d'énergie de 5,1 kcal/mol (courbe a); mais aucune des deux formes ne correspond rigoureusement à un minimum d'énergie. Cependant la courbe de potentiel est extrêmement plate au voisinage de la forme *trans*; il serait difficile de dire si le «minimum» observé vers 60° est significatif. En minimisant l'énergie on

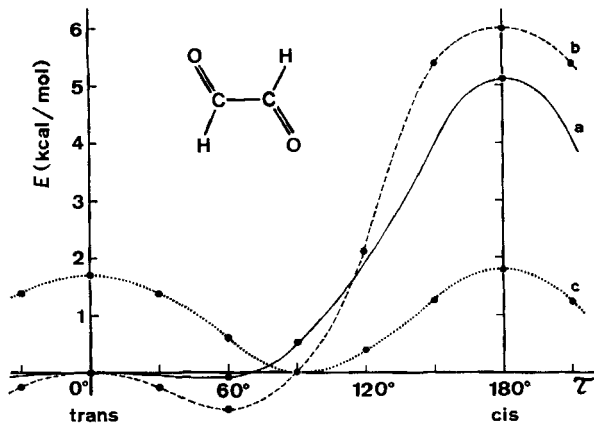


Fig. 1. Courbes d'énergie potentielle du glyoxal en fonction de l'angle de torsion $O=C-C-H$ (τ): a) géométrie optimisée en chaque point de la courbe; b) géométrie expérimentale [9], rotation rigide; c) selon CNDO/2 [1].

observe un allongement de la distance C-C (+0,018 Å) par rapport à la géométrie expérimentale [9], et un raccourcissement de la distance C-O (-0,031 Å).

2. *Butadiène*. Il est généralement admis que la conformation du butadiène dans l'état fondamental est plane *s-trans* (C_{2h}) [13]. *Aston et al.* [14] ont mesuré une barrière de rotation de 4,9 kcal/mol par rapport à l'état *s-trans* et une énergie d'isomérisation *cis-trans* de 2,3 kcal/mol, cependant que *Reznikova et al.* [15] ont obtenu $1,7 \pm 0,5$ kcal/mol pour l'énergie d'isomérisation. Les calculs *ab initio* récemment effectués [13] [16-17] confirment l'expérience en surestimant toutefois la hauteur de la barrière de rotation et l'écart d'énergie *cis-trans*, même après introduction de l'interaction de configuration. En désaccord avec les résultats *ab initio* les méthodes CNDO/2

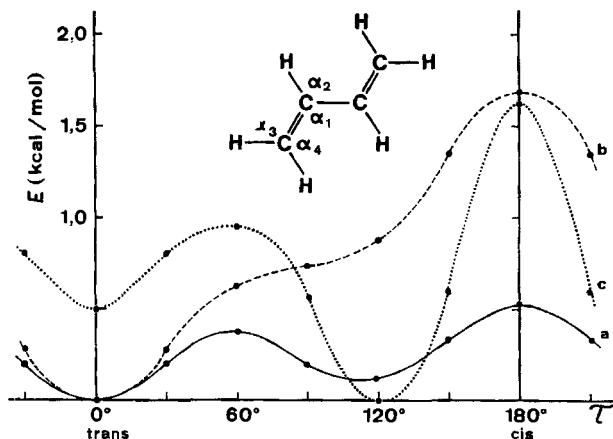


Fig. 2. Courbes d'énergie potentielle du butadiène en fonction de l'angle de torsion $C=C-C-H$ (τ): a) géométrie optimisée en chaque point de la courbe; b) rotation rigide: $r_{C-C} = 1,463$ Å, $r_{C-C} = 1,341$ Å, $r_{C-H} = 1,09$ Å, $\alpha_1 = 123,3^\circ$, $\alpha_2 = 118^\circ$, $\alpha_3 = \alpha_4 = 124^\circ$; c) selon CNDO/2 [1] avec la géométrie précédente.

et CNDO/BW ne prédisent pas de barrière de potentiel entre les formes *s-trans* et *s-cis* (Fig. 2). Contrairement à CNDO/2 et en accord avec l'expérience la méthode CNDO/BW prévoit la forme *s-trans* comme étant la plus stable; mais en optimisant la géométrie (passage de la courbe **b** à la courbe **a**) un second minimum apparaît pour un angle de torsion de 120° , alors qu'on devrait observer une barrière de potentiel dans cette région. En passant des géométries moléculaires associées, respectivement, aux courbes **b** et **a** on remarque un allongement important de la liaison C_1-C_2 ($+0,049 \text{ \AA}$)²) et de la liaison centrale C_2-C_3 ($+0,064 \text{ \AA}$)³).

3. *Ethane*. Le calcul de la barrière de rotation de l'éthane, le plus souvent à l'aide de méthodes *ab initio*, a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [18]. En général les résultats de ces calculs approchent de très près la valeur expérimentale de 2,93 kcal/mol [19]. Un résultat CNDO/2 [20] donne la valeur 2,18 kcal/mol. Par contre les résultats CNDO/BW (Fig. 3, géométries rigide et optimisée) sous-estiment d'environ $\frac{1}{3}$ la hauteur de la barrière de rotation (0,92 kcal/mol). La géométrie optimisée conduit à une distance C-C = $1,538 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Nous avons examiné les variations de la barrière de rotation en fonction de l'exposant de l'orbitale de Slater pour l'hydrogène. Comme l'indique le tableau suivant, les résultats ne sont pas concluants:

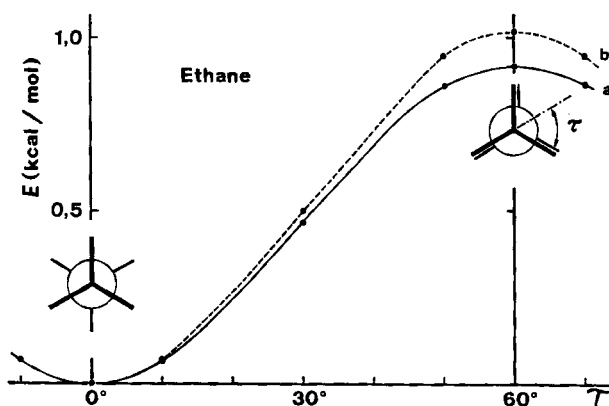


Fig. 3. Courbes d'énergie potentielle de l'éthane: a) géométrie optimisée; b) rotation rigide avec la géométrie [21].

exposant (u.a.)	barrière de rotation (b) (kcal/mol)
0,8	0,95
1,0	1,02
1,2	0,81

²) Les distances interatomiques optimisées dépendent faiblement de l'angle de torsion. Les déviations maxima par rapport à la géométrie rigide sont rapportées dans chaque cas.

³) *Butadiène*. Une étude *ab initio* avec géométrie optimisée (cf. P. N. Shanche & J. E. Boggs, J. Molecular Struct. 16, 179 (1973)), parue après la rédaction de ce mémoire, prédit un conformère *gauche* stable ($\zeta \sim 140^\circ$) pour le butadiène, et une barrière de potentiel associée à la forme *cis*. Les résultats CNDO/BW (courbe a de la Fig. 2 ci-dessus) sont donc qualitativement conformes aux prédictions *ab initio*, encore que la méthode CNDO/BW sous-estime grandement la hauteur des barrières de potentiel. (Note ajoutée aux épreuves.)

4. *Méthanol*. La valeur expérimentale de la barrière de rotation est de 1,07 kcal/mol [22]; cependant les méthodes *ab initio* donnent des valeurs légèrement plus élevées: 1,12 kcal/mol [18] et 1,35 kcal/mol [23], et la méthode CNDO/2 une valeur plus faible: 0,78 kcal/mol [20]. Comme dans le cas de l'éthane, les résultats CNDO/BW (Fig. 4) sous-estiment la barrière de potentiel, malgré l'amélioration apportée par l'optimisation de la géométrie (0,39 kcal/mol). La minimisation de l'énergie entraîne un fort raccourcissement ($-0,15 \text{ \AA}$) de la liaison C–O par rapport à la grandeur expérimentale (C–O = $1,43 \text{ \AA}$). Nous avons examiné l'influence d'une variation de

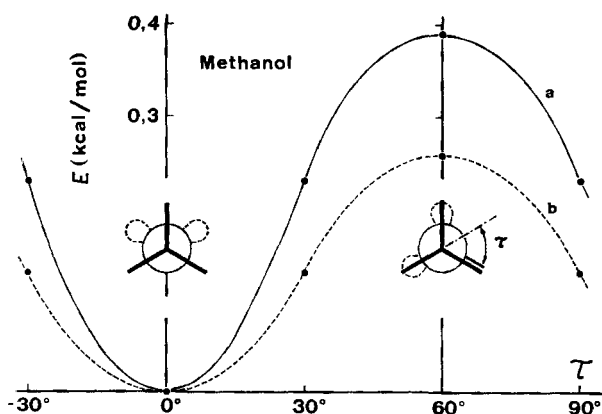


Fig. 4. Courbes d'énergie potentielle du méthanol: a) géométrie optimisée; b) rotation rigide avec la géométrie [23].

l'exposant de l'orbitale de Slater pour l'hydrogène; mais l'amélioration est très peu sensible.

5. *Hydrazine*. Le nombre de données expérimentales est restreint et il a été suggéré que la conformation la plus stable est de type *gauche*, avec un angle dièdre τ voisin de 90° et deux barrières de rotation *cis* et *trans* égales à 3,14 kcal/mol [24]. Différents auteurs ont essayé de retrouver ces valeurs par le calcul et le tableau suivant contient leurs résultats et les résultats CNDO/BW.

	[25]	<i>ab initio</i>		[28]	CNDO/2 [28]	INDO [28]	CNDO/BW
		[26]	[27]				
barrière <i>cis</i> (kcal/mol)	11,5	11,05	11,88	9,64	1,74	2,08	4,26
barrière <i>trans</i> (<i>id.</i>)	4,7	6,21	3,70	3,67	2,23	3,19	–
angle dièdre de la conformation stable	94°	$\sim 90^\circ$	$\sim 100^\circ$	94°	65°	70°	180°

On voit que les méthodes *ab initio* prédisent une conformation stable assez proche de celle donnée par l'expérience, mais que l'accord quantitatif est moins bon. Une remarque inverse peut être faite à l'égard des résultats CNDO/2 et INDO de Wagner. On trouvera à la Fig. 5 les courbes d'énergie potentielle calculées par les méthodes *ab initio* [28] et CNDO/BW. En utilisant la géométrie rigide de Fink et al. [27], on

observe deux isomères de rotation stables (courbe **b**): l'un *gauche* ($\tau \sim 73^\circ$), l'autre *trans*, en désaccord avec la courbe *ab initio*. D'autre part, les valeurs absolues des barrières de rotation sont 10 à 20 fois trop faibles. L'optimisation de la géométrie entraîne une profonde modification de la fonction de potentiel (courbe **a**); un seul minimum subsiste pour $\tau = 180^\circ$ (forme *trans*) et les écarts d'énergie sont environ

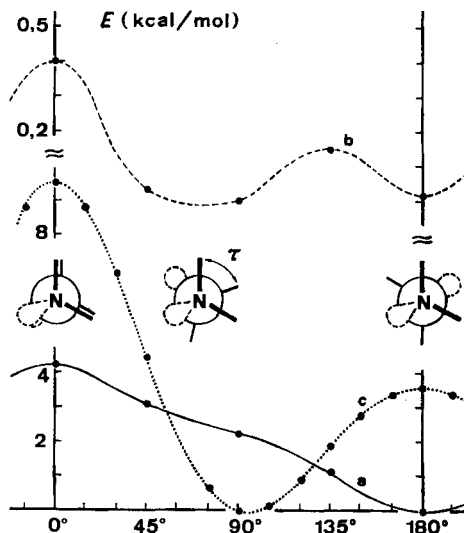


Fig. 5. Courbes d'énergie potentielle de l'hydrazine: a) géométrie optimisée; b) rotation rigide avec la géométrie [27]; c) résultat *ab initio* de Wagner [28].

10 fois plus grands qu'avec la géométrie rigide. En d'autres termes, la méthode CNDO/BW prévoit dans ce cas que la forme *trans* est la plus stable, alors que l'expérience et les méthodes citées prédisent une forme *gauche*. Notons encore que la recherche de l'énergie minimum entraîne un fort raccourcissement de la liaison centrale ($-0,14 \text{ \AA}$) par rapport à la géométrie expérimentale ($\text{N-N} = 1,45 \text{ \AA}$).

6. *Ethylène*. Dewar & Kohn [29] ont exposé en détail les principales différences théoriques entre la rotation interne d'une molécule autour d'une liaison simple et d'une liaison double. Mentionnons seulement que dans le second cas il faut tenir compte de la corrélation électronique dans le calcul de la barrière de rotation, ce qui n'est pas nécessaire dans le premier cas. Rabinovitch & Looney [30] ont obtenu expérimentalement 65,0 kcal/mol pour l'énergie d'isomérisation *cis-trans* de l'éthylène. Les calculs de Dewar & Kohn [29], à l'aide de la méthode semi-empirique MINDO/2 [31], donnent 53,46 kcal/mol, le bon accord devant être attribué au choix judicieux des paramètres semi-empiriques qui contiennent l'effet de corrélation électronique. D'autre part, différents auteurs ont introduit l'interaction de configuration (IC) dans des calculs *ab initio* (autre manière de tenir compte de la corrélation électronique), ce qui améliore sensiblement les résultats [32]: 138 kcal/mol sans IC, 83 kcal/mol avec IC. Les résultats des calculs CNDO/BW effectués avec la géométrie optimisée sont schématisés par la courbe de la Fig. 6. La hauteur de la barrière de rotation est de 51,5 kcal/mol, ce qui semble montrer que les paramètres de CNDO/BW pour le

carbone et l'hydrogène tiennent compte de la corrélation électronique. La courbe de potentiel associée à la géométrie rigide [29] est très voisine de celle donnée dans la Fig. 6 (max. à 53,7 kcal/mol). La valeur optimisée de la liaison C=C est 1,40 Å.

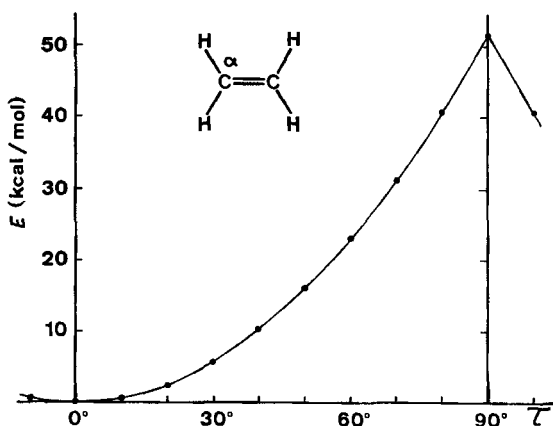


Fig. 6. Courbe optimisée d'énergie potentielle de l'éthylène en fonction de la torsion τ autour de la double liaison; $\tau = 0^\circ$ pour la conformation plane (D_{2h}).

7. Propylène et méthylcyclopropane. La géométrie n'a pas été optimisée systématiquement pour ces deux composés en raison du temps d'ordinateur impliqué en regard de l'information supplémentaire obtenue.

Selon Lide & Mann [33] la différence d'énergie expérimentale entre les formes décalée et éclipsée du propylène (A et B, Fig. 7) est de 1,98 kcal/mol; la forme correspondant à la position décalée du groupe méthyle par rapport à l'hydrogène de l'atome C(2) étant la plus stable. Unland *et al.* [34], ont obtenu par un calcul *ab initio*, 1,48 kcal/mol pour cet écart d'énergie. Avec la géométrie utilisée dans [34] CNDO/BW conduit à une valeur de 0,77 kcal/mol.

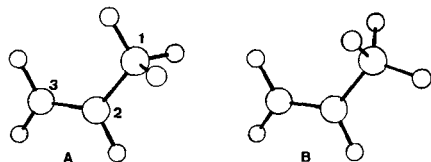


Fig. 7. Vue en perspective de la molécule de propylène; a) forme décalée (C_s); b) forme éclipsée (C_s).

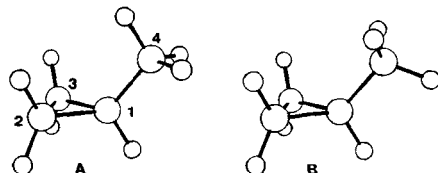


Fig. 8. Vue en perspective de la molécule de méthylcyclopropane: a) forme décalée (C_s); b) forme éclipsée (C_s). La géométrie initiale [36] a été complétée comme suit: la liaison C(1)-C(4) se trouve dans le plan de symétrie de la molécule, avec la distance C(1)-C(4) = 1,51 Å et l'angle C(2)-C(1)-C(4) = 117,7°. Les liaisons du groupe méthyle sont distribuées tétraédriquement autour de C(4) avec les distances C-H = 1,09 Å.

La barrière de rotation du groupe méthyle dans le méthylcyclopropane a été évaluée expérimentalement à 2,86 kcal/mol [35]. Cette grandeur correspond à la différence d'énergie entre les deux formes **A** et **B** représentées à la Fig. 8; **A** étant la forme la plus stable avec le groupe méthyle décalé par rapport à l'hydrogène lié au carbone C(1). L'énergie de **A** et **B** a été calculée en utilisant la géométrie du cyclopropane donnée par *Bastiansen et al.* [36]. En optimisant toutes les distances interatomiques C–C les calculs ont donné la valeur de 0,62 kcal/mol pour l'écart d'énergie entre les formes **A** et **B**; la forme *décalée* étant la plus stable, en accord avec l'expérience.

Conclusion. – Pour les huit molécules examinées ci-dessus, on ne peut dire que la méthode CNDO/BW soit mieux appropriée que CNDO/2 pour le calcul des barrières de rotation. Il semble donc que l'amélioration des surfaces d'énergie potentielle dans le voisinage d'un état d'équilibre signalée par *Boyd & Whitehead* [3b–c] n'implique pas nécessairement une amélioration équivalente des autres régions de la surface. En particulier, lors de l'optimisation de la géométrie, le nombre de minima calculés (isomères de rotation) et leur position relativement aux valeurs de l'angle de torsion sont en désaccord avec l'expérience (glyoxal, butadiène, hydrazine). Il est intéressant de rapprocher les précédentes constatations des remarques de *Combs & Holloman* [37] au sujet de l'apparition de minima supplémentaires «fallacieux» (anomalous energy minima) dans certains profils d'énergie potentielle calculés par CNDO/2 et INDO.

Sauf pour l'éthylène, la hauteur des barrières de rotation interne calculées par CNDO/BW s'est révélée beaucoup trop faible dans tous les cas. A cet égard la méthode CNDO/2 donne des valeurs plus élevées en meilleur accord avec l'expérience. Toutefois en l'absence de paires électroniques isolées sur les atomes de la liaison centrale et à géométries *identiques*, les profils d'énergie calculés par CNDO/BW sont plus proches de l'expérience que ceux obtenus par CNDO/2 (*cf.* glyoxal et butadiène, géométrie rigide). Il serait évidemment instructif de pouvoir comparer les résultats des méthodes CNDO avec des résultats *ab initio* équivalents en géométrie optimisée.

L'optimisation des distances interatomiques dans l'approche CNDO/BW a conduit à un allongement des liaisons C–C en accord avec les observations de *Boyd & Whitehead*. Par contre si l'un des deux atomes liés (ou les deux) possède des paires électroniques isolées nous avons constaté une contraction de la liaison (C=O; C–O; N–N). Les différences marquées qui apparaissent entre les calculs *ab initio* et *semi-empiriques* lorsque des paires électroniques isolées sont présentes au niveau de la torsion interne ont été discutées par *Bodor et al.* [38].

Malgré le nombre restreint de molécules considérées dans ce travail, nous sommes d'avis qu'une grande prudence s'impose dans l'appréciation des calculs conformationnels (prédiction de rotamères) effectués par la méthode CNDO/BW, même si l'on n'attache pas une importance primordiale à la prédiction *exacte* de la hauteur des barrières de rotation. En conclusion, on peut se demander si les désaccords entre l'expérience et les calculs CNDO/BW pourraient être levés par une paramétrisation différente, centrée sur la prédiction correcte des rotamères, ou si, selon les remarques de *Gregory et al.* [39], les approximations inhérentes à la méthode CNDO rendent peu probable la perspective d'une amélioration sensible dans ce domaine.

Calculs. Tous les calculs ont été effectués sur l'ordinateur CDC 3800 du Centre Cantonal d'Informatique de Genève. Dans la recherche de l'énergie minimum pour chaque valeur de l'angle de torsion τ , les angles et les distances interatomiques ont été optimisés; seule la distance C—H a été maintenue constante. L'exposant de l'orbitale 1s de l'hydrogène a été fixé à 1,0 dans tous les calculs.

Nous tenons à remercier le Prof. *M. A. Whitehead* qui a eu l'obligeance de nous fournir une copie de son programme FORTRAN CNDO/BW.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *O. Gropen & H.M. Seip*, Chem. Physics Letters *11*, 445 (1971).
- [2] *J.A. Pople, D.P. Santry & G.A. Segal*, J. chem. Physics *43*, S129 (1965).
- [3] a) *R.J. Boyd & M. A. Whitehead*, J. chem. Soc. (Dalton Trans.) *1972*, 73; b) *ibid.*, *1972*, 78; c) *ibid.*, *1972*, 81.
- [4] *J.A. Pople & G.A. Segal*, J. chem. Physics *44*, 3289 (1966).
- [5] *J.M. Sichel & M.A. Whitehead*, Theoret. chim. Acta *11*, 220, 239, 254, 263 (1968); *J. Del Bene & H.H. Jaffé*, J. chem. Physics *48*, 1807 (1968); *H. Fischer & H. Kollmar*, Theoret. chim. Acta *13*, 213 (1969).
- [6] *K. Ohno*, Theoret. chim. Acta *2*, 219 (1964).
- [7] *J.M. Sichel & M. A. Whitehead*, Theoret. chim. Acta *7*, 32 (1967).
- [8] *J. Hinze & H.H. Jaffé*, J. Amer. chem. Soc. *84*, 540 (1962); J. Physic. chem. *67*, 1501 (1963).
- [9] *K. Kuchitsu, T. Fukuyama & T. Morino*, J. Mol. Struct. *1*, 463 (1967/68).
- [10] *A. H. H. Cole & H. W. Thompson*, Proc. Roy. Soc. *A 200*, 10 (1949).
- [11] *T. K. Ha*, J. Mol. Struct. *12*, 171 (1972).
- [12] *U. Pincelli, B. Cadioli & D.J. David*, J. Mol. Struct. *9*, 173 (1971).
- [13] *B. Dumbacher*, Theoret. chim. Acta *23*, 346 (1972).
- [14] *J. G. Aston, G. Szasz, H.W. Wooley & F.G. Brickwedde*, J. chem. Physics *14*, 67 (1946).
- [15] *E.B. Reznikova, V.I. Tulin & V.M. Tatevskii*, Optics and Spectroscopy *13*, 200 (1962).
- [16] *R.J. Buenker & J.L. Whitten*, J. chem. Physics *49*, 5381 (1968).
- [17] *L. Radom & J.A. Pople*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 4786 (1970).
- [18] *L. Radom, W.A. Lathan, W.J. Hehre & J.A. Pople*, Australian J. Chem. *25*, 1601 (1972).
- [19] *S. Weiss & J.E. Leroi*, J. chem. Physics *48*, 962 (1968).
- [20] *M.S. Gordon*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 3122 (1969).
- [21] *E. Clementi & W. von Niessen*, J. chem. Physics *54*, 521 (1971).
- [22] *E. V. Ivash & D.M. Dennison*, J. chem. Physics *21*, 1804 (1953).
- [23] *W.H. Fink & L.C. Allen*, J. chem. Physics *46*, 2261 (1967).
- [24] *T. Kasuya*, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. *56*, 1 (1962); *T. Kasuya & T. Kojima*, J. physic. Soc. Japan *18*, 364 (1963).
- [25] *A. Veillard*, Theoret. chim. Acta *5*, 413 (1966).
- [26] *L. Pedersen & K. Morokuma*, J. chem. Physics *46*, 3941 (1967).
- [27] *W.H. Fink, D.C. Pan & L.C. Allen*, J. chem. Physics *47*, 895 (1967).
- [28] *E.L. Wagner*, Theoret. chim. Acta *23*, 115 (1971).
- [29] *M.J.S. Dewar & M.C. Kohn*, J. Amer. chem. Soc. *94*, 2699 (1972).
- [30] *R.S. Rabinovitch & F.S. Looney*, J. chem. Phys. *23*, 2439 (1955).
- [31] *M. J. S. Dewar & E. Haselbach*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 590 (1970).
- [32] *U. Kaldor & I. Shavitt*, J. chem. Physics *48*, 191 (1968); *R.J. Buenker*, J. chem. Physics *48*, 1368 (1968).
- [33] *D.R. Lide, Jr., & D.E. Mann*, J. chem. Physics *27*, 868 (1957).
- [34] *M.L. Unland, J.R. van Wazer & J.H. Letcher*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 1045 (1969).
- [35] *J.P. Lowe*, in Prog. Phys. Org. Chem. *6*, 1, A. Streitwieser & R.W. Taft, Eds, Wiley, New York (1968).
- [36] *O. Bastiansen, F.N. Fritsch & K. Hedberg*, Acta cryst. *17*, 538 (1964).
- [37] *L.L. Combs & M. Holloman*, Spectroscopy Letters *5*, 319 (1972).
- [38] *N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget & E. Haselbach*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 3854 (1970).
- [39] *A.R. Gregory, M.N. Paddon-Row & I.G. Ross*, 8th Australian Spectrosc. Conf., Abstracts 1971.