

## CALCUL SEMI EMPIRIQUE DES ENERGIES EMPIRIQUES. MISE EN EVIDENCE D'INTERACTIONS ENTRE GROUPES NON LIES\*

C. COULOMBEAU et A. RASSAT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires, BP85 Centre de tri  
38041 Grenoble-Cedex, France

(Received in France 1 February 1972; Received in the UK for publication 16 March 1972)

**Résumé**—Les résultats de calculs par la méthode PICOL de l'énergie d'alcools et de cétoles dérivés du bicyclo[2.2.1]heptane vérifient des lois empiriques relatives à l'additivité des énergies de liaison et à l'additivité des énergies d'interaction.

La comparaison de l'énergie de molécules homologues met en évidence des interactions entre atomes ou groupes non liés, en particulier l'énergie de déstabilisation entre l'hydrogène d'un hydroxyle et un hydrogène d'un méthyle; de même que l'énergie de stabilisation entre l'hydrogène d'un hydroxyle et l'oxygène d'un carbonyle. L'interaction entre deux hydroxyles est discutée en termes de liaison hydrogène, interaction dipolaire et répulsion de Van der Waals.

**Abstract**—The energies of bicyclo[2.2.1]heptane alcohols and ketols have been calculated by the PCILO method in the CNDO approximation. These calculated energies are consistent with additive empirical laws for bond energies and interaction energies.

Interactions between non bonded atoms and groups are calculated by comparison between homologous molecules differing by one substituant. Examples are given for repulsion between hydroxyl and methyl hydrogens, and attraction between hydroxyl hydrogen and carbonyl oxygen. The interaction between two hydroxyl groups is discussed on the basis of hydrogen bonding, dipolar interaction and Van der Waals repulsion.

### INTRODUCTION

IL EXISTE deux types de calcul de l'énergie interne d'une molécule à partir de sa géométrie: soit par les méthodes dites empiriques<sup>1</sup> qui utilisent des fonctions potentielles déduites de la spectroscopie soit par des méthodes semi empiriques<sup>2-5</sup> qui calculent à l'aide de certaines approximations l'énergie comme valeur moyenne de l'hamiltonien de la molécule.

(a) Dans les calculs empiriques, l'énergie totale est une somme de termes représentés par l'équation I<sup>1</sup>

$$U = U_0 + U_1 + U_2(r_{ij}) + U_3(\theta_{ijk}) + U_4(\phi_{ijkl}) + U_5(d_{im}) \quad (I)$$

$U_0 + U_1$  sont des termes qui dépendent d'une part de l'origine choisie pour évaluer les énergies et d'autre part du nombre et de la nature des atomes de la molécule (pour des calculs de minimums d'énergie de conformères les termes constants  $U_0$  et  $U_1$ , n'interviennent naturellement pas et seuls sont considérés les termes  $U_2, U_3, U_4$  et

\* Cette publication, de même que celles des refs 8 et 9, fait partie de la thèse d'Etat de Christian Coulombeau enregistrée au CNRS sous le numéro A. 0. 6497.

$U_5$ ).  $U_2$  représente les énergies dues aux variations des longueurs des liaisons  $r_{ij}$  entre atomes liés  $i$  et  $j$ ,  $U_3$  les énergies de torsion des angles  $\theta_{ijk}$  des liaisons  $ij$  et  $jk$ ,  $U_4$  les énergies de rotation d'un angle dièdre  $\phi_{ijkl}$ ,  $\phi$  étant l'angle des plans passant par les atomes  $ijk$  et  $jkl$ ,  $U_5$  les interactions entre atomes non liés, interactions de Van der Waals, interactions dipolaires. S'il existe des atomes trigonaux  $j$  liés aux atomes  $i, k, m$ , on considère une autre contribution  $U'_4$  ( $\delta_{ijkm}$ ),  $\delta_{ijkm}$  représentant l'angle de la liaison  $jm$  avec le plan  $ijk$ . Les valeurs numériques des constantes de forces introduites dans ces termes sont tirées de mesures spectroscopiques.<sup>1</sup> Cette décomposition est souvent utilisée mais elle possède l'inconvénient de ne pas être univoque car:

(1) Elle comprend plus de termes que la molécule ne possède de degrés de liberté.

(2) On laisse l'énergie totale constante en ajoutant une valeur d'énergie à un terme  $U_p$  quelconque ( $U_p \rightarrow U_p + A$ ) et en le retranchant à un autre  $U_q$  ( $U_q \rightarrow U_q - A$ ). Le choix du zéro des différentes contributions est donc arbitraire.

(b) Les méthodes semi empiriques fournissent une valeur de l'énergie d'une molécule isolée et à noyaux fixes par une résolution approchée de l'équation de Schrödinger.<sup>2-5</sup>

Cette énergie est une somme de l'énergie cinétique des électrons de la molécule étudiée et des énergies d'interaction électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau. Pour des raisons pratiques la précision de ces méthodes d'approximation décroît avec la complexité des molécules.<sup>6</sup> Parmi les méthodes actuellement utilisées on peut obtenir une bonne précision avec des temps de calcul raisonnables par la méthode PICOL:<sup>5</sup> celle-ci calcule l'énergie par une méthode de perturbation au troisième ordre sous la forme d'une somme de termes qui font intervenir des interactions entre orbitales localisées.

La méthode PICOL possède donc, dans son principe, la notion d'additivité de contributions élémentaires. Nous nous proposons de voir dans quelle mesure cette méthode rend compte de lois empiriques d'additivité sur les énergies de liaison d'une part et sur les énergies d'interaction d'autre part.

Pour répondre à ces questions deux approches sont envisageables:

—la première est *analytique*: elle consiste à calculer séparément les valeurs des divers termes issus de la méthode de perturbation, et à les grouper sous forme de termes de liaison et de termes d'interaction. C'est de cette façon qu'une étude récente a permis d'analyser des contributions aux constantes de couplage électron noyau dans les radicaux.<sup>7</sup> Cette approche permettrait de connaître la valeur numérique des grandeurs cherchées mais aussi les facteurs prépondérants et d'analyser ainsi l'origine des énergies d'interaction. En raison de la taille des molécules que nous avons étudiées, nous n'avons pas utilisé cette méthode la réservant à l'étude de molécules plus petites.

—la seconde est *globale*: elle consiste à calculer globalement la valeur totale de l'énergie de chaque composé et à vérifier les lois d'additivité empiriques sur les valeurs de l'énergie totale.

Nous considérons en quelque sorte les résultats du calcul semi empirique comme une valeur expérimentale de l'énergie totale. Cette approche conduit à interpréter les résultats des calculs non empiriques dans le cadre des interprétations empiriques et doit permettre de juger ici la capacité de la méthode PICOL à rendre compte des divers types de contributions empiriques à l'énergie totale (énergie de liaison, d'élongation, de torsion angulaire ou d'angle dièdre, de Van der Waals ou dipolaire). Mais cette approche interdit complètement d'analyser l'origine des interactions en terme de liaisons localisées.

Nous étudierons par cette méthode globale une famille de composés hydroxylés dans laquelle nous ne ferons varier que deux paramètres:

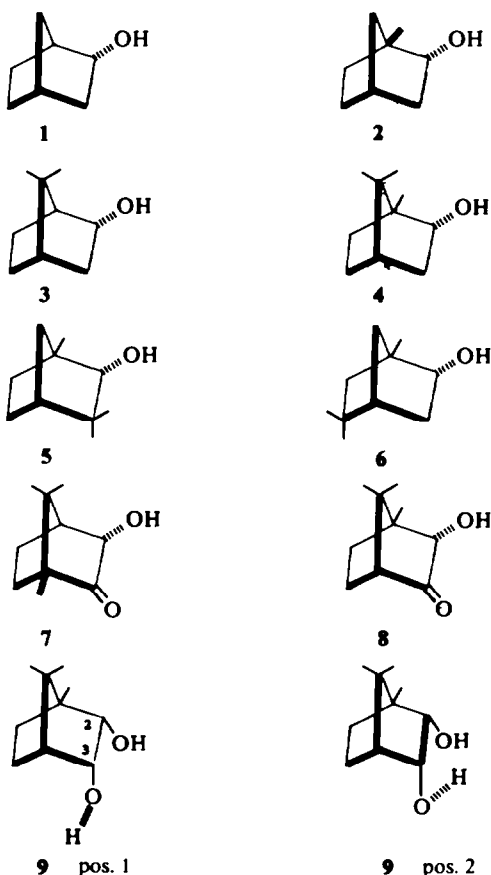
—un paramètre de constitution: les molécules étudiées se déduisent de proche en proche par addition d'un substituant (méthyle, carbonyle, hydroxyle).

—un paramètre géométrique: dans chaque molécule un seul paramètre géométrique est variable; c'est l'angle dièdre  $\phi$  repérant la position du groupe hydroxyle commun à tous les composés.

Après avoir rappelé les résultats du calcul des composés étudiés nous vérifions dans la première partie l'additivité des énergies de liaison. Dans la seconde partie nous essayons de mettre en évidence une décomposition empirique de l'énergie totale en étudiant plus précisément les variations des contributions  $U_4$  et  $U_5$  créées par la rotation du groupe hydroxyle. Nous en déduisons des valeurs d'interaction de groupes non liés en particulier des valeurs de l'énergie de la liaison hydrogène en fonction de la distance.

### Resultats des calculs par la methode PICOL

Les composés qui nous ont servi d'exemple sont six couples d'alcools épimères, quatre  $\alpha$  cétoles et un diol. Le choix des paramètres géométriques et la réalisation des



calculs ont été développés dans les publications précédentes,<sup>8,9</sup> où nous avons étudié les alcools suivants :<sup>8</sup> les norbornéols (**1n** et **1x**)\*, les méthyl-1 norbornéols (**2n** et **2x**), les  $\alpha$ -fenchocamphorols (**3n** et **3x**), les bornéols (**4n** et **4x**), les fenchols (**5n** et **5x**) et les isofenchols (**6n** et **6x**) et les  $\alpha$  cétoles :<sup>9</sup> hydroxy-3 bornanones-2 (**7n** et **7x**) et hydroxy-2 bornanones-3 (**8n** et **8x**).

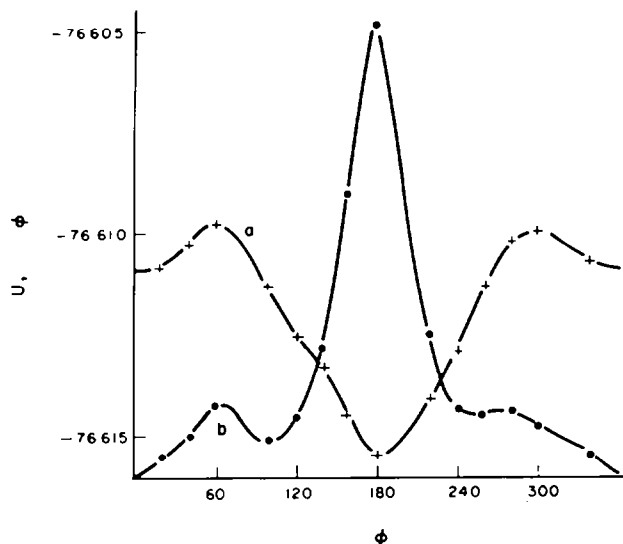


FIG 1. Courbe  $U(\phi)$  représentant la variation de l'énergie interne (kcal/mole) du bornanediol (**9**), en fonction de l'angle dièdre  $\phi$  de l'hydroxyle porté par le carbone 2. L'hydroxyle porté par le carbone 3 est en position décalée (courbe a), en position éclipsée (courbe b) par rapport à liaison  $C_2C_3$ .

Nous donnons en outre les résultats obtenus sur un autre composé le bornane diol **2n**, **3n** (**9**) (Fig. 1, courbe a et b) et nous rappelons dans le Tableau 1 l'ensemble des valeurs numériques relatives à tous ces composés.

#### Estimation des énergies de liaisons

Suivant la définition de Cottrell<sup>10</sup> nous considérons que la somme des énergies de liaison est égale à l'énergie nécessaire pour passer de la molécule à l'état gazeux aux atomes séparés. Dans ces conditions, les énergies de liaison sont des grandeurs variables d'une molécule à l'autre par exemple entre des isomères de position qui ne subissent pas les mêmes contraintes stériques. Cependant, lorsque la somme des interactions stériques est faible devant l'énergie totale on considère que les énergies de liaison sont des grandeurs relativement constantes qui peuvent être tabulées.<sup>10</sup>

\* Par convention nous noterons n les composés *endo*, x les composés *exo* par exemple les norbornéols (**1n** et **1x**).

TABLEAU 1. ENERGIES MINIMALES CALCULÉES PAR LA METHODE PICOL.

Composés	Energie minimale	Energie maximale	Différence maximale entre isomères
Norbornéol 1n 1x	-48,739-754	-48,738-188	3-178
	-48,738-580	-48,736-576	
Méthyl-1 norbornéol 2n 2x	-54,171-348	-54,168-993	3-038
	-54,170-590	-54,168-310	
$\alpha$ -fenchocamphorol 3n 3x	-59,596-186	-59,594-280	3-798
	-59,595-204	-59,592-388	
Bornéol 4n 4x	-65,026-888	-65,024-755	
	-65,026-424	-65,023-044	
Fenchol 5n 5x	-65,032-971	-65,030-225	28-515
	-65,032-297	-65,029-547	
Isolfenchol 6n 6x	-65,051-559	-65,048-824	
	-65,050-945	-65,048-051	
Hydroxy-3. bornanone-2 7n 7x	-75,568-81	-75,565-44	5-46
	-75,567-00	-75,563-81	
Hydroxy-2. bornanone-3 8n 8x	-75,567-97	-75,564-64	
	-75,566-79	-75,563-35	
Bornanediol 2n-3n pos 1 pos 2	-76,615-938	-76,610-250	6-938
	-76,615-938	-76,609-000	

On doit alors retrouver une valeur approchée de l'énergie des molécules comme une somme de ces énergies moyennes de liaison. Pour vérifier cette loi additive nous devons tenir compte du zéro d'énergie de la méthode PICOL qui correspond à l'ionisation totale de la molécule, électrons et noyaux étant entièrement séparés. Nous écrivons alors l'énergie totale calculée d'une molécule

$$U = \sum U_0(A) + \sum U_1(AB) \quad (\text{II})$$

où  $U_0(A)$  désigne l'énergie d'ionisation de l'atome A et  $U_1(AB)$  l'énergie d'atomisation de la liaison AB. Bien que les énergies d'ionisation  $U_0(A)$  dépendent directement des paramètres CNDO introduits dans PICOL, notre méthode globale conduit à rechercher ces valeurs en même temps que celles de  $U_1(AB)$ , à partir des valeurs de l'énergie totale U des molécules étudiées, par résolution de systèmes d'équations linéaires. Nous avons étudié 17 molécules différentes qui peuvent être divisées en six groupes d'isomères. Les différences d'énergie entre isomères sont des différences d'énergie d'interaction. On voit sur le Tableau 1 que ces différences sont inférieures à 4 Kcal/mole pour des alcools épimères (1), (2), (3), à 29 Kcal/mole pour des alcools isomères de position (bornéols (4), fenchols (5), isolfenchols (6)) à 6 Kcal/mole pour

des cétoles isomères (7 et 8) et à 7 kcal/mole pour des conformères du diol (9). Ces variations seront à l'origine de la première cause d'incertitude dans la détermination des grandeurs que nous calculons. Nous considérerons que la règle d'additivité des énergies de liaison sera vérifiée si on obtient les énergies des isomères dans la limite d'incertitude résultant de ces variations.

Les dix sept exemples n'ayant que six formules brutes différentes nous disposons, pour déterminer huit paramètres, de six équations dont quatre sont linéairement indépendantes: nous les représenterons de la façon suivante:

$$12U_0(\text{H}) + 7U_0(\text{C}) + 1U_0(\text{O}) + 8U_1(\text{C—C}) + 11U_1(\text{C—H}) + 1U_1(\text{C—O}) \\ + 1U_1(\text{O—H}) = -48,738 \pm 2$$

$$2U_0(\text{H}) + 1U_0(\text{C}) + 1U_1(\text{C—C}) + 2U_1(\text{C—H}) = -5,435 \pm 15$$

$$16U_0(\text{H}) + 10U_0(\text{C}) + 2U_0(\text{O}) + 11U_1(\text{C—C}) + 15U_1(\text{C—H}) + 1U_1(\text{C—O}) \\ + 1U_1(\text{O—H}) + 1U_1(\text{C=O}) = -75,567 \pm 2$$

$$18U_0(\text{H}) + 10U_0(\text{C}) + 2U_0(\text{O}) + 11U_1(\text{C—C}) + 16U_1(\text{C—H}) + 2U_1(\text{C—O}) \\ + 2U_1(\text{O—H}) = -76,610 \pm 5$$

Pour résoudre ce système nous pouvons ajouter quatre nouvelles équations indépendantes en effectuant d'autres calculs sur des molécules convenables (par exemple des molécules simples comme  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ )\*. Nous préférons utiliser des valeurs expérimentales des énergies de liaison pour en déduire des énergies d'ionisation. A partir des valeurs de Cottrell:<sup>10</sup>  $U_1(\text{C—C}) = 82,6$ ,  $U_1(\text{C—H}) = -98,7$ ,  $U_1(\text{C—O}) = -85,5$ ,  $U_1(\text{O—H}) = -110,6$ ,  $U_1(\text{C=O}) = -179$  kcal, les valeurs d'énergie d'ionisation calculées sont les suivantes:  $U_0(\text{H}) = -460 \pm 25$ ,  $U_0(\text{C}) = -4230 \pm 50$ ,  $U_0(\text{O}) = -11,430 \pm 50$  Kcal. A titre de comparaison, la paramétrisation du programme CNDO(4) pour la détermination des énergies de liaison utilise les valeurs suivantes:  $U'_0(\text{H}) = -400,6$ ,  $U'_0(\text{C}) = 3868,7$ ,  $U'_0(\text{O}) = -13,341,4$  Kcal. Les paramètres ainsi déterminés permettent de reconstituer l'énergie totale approchée d'une molécule: il nous a paru utile de vérifier que l'on pouvait recalculer les valeurs de l'énergie calculée par PICOL pour des molécules contenant des liaisons C—H, C—C, C—O, O—H et C=O. A partir de nos paramètres, on écrira par exemple pour le cyclopentane  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ :

$$U(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 5U_0(\text{C}) + 10U_0(\text{H}) + 5U_1(\text{C—C}) + 10U_1(\text{C—H}) = 27,150 \text{ Kcal/mole.}$$

On voit (Tableau II) que l'accord est bon, avec un écart maximal de 1.1 % † sur des exemples aussi complexes que les stéranes. On peut conclure que les résultats de la méthode PICOL sont compatibles avec une loi d'additivité des énergies de liaison ( $U_1(\text{C—C}) = -82,6$ ,  $U_1(\text{C—H}) = -98,7$ ,  $U_1(\text{C—O}) = -85,5$ ,  $U_1(\text{O—H}) = 110,6$ ,  $U_1(\text{C=O}) = -179$  Kcal) et des énergies d'ionisation atomiques ( $U_0(\text{H}) = -460$ ,  $U_0(\text{C}) = -4230$ ,  $U_0(\text{O}) = -11,430$  Kcal).

\* Notons cependant qu'il n'est pas possible de trouver 8 équations indépendantes pour déterminer ces paramètres, mais seulement 7.

† Il est dans la nature du problème qu'une grande partie des variations est d'origine stérique. Ces variations restent faibles. Cependant il est probable que l'accord serait meilleur et inférieur à 1% en déterminant les paramètres  $U_0$  à partir de géométries d'énergie minimale.

TABLEAU II

Molécule		U calculé par PICOL	$\Delta U^a$	$U_1^b$	$\frac{U-U_1}{U}\%$	$U_n^c$	$\frac{U-U_n}{U}\%$
Cyclopentane	<i>d</i>	-27,342.5	0.5	-27,150	0.7	-27,175	0.6
Cyclohexane	<i>d</i>	-32,831	3	-32,580	0.75	-32,610	0.7
Décaline	<i>d</i>	-53,816.6	1.1	-53,265.2	1	-53,477	0.65
Perhydro phénanthrènes	<i>d</i>	-74,675	112	-73,950	1	-74,344	0.45
Perhydro anthracènes	<i>d</i>	-74,731	56	-73,950	1	-74,944	0.5
Stérans	<i>d</i>	-89,652	580	-89,205.2	0.5	-89,776	0.15
Ethane	<i>e</i>	-11,845.938	2	-11,894.8	0.5	-11,743	1
Méthanol	<i>e</i>	-17,926.441	3	-17,992.2	0.35	-17,872	0.3
Acétaldehyde	<i>e</i>	-22,342.742		-22,386.4	0.2	-22,268.0	0.3

<sup>a</sup>  $\Delta U$ : Variation de l'énergie entre conformères calculée par la méthode PICOL

<sup>b</sup>  $U_1$ : Energie reconstituée à l'aide des paramètres:  $U_0(\text{H}) = -460$ ,  $U_0(\text{C}) = -4,230$ ,  $U_0(\text{O}) = -11,430$ ,  
 $U_1(\text{C-C}) = -82.6$ ,  $U_1(\text{CH}) = -98.7$ ,  $U_1(\text{C-O}) = -85.5$ ,  $U_1(\text{O-H}) = -110.6$ ,  $U_1(\text{C=O}) = -179$   
 Kcal

<sup>c</sup>  $U_n$ : Energie reconstituée à l'aide des paramètres:  $I(\text{C-H}) = -1,577$ ,  $I(\text{C-C}) = -2,281$ ,  $I(\text{C-O}) + I(\text{O-H}) = 13,141$ ,  $I(\text{C=O}) = -13,679$  Kcal

<sup>d</sup> ref. 11

<sup>e</sup> ref. 12

*Remarque:* On peut aussi réduire le nombre de paramètres additifs en posant par exemple que l'énergie totale de la molécule est la somme d'énergies "d'ionisation des liaisons"  $I(\text{AB})$ :

$$U = \sum I(\text{AB}) \quad (\text{III})$$

Ces nouveaux paramètres n'ont pas de correspondants expérimentaux mais sont liés aux précédents par la relation

$$I_{\text{AB}} = U_1(\text{AB}) + \left( \frac{U_0(\text{A})}{n_{\text{A}}} + \frac{U_0(\text{B})}{n_{\text{B}}} \right) I_{\text{AB}}$$

$n_{\text{A}}$  et  $n_{\text{B}}$  étant les valences des atomes A et B et  $I_{\text{AB}}$  l'indice de la liaison AB.

Dans les exemples considérés il existe cinq types de liaisons (parmi lesquelles C—O et O—H ne sont pas indépendantes). Le nouveau système à résoudre s'écrit:

$$8I(\text{C-C}) + 11I(\text{C-H}) + 1I(\text{C-O}) + 1I(\text{O-H}) = -48,738 \pm 2 \text{ kcal}$$

$$1I(\text{C-C}) + 2I(\text{C-H}) = -5,435 \pm 2$$

$$11I(\text{C-C}) + 15I(\text{C-H}) + 1I(\text{C-O}) + 1I(\text{H-O}) + 1I(\text{C=O}) = 75,567 \pm 2$$

$$11I(\text{C-C}) + 16I(\text{C-H}) + 2I(\text{C-O}) + 2I(\text{O-H}) = 76,610 \pm 5$$

Les valeurs  $I(\text{AB})$  déterminées sont les suivantes:

$$I(\text{C-H}) = -1,577 \pm 50, \quad I(\text{C-C}) = -2,281 \pm 50$$

$$I(\text{C-O}) + I(\text{O-H}) = -13,144 \pm 100, \quad I(\text{C=O}) = -13,679 \pm 100 \text{ Kcal}$$

Comme précédemment, on vérifie que ces paramètres permettent de reconstituer l'énergie calculée par PICOL. On écrit par exemple l'énergie du cyclopentane:

$$U = 5I(C-C) + 10I(C-H) = -27,175 \text{ Kcal}$$

On constate (Tableau II) que l'on retrouve l'énergie calculée avec des écarts inférieurs à 1%. Cette précision est aussi satisfaisante que celle des méthodes expérimentales.

Nous pouvons conclure de cette étude que l'énergie calculée par la méthode PICOL vérifie bien les lois d'additivité expérimentales d'énergie de liaison.

### Energies d'interaction

La deuxième loi que nous allons essayer de vérifier est la décomposition empirique selon l'équation (I), de l'énergie des molécules en diverses énergies d'interaction. U désignera ici l'énergie totale calculée par la méthode PICOL.

Une difficulté réside dans la valeur à choisir pour  $U_0 + U_1$ . Ces termes dépendent du choix du zéro d'énergie, du nombre d'atomes et de liaisons. Par hypothèse comme ils représentent la somme des énergies d'ionisation et de liaison, ils doivent être les mêmes pour deux isomères de position où seules varient les contraintes stériques. Or nous venons de voir que par définition  $U_0$  et  $U_1$  ne sont pas déterminés avec une précision supérieure aux énergies d'origine stérique. Ceci implique que la somme de ces énergies représentées par  $U_2 + U_3 + U_4 + U_5$  n'est déterminée qu'à une constante près. La variation des interactions est par contre parfaitement définie: nous pouvons la calculer en faisant varier les paramètres géométriques l'un après l'autre, mais nous mesurons toujours au moins deux variations, la modification d'un paramètre géométrique,  $r_{ij}$ ,  $\theta_{ijk}$ ,  $\phi_{ijkl}$  ou  $\delta_{ijkm}$ , entraînant obligatoirement des variations entre atomes non liés. En particulier si nous faisons varier la position de l'atome 1 en ne changeant que la valeur de  $\phi_{ijkl}$  la variation de ce seul paramètre entraîne des variations sur deux termes de la décomposition de l'énergie:  $U_4(\phi_{ijkl})$  énergie attribuable à la barrière de rotation et  $U_5$  interactions entre les divers atomes de la molécule et 1.

Dans notre problème nous posons  $\Delta U(\phi) = U(\phi) - U(\phi = 0^\circ)$  en prenant arbitrairement  $U(\phi = 0^\circ)$  comme origine. Ce  $\Delta U(\phi)$  mesure la variation de la barrière de l'hydroxyle  $\Delta U_4(\phi)$  et la variation des interactions  $\Delta U_5$  de l'hydroxyle.

Nous pouvons éliminer la variation du terme  $\Delta U_4(\phi)$  en considérant deux molécules de même géométrie et ne différant que par la substitution d'un hydrogène H par un substituant R (soit S—H et S—R).

Les variations  $\Delta U(\phi)$  s'écrivent respectivement

$$\text{pour S—R: } \Delta U(\phi) = \Delta U_4(\phi) + \Delta U_5(\text{R, OH}) + \Delta U_5(\text{X, OH}) \quad \text{X} \neq \text{R}$$

$$\text{pour S—H: } \Delta U'(\phi) = \Delta U_4(\phi) + \Delta U_5(\text{H, OH}) + \Delta U_5(\text{X, OH}) \quad \text{X} \neq \text{H}$$

La différence  $\Delta \Delta U(\phi)$  entre ces deux grandeurs est telle que

$$\Delta U(\phi) - \Delta U'(\phi) = \Delta \Delta U(\phi) = \Delta U_5(\text{R, OH}) - \Delta U_5(\text{H, OH})$$

Si nous supposons que l'interaction  $\Delta U_5(\text{H, OH})$  du groupe hydroxyle avec l'hydrogène qui est substitué par R est négligeable, nous avons une mesure directe de la variation  $\Delta U_5(\text{R, OH})$  de l'interaction entre l'hydroxyle et le substituant R en effectuant



la différence  $\Delta U(\phi) - \Delta U'(\phi)$ . C'est l'allure des résultats qui montrera si cette hypothèse est raisonnable.

Nous allons donc essayer de déterminer des interactions hydroxyle—méthyle, hydroxyle—carbonyle, hydroxyle—hydroxyle (R étant successivement un groupe méthyle, carbonyle, hydroxyle). La variation de la différence d'énergie entre ces deux molécules est initialement portée sur une échelle d'énergie arbitraire. Pour distinguer les interactions stabilisantes et déstabilisantes nous discuterons la position des extremums en fonction des distances des groupes en interaction et nous essaierons de donner une valeur numérique de ces interactions en choisissant un zéro d'après des considérations intuitives.

#### *Interactions hydroxyle—méthyle*

L'examen des courbes de différences d'énergie obtenues  $\Delta\Delta U(\phi)$  permet de distinguer quatre types d'interaction:\*

- (1) interactions faibles (Fig. 2)
- (2) interactions 1-2 fortes (Fig. 3)
- (3) interactions 1-3 fortes (Fig. 4)
- (4) interactions 1-4 fortes (Fig. 5)

*Interactions faibles.* Les courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  décrivant l'interaction du groupe hydroxyle *endo* avec le *gem* diméthyle sur le pont du norbornane, s'obtiennent de deux façons : par comparaison de l' $\alpha$ -fenchocamphorol (3n) et du norbornéol (1n) (Fig 2 courbe c) et par comparaison du bornéol (4n) et du méthyl-1 norbornéol (2n) (Fig 2 courbe d). L'interaction du groupe hydroxyle *exo* avec le *gem* diméthyle porté par le carbone 5 est obtenue par comparaison de l'isofenhol (6x) et du méthyl-1 norbornéol (2x) (Fig 2 courbe e). Ces courbes ont une amplitude  $\delta U$  de variation faible  $\delta U < 0.6$  Kcal/mole. Comme, dans ces deux cas, nous nous attendons *a priori* à n'observer aucune interaction en raison de la distance entre les deux groupes, nous estimons que ces faibles variations représentent la limite d'incertitude en dessous de laquelle nous ne pouvons vérifier l'additivité des interactions. Nous considérerons dans les autres comparaisons que les variations d'énergie supérieures à 0.5 Kcal/mole correspondent à des interactions effectives, et que les variations d'énergie inférieures à cette valeur sont négligeables et nous ne les interpréterons pas.

Nous voyons de même que les interactions entre le groupe méthyle en tête de pont et le groupe hydroxyle en position *endo* et en position *exo* sont faibles (Fig. 2, courbes f, g, h, i). L'amplitude maximale des courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  obtenues par comparaison des méthyl-1 norbornéols (2) et norbornéols (1), de même que des bornéols (4) et des  $\alpha$ -fenchocamphorols (3) est 0.8 et 1.1 Kcal/mole. Ces valeurs légèrement supérieures aux limites d'incertitude traduisent des interactions sans doute légèrement plus fortes entre le méthyle en tête de pont et l'hydroxyle *exo* qu'avec l'hydroxyle *endo*. Cependant nous ne pouvons pas donner d'interprétation de ces interactions (attractives ou répulsives) en considérant les positions des atomes relatives aux maximums et aux minimums des courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$ .

\* Les groupes méthyles sont placés sur les carbones 1,3,5,7 du norbornane, le groupe hydroxyle étant en position 2 *endo* ou 2 *exo*.

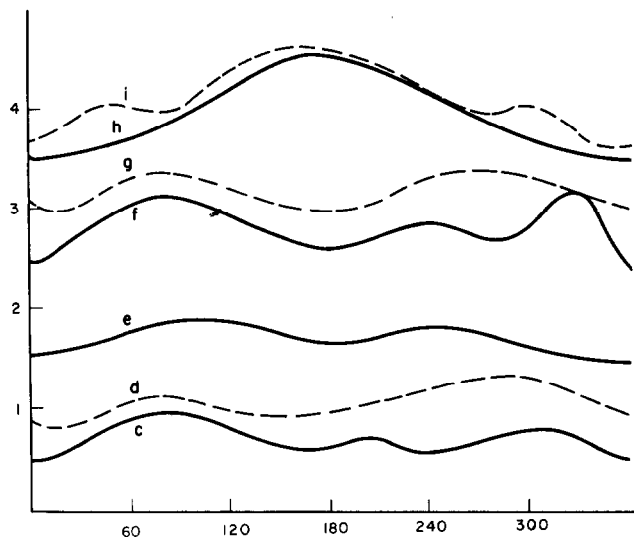


FIG 2. Interactions faibles. Courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  portées sur une échelle d'énergie (Kcal/mole) d'origine arbitraire. On indique successivement les composés comparés et les groupes en interaction.

Courbe c:  $\alpha$ -fenchocamphorol(3n)—norbornéol(1n); diMé 7,7', OH 2n

Courbe d: bornéol(4n)—méthyl-1 norbornéol(2n); diMé 7,7', OH 2n

Courbe e: isofenchol(6x)—méthyl-1 norbornéol(2x); diMé 5,5', OH 2x

Courbe f: méthyl-1 norbornéol(2n)—norbornéol(1n); Méthyl 1, OH 2n

Courbe g: bornéol(4n)— $\alpha$ -fenchocamphorol(3n); Méthyl 1, OH 2n

Courbe h: méthyl-1 norbornéol(2x)—norbornéol(1x); Méthyl 1, OH 2x

Courbe i: isobornéol(4x)— $\alpha$ -fenchocamphorol(3x); Méthyl 1, OH 2x

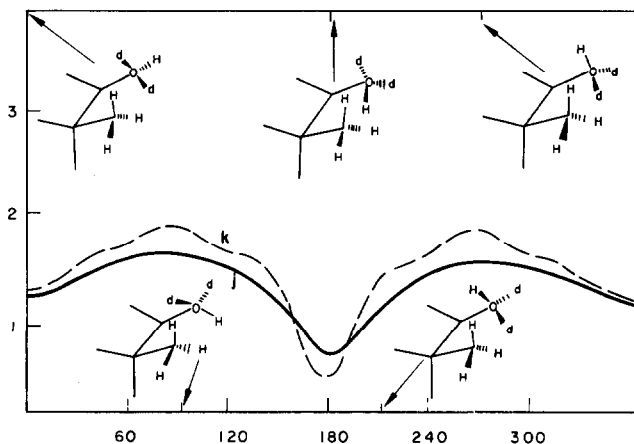


FIG. 3. Interactions 1-2 fortes. Courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  sur une échelle d'énergie (Kcal/mole) d'origine arbitraire.

Courbe j: fenchol(5n)—méthyl-1 norbornéol(2n); diMéthyl 3,3', OH 2n

Courbe k: fenchol(5x)—méthyl-1 norbornéol(2x); diMéthyl 3,3', OH 2x

**Interactions 1-2 fortes.** La Fig. 3 représente les courbes  $\Delta\Delta U_3(\phi)$  obtenues par comparaison des fenchols (5) et des méthyl-1 norbornéols (2); la courbe j est celle des composés *endo* et k celle des composés *exo*. Nous constatons que les interactions 1-2 entre le *gem*-diméthyle porté par le carbone 3 et l'hydroxyle en 2, ont une amplitude de variation  $\delta U$  de l'ordre de 1.6 Kcal/mole: ce sont des interactions fortes. Ce *gem*-diméthyle a sensiblement les mêmes interactions avec le groupe hydroxyle en position 2 *endo* ou 2 *exo* comme on doit s'y attendre pour des raisons de symétrie.

Les deux courbes  $\Delta\Delta U_3(\phi)$  ont une allure semblable: elles présentent un minimum relatif à  $\phi = 0^\circ$ , un minimum absolu à  $\phi = 180^\circ$ , et deux maximums de même valeur à  $\phi = 90^\circ$  et  $\phi = 270^\circ$ . Sur la courbe k de l'hydroxyle *exo* des inflexions apparaissent à  $40^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ . La différence d'amplitude maximale pour les deux courbes est  $\delta U = 1.6 \pm 0.3$  Kcal/. Le minimum à  $\phi = 180^\circ$  correspond à la distance la plus courte entre l'hydrogène de l'hydroxyle et le carbone du méthyle en 3 le plus proche. Pour les maximums d'énergie ( $\phi = 90^\circ$  et  $\phi = 270^\circ$ ), l'un des doublets\* de l'hydroxyle est au minimum de distance avec l'un des hydrogènes du méthyle; d'autre part, les valeurs  $\phi = 150^\circ$  et  $\phi = 210^\circ$  correspondent aux positions de l'hydrogène de l'hydroxyle au minimum de distance avec l'un des hydrogènes du méthyle.

Remarquons que les inflexions et maximums se déduisent approximativement par des rotations de  $120^\circ$  ( $40^\circ, 150^\circ, 270^\circ - 90^\circ, 210^\circ, 330^\circ$ ).

**Interactions 1-3 fortes.** La Fig. 4 représente les courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  obtenues par comparaison de l' $\alpha$ -fenchocamphorol (3x) et du norbornéol (1x) (courbe l), de même que par comparaison de l'isobornéol (4x) et du méthyl-1 norbornéol (2x) (courbe m).

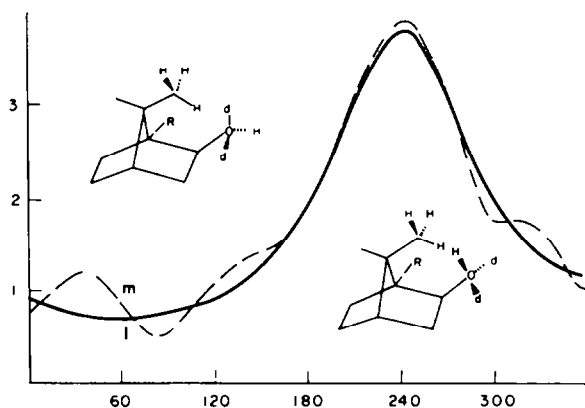


FIG 4. Interactions 1-3 fortes. Courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  sur une échelle d'énergie (Kcal/mole) d'origine arbitraire.

Courbe l:  $\alpha$ -fenchocamphorol(3x)—norbornéol(1x); diMé 7,7', OH 2x  
 Courbe m: isobornéol(4x)—méthyl-1 norbornéol(2x); diMé 7,7', OH 2x

\* Nous rappelons que le modèle utilisé par la méthode PICOL pour le calcul de l'énergie fait intervenir tous les atomes et les doublets libres. Ceux-ci sont définis par une direction d'orbitale et ne sont pas représentés par un point géométrique défini. Les doublets étant introduits dans les hypothèses nous discuterons les résultats en les considérant: nous admettrons qu'ils ont une probabilité de présence maximale en des points de l'espace et nous les noterons d sur les modèles.

Elles traduisent les interactions entre le *gem* diméthyle porté par le carbone 7 et l'hydroxyle en position 2 *exo*. Nous observons un minimum à  $\phi = 80^\circ$  et un maximum à  $\phi = 240^\circ$ . La courbe m présente en outre des variations légères avec des extremums secondaires à  $\phi = 0^\circ$ ,  $\phi = 40^\circ$  et des inflexions à  $\phi = 160^\circ$  et  $\phi = 300^\circ$ .

La valeur  $\phi = 80^\circ$  ne présente pas de particularités mais nous remarquons que pour  $\phi = 240^\circ$ , l'hydrogène de l'hydroxyle est à distance minimale d'un hydrogène du groupe méthyle 7 *syn*. Nous concluons à l'existence d'une interaction *déstabilisante* entre ces deux hydrogènes.

Sur la courbe l représentant la différence entre l' $\alpha$ -fenchocamphorol (3x) et le norbornéol (1x), nous ne voyons aucune interaction pour  $\phi$  compris entre  $0^\circ$  et  $100^\circ$ . Nous pouvons estimer que dans ce domaine de variation de  $\phi$ , les deux hydrogènes sont trop loin pour interagir et que l'énergie d'interaction entre ces deux atomes est alors nulle. Sur l'échelle d'énergie, nous prenons cette valeur comme origine: l'interaction maximale à  $\phi = 240^\circ$  vaut alors 3.3 Kcal.

Le maximum secondaire à  $\phi = 40^\circ$ , de même que les inflexions à  $\phi = 160^\circ$  et  $\phi = 300^\circ$  observées sur la courbe m représentent de faibles variations (0.5 Kcal) autour de la courbe l, qui semblent correspondre à des interactions des doublets avec le groupe méthyle. Elles sont *déstabilisantes* mais plus faibles que l'interaction entre hydrogènes. Il est à remarquer en outre qu'elles ne sont observées que dans l'un des deux exemples. Comme elles sont inférieures à 0.5 Kcal nous ne les interpréterons pas.

*Interactions 1-4.* La Fig. 5 représente la courbe  $\Delta\Delta U(\phi)$  obtenue par comparaison de l'isofenhol (6n) et du méthyl-1 norbornéol (2n) (courbe n).

Elle donne la valeur de l'interaction 1-4 entre le *gem* diméthyle en position 5 et le groupe hydroxyle *endo*.

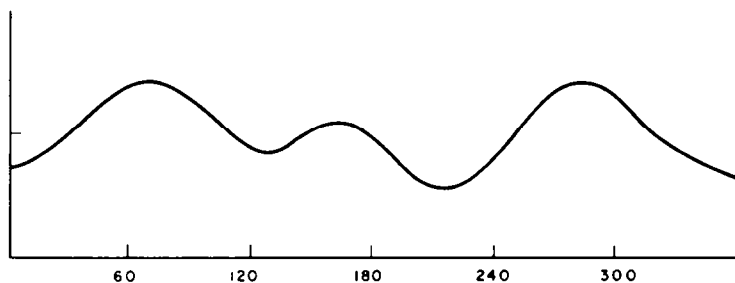


FIG 5. Interactions 1-4. Courbe  $\Delta\Delta U(\phi)$  sur une échelle d'énergie (Kcal/mole) d'origine arbitraire.

Courbe n: isofenhol(6n)—méthyl-1 norbornéol(2n); diMé 5,5, OH 2n

La courbe  $\Delta\Delta U(\phi)$  présente une succession de maximums ( $\phi = 60^\circ, 190^\circ, 270^\circ$ ) et de minimums ( $\phi = 0^\circ, 120^\circ, 270^\circ$ ) qui suggère l'existence de différentes interactions de l'hydrogène mais aussi des doublets de l'hydroxyle avec le groupe méthyle 5 *endo*; L'amplitude maximale des variations ( $\delta U = 1$  Kcal/mole) est plus petite que dans le cas des interactions 1-2 et 1-3 car les groupes sont plus éloignés. Nous observons donc bien des interactions 1-4 mais nous ne pouvons pas conclure à leur caractère attractif ou répulsif sur la seule allure de la courbe.

### Interactions hydroxyle-carbonyle

La Fig. 6 représente les quatre courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  obtenues par comparaison des hydroxy-3 bornanones-2 (7) et des  $\alpha$ -fenchocamphorols (3) (*endo*: courbe o; *exo*: courbe p) de même que des hydroxy-2 bornanones-3 (8) et des bornéols (4) (*endo*: courbe q; *exo*: courbe r).

Nous remarquons que les quatre courbes sont très semblables. Elles présentent un minimum d'énergie pour  $\phi = 165^\circ$  et un maximum pour  $\phi$  compris entre  $300^\circ$  et  $360^\circ$ .

L'angle  $\phi = 165^\circ$  correspond au minimum de distance de l'hydrogène avec l'oxygène du carbonyle et  $\phi = 345^\circ$  au maximum de cette distance.

L'écart maximal de la variation relative entre les 4 courbes o, p, q, r est inférieur à 0.6 Kcal, ce qui correspond aux incertitudes admises. Cependant, la position des extremums est constante à  $10^\circ$  près et l'amplitude maximale des courbes se retrouve à  $\pm 0.1$  Kcal/mole. L'interaction mise en jeu est donc bien définie et reproductible. Nous observons que cette interaction ne varie pas entre  $\phi = 300^\circ$  et  $\phi = 360^\circ$  quand l'hydrogène est loin du carbonyle. Nous prendrons donc cette valeur d'énergie comme origine; la valeur maximale d'interaction est alors de  $2.8 \pm 0.1$  Kcal/mole. C'est une interaction *stabilisante* entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'oxygène (ou l'un des doublets) du carbonyle. Nous l'identifions à la liaison hydrogène.

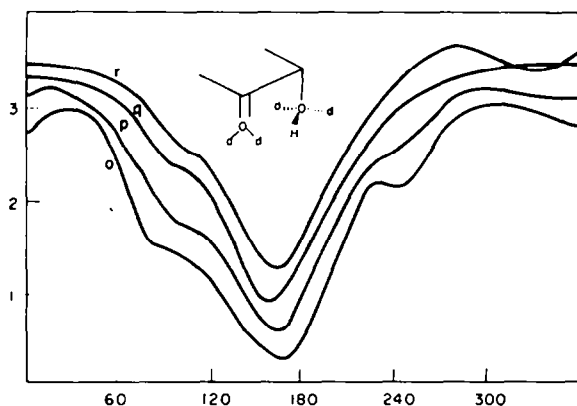


FIG 6. Interactions hydroxyle carbonyle. Courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  sur une échelle d'énergie (Kcal/mole) d'origine arbitraire.

Courbe o: hydroxy-3n-bornanone 2(7n)— $\alpha$ -fenchocamphorol(3n)

Courbe p: hydroxy-3x-bornanone 2(7x)— $\alpha$ -fenchocamphorol(3x)

Courbe q: hydroxy-2n-bornanone 3(8n)—bornéol(4n)

Courbe r: hydroxy-2x-bornanone 3(8x)—isobornéol(4x)

Cette interaction étant forte, il ne nous paraît pas nécessaire de faire intervenir des interactions doublet-doublet qui peuvent être responsables des inflexions observées sur les courbes, mais qui sont de toute façon plus faibles.

### Variation de l'énergie avec les distances interatomiques

L'étude quantitative précédente a montré que les interactions d'un groupe hydroxyle avec des groupes méthyles ou un groupe carbonyle, s'interprètent comme une somme

d'interactions entre plusieurs atomes (ou entre doublets et atomes ou entre doublets). Dans deux cas, cependant, l'interaction peut s'interpréter uniquement par une attraction ou une répulsion entre deux atomes. C'est le cas de l'interaction déstabilisante entre l'hydroxyle *exo* et le *gem* diméthyle 7 et de l'interaction stabilisante entre l'hydroxyle et le carbonyle ou l'énergie varie de façon monotone avec l'angle  $\phi$ .

Ces diverses interactions de type  $U_5$  (Van der Waals) dans la termonologie de la décomposition empirique dépendent directement de la distance entre atomes interagissant. C'est pourquoi nous avons tracé ces énergies d'interaction en fonction de distances interatomiques:

(a) La Fig. 7 représente l'énergie de répulsion (courbe s) entre le *gem* diméthyle 7 et l'hydroxyle en fonction de la distance entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'hydrogène le plus proche appartenant au méthyle 7 *syn*.

L'énergie de répulsion  $U_r$ , entre hydrogènes varie de façon monotone avec la distance. Elle est nulle pour des distances supérieures à 2.5 Å et est croissante en dessous de cette distance.

(b) La Fig. 8 représente l'énergie d'attraction  $U_a$  (courbe t) entre l'hydroxyle et le carbonyle en fonction de la distance entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'oxygène du carbonyle. (La courbe u de la Fig. 8 représente la même énergie en fonction de la distance entre l'hydrogène de l'hydroxyle et le doublet le plus proche porté par le carbonyle).

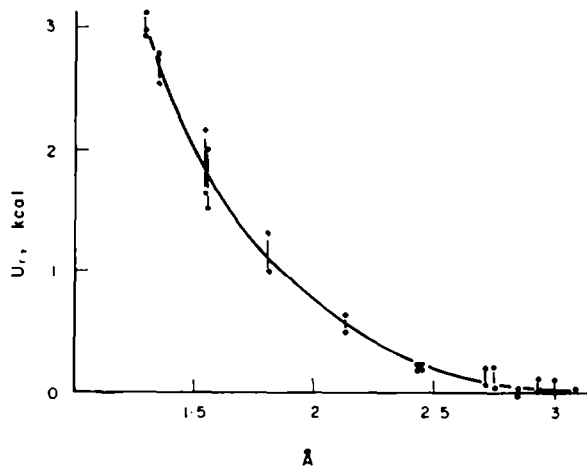


FIG 7. Représentation de l'interaction  $U_r$ , méthyle-hydroxyle (Kcal/mole) en fonction de la distance HH minimale entre hydrogènes des deux groupes.

Dans tout le domaine de variation de la distance OH (entre 2.6 et 4 Å), la force de la liaison hydrogène est proportionnelle à la distance avec une constante de proportionnalité  $k = -2$  Kcal/Å.

Ce segment de droite peut correspondre à la partie linéaire d'une courbe de Morse, mais nous ne pouvons pas en déduire le zéro de l'énergie correspondant à l'absence de liaison hydrogène ni la distance pour laquelle la liaison hydrogène est maximale ni la valeur maximale de la stabilisation. (Nous obtenons des conclusions analogues

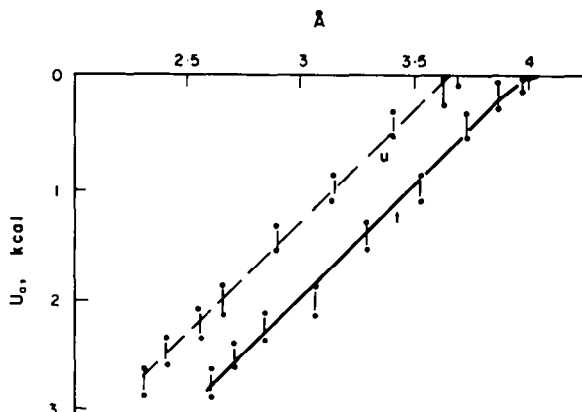


FIG 8. Représentation de l'interaction  $U_0$  hydroxyle-carbonyle (Kcal/mole) en fonction de la distance H (hydroxyle)—O (carbonyle) (courbe t) et de la distance minimale H (hydroxyle)-doublet du carbonyle (courbe u).

en considérant la distance hydrogène-doublet entre 2.3 et 3.6 Å, mais nous ne discuterons pas plus ce modèle).

#### Interactions hydroxyle-hydroxyle

Nous avons fait deux séries de calculs dans lesquels l'hydrogène de l'hydroxyle fixe porté par le carbone  $C_3$  est en position décalée (antiparallèle) ou éclipsée (parallèle) avec la liaison  $C_2C_3$ .

La Fig. 9 représente les variations  $\Delta\Delta U(\phi)$  de l'interaction entre les deux hydroxyles obtenus par comparaison du bornane diol (9) avec le bornéol (4n). La courbe v

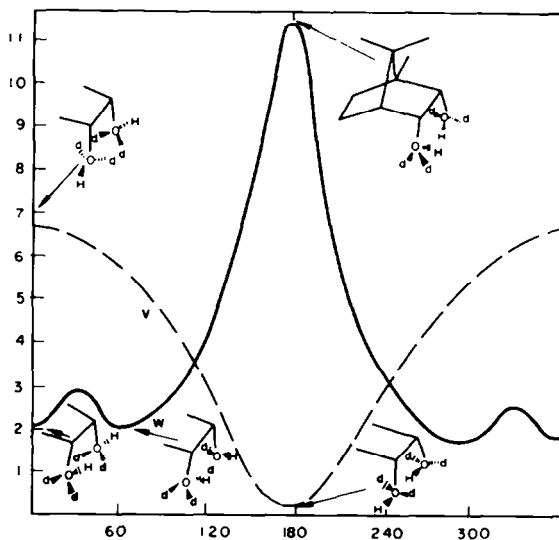


FIG 9. Interaction hydroxyle hydroxyle. Courbes  $\Delta\Delta U(\phi)$  sur une échelle d'énergie (Kcal/mole) d'origine arbitraire.

Courbe v: hydroxyle 3 décalé ( $OH_3$  anti-parallèle à  $C_2-C_3$ )

Courbe w: hydroxyle 3 éclipsé ( $OH_3$  parallèle à  $C_2-C_3$ )

correspond à la position décalée de l'hydroxyle ( $\text{OH}_3$ ) et la courbe  $w$  à la position éclipsée.

(a) *Hydrogène décalé.* La courbe  $v$  de la Fig. 9 présente un maximum pour  $\phi = 0^\circ$  et un minimum pour  $\phi = 180^\circ$ . Pour cette dernière valeur de  $\phi$  les deux liaisons OH sont parallèles et l'hydrogène de l'hydroxyle 2 est au minimum de distance de l'oxygène  $\text{O}_3$ . Nous attribuons le minimum d'énergie à une liaison hydrogène entre ces deux atomes; l'amplitude de la courbe est  $\delta U = 6.56$  Kcal/mole.

(b) *Hydrogène éclipsé.* La courbe  $w$  de la Fig. 9 présente des minimums à  $\phi = 0^\circ$ ,  $\phi = 60^\circ$ ,  $\phi = 300^\circ$  ( $-60^\circ$ ) et des maximums à  $\phi = 30^\circ$ ,  $\phi = 330^\circ$  ( $-30^\circ$ ) (deux maximums relatifs) et à  $\phi = 180^\circ$ .

La différence d'énergie entre minimums et maximums relatifs est faible, 0.5 Kcal/mole, et entre minimum et maximum absolus, 9.13 Kcal/mole.

Les variations autour de  $\phi = 0^\circ$  étant faibles, et de l'ordre de l'incertitude, nous pouvons considérer que l'énergie varie très peu entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , de même que entre  $270^\circ$  et  $360^\circ$ .

Autour de la valeur  $\phi = 0$  il existe une liaison hydrogène entre l'hydrogène H de l'hydroxyle ( $\text{OH}_3$ ) et l'oxygène O de l'hydroxyle ( $\text{OH}_2$ ).

Entre  $\phi = 90^\circ$  et  $\phi = 270^\circ$ , il existe une interaction répulsive très forte correspondant au minimum de distance entre les hydrogènes des deux groupes hydroxyles.

En résumé les deux courbes  $v$  et  $w$  relatives aux deux positions particulières de l'hydroxyle 3 s'interprètent en attribuant les énergies minimales à des stabilisations par liaison hydrogène et l'un des maximums d'énergie à une répulsion entre atomes d'hydrogène.

Cependant il est possible d'envisager d'autres modèles pour interpréter ces courbes. 1—Nous pouvons étudier l'influence des doublets des deux oxygènes.

*Position décalée.* Les positions des minimums de distance entre deux doublets de deux hydroxyles sont obtenues pour  $\phi = 40^\circ$  et  $\phi = 320^\circ$  (soit  $0^\circ \pm 40^\circ$ ) (courbe  $v$  Fig. 9). Pour  $\phi = 180^\circ$ , l'hydrogène est au minimum de distance de l'oxygène ( $\text{O}_3$ ); dans cette position symétrique, il est à égale distance des deux doublets de l'hydroxyle en 3. L'interprétation suivante nous paraît vraisemblable au voisinage de  $\phi = 0$ ; il existe deux interactions répulsives entre doublets, maximales respectivement à  $\phi = -40^\circ$  et  $\phi = +40^\circ$ . Ces interactions s'ajoutent et leur somme est maximale à  $\phi = 0^\circ$ . Au voisinage de  $\phi = 180^\circ$ , il existe de même deux liaisons hydrogènes maximales à  $\phi = 160^\circ$  et  $\phi = 200^\circ$  et sont la somme est maximale à  $\phi = 180^\circ$ . En raison de la superposition de ces interactions répulsives et attractives, il n'est pas possible d'estimer leur valeur absolue mais seulement leur différence globale que vaut 6.56 Kcal/mole.

*Position éclipsée.* Il existe deux liaisons hydrogènes entre l'hydrogène 3 et les deux doublets de l'hydroxyle 2, qui sont maximales à  $\phi = 60^\circ$  et  $\phi = 300^\circ$  ( $-60^\circ$ ) (courbe  $w$ , Fig. 9). Ces deux interactions s'ajoutent et leur somme présente aussi un maximum de stabilisation dans la position symétrique  $\phi = 0$ . Pour  $\phi = 180$ , les deux hydrogènes se repoussent fortement; l'énergie de 9.13 Kcal/mole est la différence entre une interaction déstabilisante forte entre les deux hydrogènes et une liaison hydrogène entre l'hydrogène d'une fonction et les deux doublets de l'autre.

Les interactions des doublets sont à la limite des erreurs et nous ne pouvons conclure si la liaison hydrogène se fait avec un hydrogène et un oxygène ou plus précisément entre un hydrogène et un doublet de l'oxygène.



2—Nous pouvons essayer d'interpréter les courbes par des interactions entre dipôles.

*Le modèle.* Nous adoptons le modèle de dipôles le plus simple. Un dipôle est porté par chaque oxygène et est dirigé suivant la liaison OH. La valeur de ce dipôle utilisée pour la liaison OH des alcools est déduite des mesures effectuées sur l'eau:<sup>13</sup>

$$\mu_{\text{OH}} = 1.51 \text{ D.}$$

L'énergie d'interaction est donnée par

$$V = \frac{1}{|\vec{R}|^3} \left[ \vec{\mu}_2 \cdot \vec{\mu}_3 - \frac{3(\vec{\mu}_2 \vec{R}) \cdot (\vec{\mu}_3 \vec{R})}{|\vec{R}|^2} \right] \quad (\text{IV}) \quad (14)$$

Dans la géométrie des diols la distance entre les oxygènes—donc entre les dipôles  $R = O_2O_3$  est fixe, et l'orientation relative des deux dipôles dépend uniquement des paramètres  $\phi_2$  et  $\phi_3$ .

*Calcul de l'interaction.* Nous avons calculé les valeurs des interactions  $V$  à l'aide de la formule (IV) pour des valeurs particulières de  $\phi_2$  et  $\phi_3$  correspondant aux extrémums des courbes  $t$  et  $u$ . Ces valeurs sont données dans le Tableau III.

TABLEAU III

Position des hydrogènes en fonction de $\phi$	$\phi_2 = 0^\circ,$ $\phi_3 = 0^\circ$	$\phi_2 = 180^\circ,$ $\phi_3 = 0^\circ$	$\phi_2 = 0^\circ,$ $\phi_3 = 180^\circ$	$\phi_2 = 180^\circ,$ $\phi_3 = 180^\circ$
Energie d'interaction $V$ en Kcal/mole	+ 3.60	- 2.30	- 2.30	+ 2.70

Lorsque  $\phi_3$  est égal à 0 la position de l'hydroxyle 3 est "décalée". L'amplitude de la variation d'énergie calculée par PICOL (courbe  $v$  est  $\delta U = 6.56$  Kcal entre les positions  $\phi_2 = 0$  et  $\phi_2 = 180^\circ$ . La valeur trouvée par interaction dipolaire est  $\delta V = 5.90$  Kcal. Lorsque  $\phi_3$  est égal à  $180^\circ$  la position de l'hydroxyle 3 est éclipée. L'amplitude  $\delta U$  calculée par PICOL est  $\delta U = -9.13$  Kcal entre les positions  $\phi_2 = 0$  et  $\phi_2 = 180^\circ$  (courbe  $w$ ). La valeur trouvée par interaction dipolaire est  $\delta V = -5$  Kcal.

Dans le premier cas l'ordre des interactions calculées par les deux méthodes est le même et nous estimons que les interactions dipolaires peuvent rendre compte de la stabilisation.

Dans le deuxième cas l'interaction dipolaire n'est pas suffisante pour interpréter l'amplitude de la variation. Or dans la position  $\phi_2 = 180^\circ$  les deux hydrogènes sont à une distance de  $1.16 \text{ \AA}$  et il existe certainement une répulsion entre ces deux atomes. L'interaction entre atomes non liés  $\Delta U_3$  doit alors s'écrire

$$\Delta U_3^{\text{calc.}} = \Delta V^{\text{dip}} + \Delta U_3(\text{H-H})$$

Pour que cette formule soit quantitativement vérifiée il faut attribuer une valeur de 4 à 4.5 Kcal à l'énergie de répulsion entre hydrogènes ce qui est une valeur raisonnable par extrapolation de la courbe  $t$  de la Fig. 5.

*Forme des courbes.* La valeur de l'interaction dipolaire dans le modèle choisi dépend uniquement des angles dièdres  $\phi_2$  et  $\phi_3$ . Dans le cas particulier ou  $\phi_3 = 0$  ou  $\phi = 180^\circ$  l'expression  $V$  prend une forme simplifiée telle que  $V = V_0(A + B \cos \phi_2)$  ( $V$ ) ou  $V_0$ ,  $A$  et  $B$  sont des constantes.

Les courbes d'énergie calculées à partir de la méthode PICOL, ne sont pas de fonctions sinusoïdales qui peuvent être identifiées à la relation (V). Cela suggère une nouvelle fois que l'interaction entre les deux hydroxyles peut être la somme d'interactions dipolaires et d'interactions de Van der Waals.

3—Nous pouvons envisager enfin des modèles plus complexes. Dans l'hypothèse d'une interaction entre deux dipôles on peut estimer que:

—les énergies d'interactions entre groupes non liés ne se limitent pas à des interactions dipolaires.

—les dipôles ne sont pas sur l'oxygène mais doivent être placés entre l'oxygène et l'hydrogène.\*

—le dipôle résultant associé au groupe hydroxyle n'est pas aligné avec la liaison.†

Il est aussi possible d'envisager des modèles à plusieurs dipôles ou des modèles faisant intervenir des charges en interactions mais nous ne discuterons pas davantage ces modèles. Une étude plus complète de la décomposition de l'énergie en termes d'interaction dipolaire sera faite ultérieurement sur des molécules plus simples en établissant une carte complète de l'énergie en fonction de deux paramètres  $\phi_2$  et  $\phi_3$ .

#### CONCLUSION

Cette étude a montré que les résultats des calculs de la méthode PICOL s'interprètent en termes d'interactions empiriques et vérifient les lois d'additivité des énergies d'interaction. Pour cela nous avons comparé l'énergie d'un ensemble de molécules hydroxylées calculée par la méthode PICOL.

(a) Nous avons trouvé que les valeurs "expérimentales" des énergies de liaison<sup>10</sup> sont compatibles avec une règle d'additivité permettant de recalculer l'énergie totale des molécules. Nous avons déterminé des paramètres correspondant à une énergie d'ionisation des liaisons qui permettent aussi de retrouver les valeurs calculées avec une précision de l'ordre de 1% qui est comparable à la précision expérimentale.

(b) La comparaison des molécules homologues a permis la mise en évidence de la barrière de rotation du groupe hydroxyle de même que la mise en évidence des interactions entre atomes ou groupes non liés. Dans les exemples choisis, nous avons observé des interactions entre un groupe hydroxyle et des groupes méthyle, carbonyle et hydroxyle. L'étude de la variation des interactions en fonction de paramètres géométriques tels que les distances interatomiques conduit à identifier des interactions répulsives entre hydrogène d'un groupe hydroxyle et d'un groupe méthyle, de même que des interactions attractives entre carbonyle et hydroxyle ou entre deux hydroxyles. Ces derniers s'interprètent par des interactions de Van der Waals et par des interactions dipolaires. Ces énergies de stabilisation correspondent à des liaisons hydrogènes.

Cette étude montre que l'un des intérêts de la méthode PICOL est de pouvoir déterminer les paramètres d'interaction comme ils sont définis dans les méthodes empiriques. De plus la vérification des règles d'additivité suggère que les calculs

\* Ce changement de localisation des dipôles entraîne une modification de la valeur de l'interaction surtout lorsque les hydrogènes sont proches et rend variable la distance entre les dipôles. La dépendance en  $1/R^3(\phi_2, \phi_3)$  de l'interaction modifie l'allure de la courbe représentative qui n'est plus une sinusoïde.

† Pour des raisons de symétrie il reste dans le plan COH de l'hydroxyle; la variation angulaire reste la même mais les valeurs des interactions sont différentes de celles calculées précédemment.

quantiques effectués sur les petites molécules (par PICOL, Ab initio etc. . .) conviennent pour étudier et paramétriser les grosses molécules.

*Remerciements*—Nous tenons à remercier Monsieur le Prof. B. Pullman pour la communication personnelle de certains résultats ainsi que Monsieur G. Berthier pour la lecture de ce texte et les intéressantes suggestions qu'il nous a faites. Nous remercions aussi MM. J. Douady et R. Subra pour les nombreuses et utiles discussions théoriques et pratiques relatives à la méthode PICOL.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> F. M. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry*, p. 523. M. S. Newman, Wiley, New York (1965); J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961); **84**, 3355 (1962); **86**, 4854 (1964); K. B. Wiberg, *Ibid.* **87**, 1070 (1965); R. Bucourt et D. Hainaut, *Bull. Soc. Chim.* 4562 (1967); N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller et I. J. Tyminski, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5773 (1968); R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968); N. C. Cohen, *Tetrahedron* **27**, 789 (1971); A. Goursot-Leray et H. Bodot, *Ibid.* **27**, 2133 (1971)
- <sup>2</sup> E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* **46**, 497 et 675 (1949); R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)
- <sup>3</sup> G. Berthier, P. Millié et A. Veillard, *J. Chim. Phys.* **62**, 8 (1965)
- <sup>4</sup> J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, s. 129 (1965); J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.* **43**, s. 136 (1965); **44**, 3289 (1966); J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *Ibid.* **47**, 2026 (1967); J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4201 (1968)
- <sup>5</sup> S. Diner, J. P. Malrieu et P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta.* **13**, 1 (1969); J. P. Malrieu, P. Claverie et S. Diner, *Ibid.* **13**, 18 (1969); S. Diner, J. P. Malrieu, F. Jordan et M. Gilbert, *Ibid.* **15**, 100 (1969); F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu et U. Pincelli, *Ibid.* **15**, 211 (1969)
- <sup>6</sup> B. Pullman, *Int. J. Quant. Chem.* III s, 83 (1969)
- <sup>7</sup> J. Douady, Y. Ellinger, A. Rassat et R. Subra
- <sup>8</sup> C. Coulombeau et A. Rassat, *Tetrahedron* **28**, 751 (1972)
- <sup>9</sup> C. Coulombeau et A. Rassat, *Tetrahedron* **28**, 2299 (1972)
- <sup>10</sup> T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, Londres (1958)
- <sup>11</sup> B. Pullman, (communication personnelle)
- <sup>12</sup> Y. Brunel et A. Rassat, (à paraître)
- <sup>13</sup> J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, p 92, Butterworths, Londres (1955)
- <sup>14</sup> W. Kanzmann, *Quantum Chemistry*, p 504, Academic Press, New York (1955)