

## Un nouveau champ de force anisotrope pour la liaison hydrogène. II. Application aux alcools et éther-oxydes

Michel Masella\*, Jean-Michel Lefour, Jean Pierre Flament

DCMR, URA CNRS 1307, École Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France

(Reçu le 24 octobre 1995; accepté le 27 mars 1996)

**Résumé** — Dans un précédent article, nous avons proposé un nouveau champ de force pour traiter les liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Aux trois termes classiques (échange, polarisation et électrostatique), un nouveau terme a été introduit pour prendre en compte les phénomènes de transfert de charge. La paramétrisation de ce nouveau terme a été réalisée à partir de calculs *ab initio* de haut niveau. Ce modèle a été adapté aux liaisons hydrogène entre alcools, et entre molécules d'eau et d'éther-oxydes. Comme dans le cas de l'eau, la paramétrisation du nouveau terme a été réalisée sur des calculs *ab initio* au niveau MP2/6-311+G(2df,2p)//MP2/6-311+G(d,p), incluant les corrections de point zéro et thermiques. Ce nouveau modèle a été appliqué à l'étude des complexes du méthanol.

modélisation / liaison hydrogène / complexe d'alcool

**Summary** — A new anisotropic force field to model hydrogen bonding. II. Application to alcohols and etheroxides. In a previous article, we proposed a new force field to model hydrogen bonding between water molecules. To the three classical terms (polarization, exchange and electrostatic force), we added a new term to take into account intermolecular charge transfer. Parametrization of this term was based on high level *ab initio* calculations. We have adapted this model to hydrogen bonds between alcohols and between ether-oxide and water molecules. As for water, parametrization was based on *ab initio* calculations: MP2/6-311++G(d,p)//MP2/6-311+G(2df,2p), including zero point energy and thermic corrections. This new approach was applied to the study of methanol clusters.

modelization / hydrogen bond / alcohol cluster

### Introduction

Dans un article précédent [1], nous avons développé un nouveau champ de force pour étudier la liaison hydrogène entre molécules d'eau. Aux termes d'interactions classiques d'échange, de polarisation et électrostatique, nous avons ajouté un terme dit de transfert de charge. L'objectif est de tenir compte des phénomènes de transfert de charge qui apparaissent lors de l'établissement d'une liaison hydrogène, et qui, d'après les calculs réalisés avec la décomposition de Morokuma [2], sont à priori du même ordre de grandeur que la somme des trois précédents.

D'autres systèmes chimiques, tels que les dimères d'alcools et les systèmes eau-éther-oxydes présentent également des liaisons hydrogène aux propriétés proches de celles du dimère de l'eau : longueur O—H de la liaison de l'ordre de 1,90 Å, énergie d'interaction d'environ -4 kcal.mol<sup>-1</sup> [3].

L'objectif de cet article est d'étudier par des calculs *ab initio* au niveau MP2/6-311+G(d,p)//MP2/6-311+G(2df,2p), les analogies des systèmes dimère de l'eau, méthanol-eau et méthoxyméthane-eau, et ensuite d'étendre l'approche développée pour le dimère de l'eau à ces systèmes, en rediscutant le poids et la forme des

différents termes d'interaction utilisés dans le cas de l'eau, et de tester ce champ de force sur quelques complexes composés d'alcools primaire, secondaire et tertiaire, d'eau et d'éther-oxyde.

Allinger et coll ont récemment proposé un champ de force pour traiter la liaison hydrogène prenant en compte le transfert de charge [4]. Ce champ de force présente également un terme qui ne dépend plus de la distance de la liaison hydrogène mais aussi d'une variable angulaire. Toutefois ce champ de force a été paramétré sur des calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock sans interaction de configuration, calculs qui n'incluaient ni correction de ZPE et corrections thermiques. Cette paramétrisation n'avait pour but que de retrouver que quelques états particuliers du dimère de l'eau et pas l'ensemble de la courbe d'interconversion de ce dimère (cf fig 2). Nous proposons donc ici une autre approche pour traiter ce type de problème.

### Le modèle du dimère de l'eau

Les termes d'échange, de polarisation et électrostatique ont été pris sous la forme classique :

\* Correspondance et tirés à part

$$E_{ex} = \sum \frac{(\sqrt{a_i a_j})^n}{r^n}$$

$$E_{pol} = \sum -\xi \frac{(\sqrt{a_i a_j})^6}{r^6}$$

$$E_{elec} = \sum \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Les charges des hydrogènes ( $qH$ ) sont localisées sur ceux-ci, la charge de l'oxygène ( $qO$ ) est elle localisée sur l'axe  $C_{2v}$  de la molécule (à une distance  $r_{qO}$  de l'atome d'oxygène). Leur valeur ainsi que la position de  $qO$  ont été déterminées afin de retrouver le moment dipolaire expérimental de l'eau, soit 1,80 D.

Les paramètres des termes d'échange et de polarisation ont été définis afin que le terme  $E_{iso} = E_{ex} + E_{pol} + E_{elec}$  présente un minimum au voisinage de la géométrie d'équilibre du dimère de l'eau. Les paramètres de cette fonction  $E_{iso}$  sont rappelés dans le tableau I.

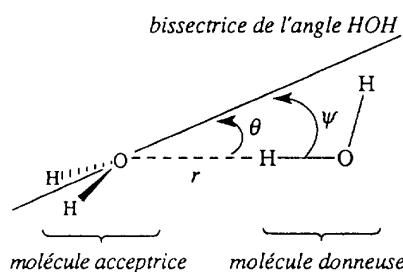
**Tableau I.** Paramètres des termes classiques.

$qO$	-0,60 e
$qH$	+0,30 e
$r_{qO}$	0,036 Å
$a_O$	2,867 Å
$a_H$	1,10 Å
$\xi$	0,01
$n$	8*

A ces trois termes, nous avons ajouté un terme dit de transfert de charge  $E_{tc}$  qui présente l'originalité de ne pas être seulement une fonction de la distance entre l'atome d'oxygène et d'hydrogène impliqués dans une liaison hydrogène, mais de dépendre également de deux angles  $\theta$  et  $\psi$  définis sur la figure 1, sous la forme :

$$E_{tc} = \sum f(r)g(\theta)p(\psi)$$

La somme porte sur l'ensemble des paires d'atomes oxygène-hydrogène pouvant être engagés dans une liaison hydrogène.



**Fig. 1.** Molécule donneuse : celle qui 'donne' le proton ; molécule acceptrice : celle qui 'accepte' le proton.

\* Une erreur s'est introduite dans notre précédent article [1] sur l'exposant du terme d'échange ( $\sqrt{a_i a_j}$ ) : il fallait lire 8 et non pas 12, de même pour le tableau III, il fallait lire 'les paramètres  $A$  sont donnés en Å.kcal<sup>8</sup>.mol<sup>-8</sup>'.

Les fonctions  $f$ ,  $g$  et  $p$  sont de la forme :

$$f(r) = -D_0 \exp \left( -\frac{r - r_0}{\gamma} \right)$$

$$g(\theta) = 1 - \alpha_1 \sin(2\Delta\theta) - \alpha_2 \sin(3\Delta\theta)$$

$$p(\psi) = 1 - \delta \sin(4\Delta\psi)$$

Les paramètres de ces trois fonctions ont été déterminés afin de retrouver l'ensemble des résultats des calculs *ab-initio* réalisés par Smith et coll [5]. L'objectif n'est pas seulement de bien décrire les états d'équilibre du dimère de l'eau, mais également les états de transition relatifs aux interconversions des deux molécules d'eau. Les valeurs ainsi déterminées sont rappelées dans le tableau II :  $r_0$  correspond à la distance d'équilibre d'une liaison hydrogène,  $\Delta\theta$  et  $\Delta\psi$  correspondent aux différences entre les deux angles  $\theta$  et  $\psi$  avec leurs valeurs  $\theta_0$  et  $\psi_0$  à l'équilibre.

**Tableau II.**

$D_0$	1,22 kcal.mol <sup>-1</sup>
$r_0$	1,94 Å
$\gamma$	0,095 Å <sup>2</sup>
$\theta_0$ et $\psi_0$	136°
$\alpha_1$	0,1802
$\alpha_2$	0,1470
$\delta$	0,2368

Avant d'étendre cette approche à l'étude de liaisons hydrogène impliquant des alcools ou des étheroxydes, nous avons étudié les complexes méthanol-eau, méthoxyméthane-eau par des calculs *ab-initio* au niveau MP2, afin de comparer les liaisons hydrogène de ces différents complexes par rapport à celle du dimère de l'eau.

#### Comparaison *ab initio* des systèmes $(H_2O)_2$ , $(CH_3OH, H_2O)$ , $(CH_3OH)_2$ et $(CH_3-O-CH_3, H_2O)$

Afin de comparer ces systèmes, nous avons réalisé des calculs *ab-initio* sur le dimère du méthanol et les complexes méthanol-eau et méthoxyméthane-eau. Pour le dimère de l'eau, nous avons repris les résultats de Smith et coll [5].

#### Méthode

Les différentes structures ont été optimisées au niveau MP2/6-311++G(d,p), à l'aide du programme Gaussian-92 [6]. Il est aujourd'hui admis que l'étude de systèmes présentant des liaisons hydrogène nécessite l'emploi de bases étendues et flexibles telle que celle utilisée ici, comme ont pu le montrer Frisch et coll [7]. La nature des points ainsi obtenus (minimum ou état de transition) a été déterminée en calculant les fréquences de vibrations des structures optimisées au niveau MP2/6-311++G(d,p) pour les complexes méthanol-eau, et au niveau HF/6-311++G(d,p) pour les systèmes dimère du méthanol et méthoxyméthane-eau. Enfin, les énergies de toutes les structures ont été recalculées au niveau MP2/6-311+G(2df,2p).

**Tableau III.** (a) Nos calculs, (b) Smith et coll MP2/6-311+G(2df,2p)//MP2/6-311+G(d,p) [5], (c) énergie en hartree, (d) nombre de fréquences imaginaires, (e) énergie de complexation en kcal.mol<sup>-1</sup> évaluée à partir des énergies MP2/6-311+G(2df,2p)//MP2/6-311+G(d,p).

Complexe	Type	6-311++G(d,p) HF (c)	6-311++G(d,p) MP2 (c)	6-311+G(2df,2p) MP2 (c)	N (d)	D <sub>e</sub> (e)
H <sub>2</sub> O (a)		-76,05258	-76,274920	-76,314734		
CH <sub>3</sub> OH (a)		-115,07947	-115,44521	-115,507952		
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (a)		-154,11104	-154,62382	-154,709822		
CH <sub>3</sub> OH-H <sub>2</sub> O (a)	CH <sub>3</sub> OH donneur	-191,13918	-191,72991	-191,831452	0	-5,50
	CH <sub>3</sub> OH accepteur	-191,13951	-191,73077	-191,832372	0	-6,08
	C <sub>2v</sub> cyclique	-191,13750	-191,72769	-191,828768	1	-4,08
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (a)	C <sub>2v</sub> linéaire	-230,17065	-230,90972	-231,034682	0	-6,35
	C <sub>2v</sub> cyclique	-230,16875	-230,90652	-231,030848	1	-4,88
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (b)	C <sub>2v</sub> linéaire	-152,07049	-152,597170	-152,638120	0	-5,42
	C <sub>2v</sub> cyclique	-152,06830	-152,594620	-152,635020	1	-3,50
(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub> linéaire			-231,025788	0	-6,20

Les énergies de formation des différents complexes ont été évaluées suivant la formule :

$$D_e = E(\text{complexe } A - B) - E(A) - E(B)$$

avec *A* et *B* étant l'eau, le méthanol ou le méthoxyméthane suivant les complexes, et *E* correspondant à l'énergie MP2.

Pour évaluer ces énergies de formation, il faut en principe corriger les énergies *E* précédentes de la *BSSE* [8]. Toutefois, les méthodes actuelles pour l'évaluer ne sont pas encore satisfaisantes; de plus, on minimise cette correction en employant une base étendue telle que celle employée ici, enfin, avec de telles bases, l'ordre de grandeur de la *BSSE* est de 1 kcal.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond à l'incertitude des résultats expérimentaux pour ces mêmes systèmes [5]. En conséquence, les corrections de *BSSE* n'ont pas été évaluées dans le cadre de cette étude.

#### Les complexes étudiés

Les deux complexes eau-méthanol qui diffèrent selon que le méthanol joue un rôle accepteur ou donneur dans la liaison hydrogène ont été considérés, ainsi que la structure équivalente à la structure C<sub>2v</sub> cyclique du dimère de l'eau. Pour le complexe eau-méthoxyméthane ont été étudiées les structures équivalentes aux structures C<sub>2v</sub> cycliques et linéaire du dimère de l'eau (cf fig 2). Le dimère du méthanol a été considéré sous sa forme d'équilibre équivalente à la structure linéaire du dimère de l'eau. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau III ainsi que sur la figure 2. Dans ce tableau et sur cette figure, on trouvera également les résultats de Smith et coll sur le dimère de l'eau.

#### Résultats

Les résultats montrent une très grande similitude que ce soit pour les énergies de formation ou pour les géométries des différents complexes.

Toutes les énergies de formation des structures, correspondant à des minima des surfaces d'énergie, sont comprises entre -5,50 (complexe eau-méthanol donneur) et -6,35 kcal.mol<sup>-1</sup> (complexe eau-méthoxyméthane). Pour le complexe eau-méthanol,

le méthanol semble meilleur accepteur que donneur (-6,08 contre -5,50 kcal.mol<sup>-1</sup>). Pour le complexe eau-méthoxyméthane et le dimère de l'eau, les structures les plus stables correspondent à des géométries du type C<sub>2v</sub> linéaire; les géométries du type C<sub>2v</sub> cycliques sont moins stables comparativement aux précédentes d'environ 2 kcal.mol<sup>-1</sup> pour les deux systèmes et elles correspondent à un point selle d'ordre 1 pour chacune des surfaces d'énergie.

Pour les structures d'équilibre, les longueurs des liaisons hydrogène sont comprises entre 1,86 Å (méthoxyméthane-eau) et 1,95 Å (complexe méthanol donneur-eau). Les angles  $\theta$  entre l'axe de la liaison hydrogène et la bissectrice R<sub>1</sub>-O-R<sub>2</sub> de la molécules acceptrices sont compris entre 41° (dimère du méthanol) et 46,5° (complexe méthoxyméthane-eau, cf fig 2).

Les structures du type C<sub>2v</sub> cycliques du dimère de l'eau, du complexe, méthanol-eau, et méthoxyméthane-eau sont également très semblables : distances O-H comprises entre 2,43 Å et 2,45 Å et angles R<sub>1</sub>-O-R<sub>2</sub> compris entre 100° et 101,7° respectivement (cf fig 2).

Cette similitude des structures C<sub>2v</sub> cycliques du dimère de l'eau et des complexes méthanol-eau et méthoxyméthane-eau se traduit par des courbes d'interconversion (cf fig 3) également très proches pour ces trois complexes (par souci de lisibilité, la courbe correspondant au complexe eau-méthanol n'a pas été représentée, elle est située entre celle du dimère de l'eau et celle du complexe eau-méthoxyméthane).

L'ensemble de ces résultats montrent que les liaisons hydrogène du type O-H-O(sp<sup>3</sup>) sont peu affectées par la nature des substituants (hydrogène ou méthyl) des oxygènes.

#### Enthalpies de formation-correction des fréquences Hartree-Fock

L'enthalpie de formation d'un complexe du type *A* + *B* → *A* - *B* est donnée par la relation :

$$\Delta_f H_{298\text{ K}}^0 = D_e + \Delta ZPE + \Delta(\Delta E_v)^{298\text{ K}} - 4RT$$

Le terme -4RT regroupe les contributions translationnelles, rotationnelles et le terme  $\Delta(PV)$  à la température *T*, soit ici 298 K.  $\Delta ZPE$  et  $\Delta(\Delta E_v)^{298\text{ K}}$

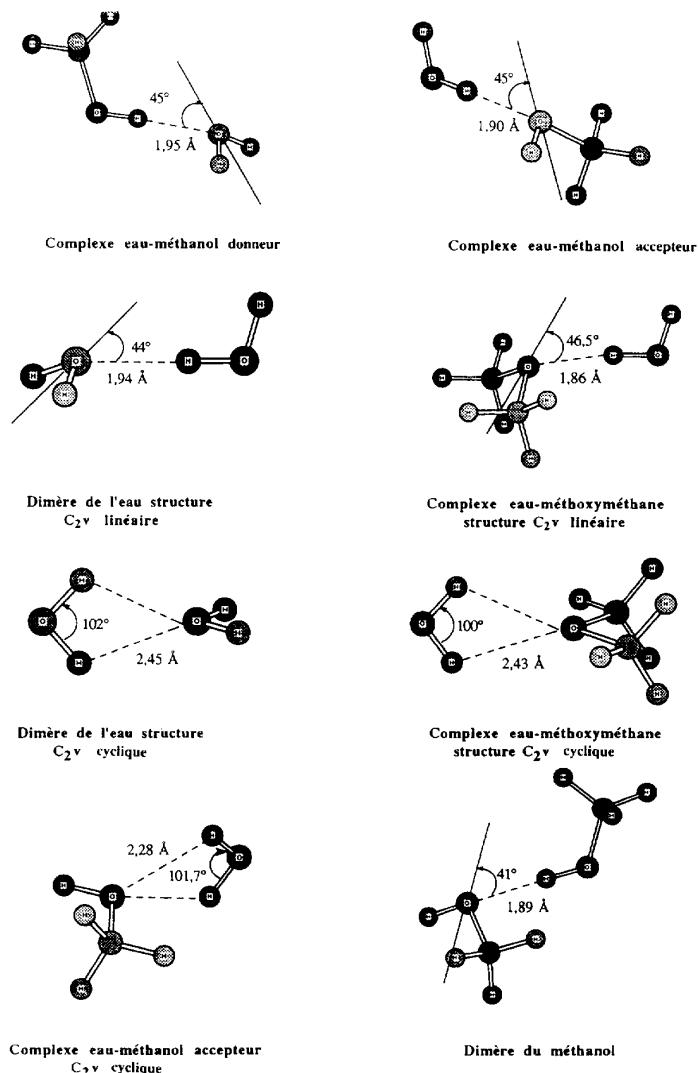


Fig 2. En trait plein bissectrice de l'angle  $R_1-O-R_2$  de la molécule acceptrice.

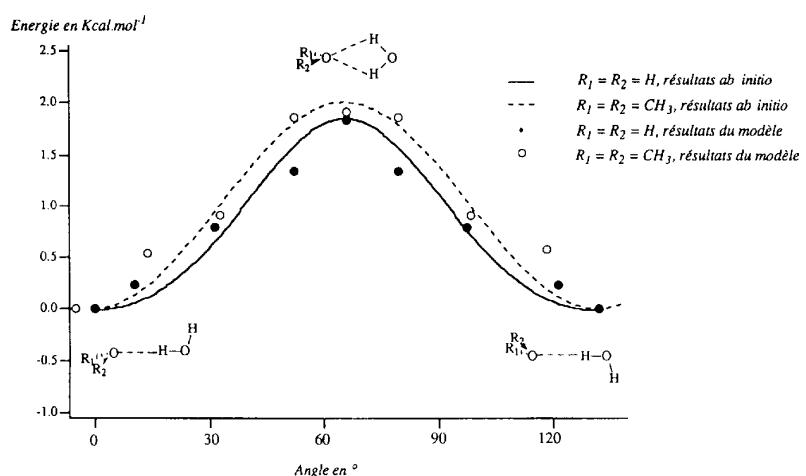


Fig 3. Courbe d'interconversion évaluée *ab initio* au niveau MP2/6-311++G(*d,p*).

correspondent respectivement à la différence entre l'énergie vibrationnelle à 0 K (dite énergie de point zéro  $-ZPE$ ) et à la différence de la variation de cette même énergie entre 0 et 298 K pour chaque entité.

La  $\Delta ZPE$  peut être décomposée en un terme regroupant les contributions des six modes intermoléculaires et un terme regroupant la variations des contributions des modes intramoléculaires entre le complexe  $A - B$  et les réactifs  $A$  et  $B$  :

$$\Delta ZPE = ZPE_{inter} + (\Delta ZPE)_{intra}$$

$$ZPE_{inter} = \sum_{i=1}^6 hv_i$$

$$(\Delta ZPE)_{intra} = \sum_C hv_k - \left( \sum_A hv_i + \sum_B hv_j \right)$$

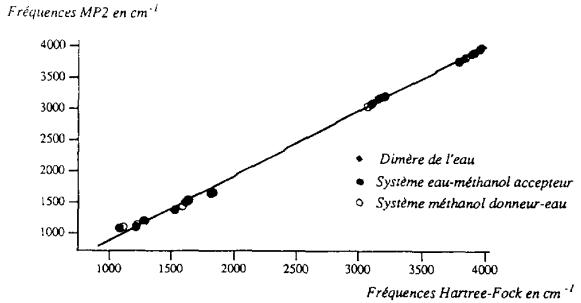
On peut procéder de même avec le terme  $\Delta(\Delta E_v)_{298\text{ K}}$ . La qualité de l'évaluation de  $\Delta ZPE$  et de  $\Delta(\Delta E_v)_{298\text{ K}}$  est donc directement liée à la qualité de l'évaluation des fréquences des modes intra et intermoléculaires. De plus, les modes intermoléculaires sont prépondérants dans l'évaluation de ces deux termes (cf tableau IV) pour les systèmes de cette étude.

**Tableau IV.** Energies en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

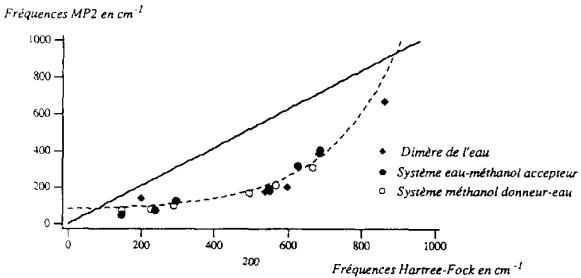
Complexe	MP2		HF	
	$\Delta ZPE_{intra}$	$ZPE_{inter}$	$\Delta ZPE_{totale}$	$ZPE_{totale}$
dimère de l'eau	-0,09	2,33	2,24	4,27
méthanol donneur-eau	0,48	1,30	1,78	3,35
eau-méthanol accepteur	0,41	1,60	2,01	3,46

Habituellement, les fréquences MP2 sont corrigées pour ce type de système par un coefficient 0,95 pour tenir compte de leur surestimation à ce niveau de théorie [9]. De même, on multiplie les fréquences Hartree-Fock par un coefficient 0,90 [10], il y a donc à priori un facteur 0,95 entre les fréquences Hartree-Fock et MP2. Lorsque l'on considère les fréquences MP2 en fonction des fréquences Hartree-Fock pour les structures dimère de l'eau, méthanol donneur-eau et eau-méthanol accepteur, optimisées au niveau MP2/6-311+G(*d,p*), on constate que cette correction n'est valable que pour les modes intramoléculaires (cf fig 4). Par contre, comme le montre la figure 5, les fréquences Hartree-Fock des modes intermoléculaires sont encore surestimées par cette correction, ce qui se traduit par des corrections  $\Delta ZPE$  au niveau Hartree-Fock surévaluées d'un facteur 2 (cf tableau IV) par rapport à celles obtenues au niveau MP2.

Ainsi, si l'on considère les  $\Delta ZPE$  évaluées au niveau Hartree-Fock, on obtient des enthalpies de formation de 1 à 2  $\text{kcal.mol}^{-1}$  supérieures aux enthalpies expérimentales. Par exemple pour l'eau on trouve alors  $-2,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$  contre  $-3,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  expérimentalement [11]. Les  $\Delta ZPE$  évaluées au niveau MP2 donnent de meilleur résultat; pour l'eau on retrouve l'enthalpie expérimentale :  $-3,68 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .



**Fig 4.** Modes intramoléculaires.



**Fig 5.** Modes intermoléculaires. En trait plein la relation linéaire définie pour les degrés de liberté intramoléculaires, cf figure 6.

Sur la figure 5, on constate que quelque soit le système considéré (dimère de l'eau, méthanol donneur-eau, eau-méthanol accepteur) les fréquences Hartree-Fock se comportent de manière identique vis-à-vis des fréquences MP2.

D'après cette même figure 5, en prenant par exemple la relation  $v_{MP2} = 70 + \exp((v_{HF} + 405)/197)$  (1), on rend bien compte de la dépendance des fréquences Hartree-Fock par rapport à celles MP2.

Le tableau V regroupe les enthalpies de formation des différents complexes étudiés calculées en utilisant les fréquences Hartree-Fock corrigées par (1) ou obtenues au niveau MP2.

**Tableau V.** Energies en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

Complexe	$\Delta ZPE_{HF}$	$ZPE_{MP2}$	$\Delta_f H_{HF}^0$	$\Delta_f H_{MP2}^0$
dimère de l'eau	1,78	2,24	-3,43	-3,68
méthanol donneur-eau	2,30	1,78	-3,81	-3,83
eau-méthanol accepteur	2,20	2,01	-4,41	-4,33
dimère du méthanol	1,25	-	-4,50	-
eau-méthoxy-méthane	1,98	-	-4,39	-

Les  $\Delta_f H^0$  sont donnés à 298 K, pour évaluer les corrections, les fréquences MP2 ont été corrigées par un facteur 0,95, celles Hartree-Fock par la relation (1) puis corrigées par le facteur 0,95.

La correction précédente sur les fréquences Hartree-Fock permet bien de retrouver les enthalpies de formation estimées à partir des fréquences MP2 pour le

Tableau VI. Charges partielles.

HO	O	C $\alpha$	H C $\alpha$	C $\beta$	HC $\beta$	C $\gamma$	HC $\gamma$
eau	+0,30 e	-0,60 e	-	-	-	-	-
méthanol	+0,30 e	-0,50 e	+0,11 e	+0,03 e	-	-	-
éthanol	+0,30 e	-0,53 e	+0,11 e	+0,03 e	-0,03 e	+0,03 e	-
propan-1-ol	+0,30 e	-0,51 e	+0,11 e	+0,03 e	-0,04 e	+0,03 e	-0,04 e
propan-2-ol	+0,30 e	-0,49 e	+0,08 e	+0,03 e	-0,05 e	+0,03 e	-0,05 e
butan-2-ol	+0,30 e	-0,46 e	+0,07 e	+0,03 e	-0,06 e	+0,03 e	-0,04 e
tert-butanol	+0,30 e	-0,46 e	+0,09 e	+0,03 e	-0,06 e	+0,03 e	-0,06 e
méthoxyméthane	-	-0,32 e	+0,09 e	+0,02 e	-	-	-

Pour les notations, cf : figure 6.

dimère de l'eau et les complexes eau-méthanol, l'écart étant inférieur à 0,2 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent que l'enthalpie de formation dépend de la nature de l'oxygène accepteur de la liaison hydrogène. S'il n'est pas substitué (c'est le cas dans le dimère de l'eau et dans le complexe méthanol donneur-eau), celle-ci est d'environ -3,70 kcal.mol<sup>-1</sup>, dans le cas contraire, elle est d'environ -4,5 kcal.mol<sup>-1</sup> (dimère du méthanol, eau-méthanol accepteur, eau-méthoxyméthane). Cette différence est surtout due à la  $\Delta ZPE$  qui diminue dans la série eau-alcool-éther. On retrouve ici au niveau MP2 le résultat de Mò et coll [12] au niveau HF/6-311++G(2d,2p) sur les dimères et trimères de l'eau et du méthanol. Pour ces auteurs, la plus grande stabilité du trimère et du dimère du méthanol par rapport à l'eau est essentiellement due à la correction de ZPE.

Peu de résultats *ab-initio* ont été publiés sur ces complexes. Pour le dimère du méthanol, van Duijneveldt et coll [13] ont obtenu une enthalpie de formation standard  $\Delta_f H_{298}^0$  de -3,51 kcal.mol<sup>-1</sup>, avec une énergie de formation  $D_e$  de -5,3 kcal.mol<sup>-1</sup>. Toutefois, leur résultat sur le  $D_e$  de l'eau étant de -4,7 kcal.mol contre -5,4 kcal.mol<sup>-1</sup> pour Smith et coll, et les  $ZPE$  ayant été déterminées avec des fréquences Hartree-Fock (1,9 kcal.mol<sup>-1</sup>), on peut raisonnablement considérer que ces résultats ne sont pas en contradiction avec les nôtres.

L'enthalpie  $\Delta_f H^0$  de dimérisation expérimentale du méthanol est comprise entre -3,22 et -4,1 kcal.mol<sup>-1</sup> [3]. Ces résultats sont donnés à  $\pm 0,9$  kcal.mol<sup>-1</sup>, et pour des températures comprises entre 298 et 573 K. Nos calculs *ab initio* semblent donc en bon accord avec l'expérience, quoiqu'un peu plus élevés; toutefois, ils restent compris dans le domaine d'incertitude des valeurs expérimentales.

En résumé, l'ensemble de ces résultats *ab initio* montre que le modèle développé pour le dimère de l'eau peut être facilement transférable à l'étude de systèmes tels que les dimères d'alcrools ou éther-oxyde-eau.

#### Adaptation du modèle de l'eau au cas des alcrools et des éther-oxydes

##### Détermination des charges atomiques

Comme dans le cas de l'eau, les interactions électrostatiques entre atomes non liés ont été traitées sous la forme d'un potentiel de type charge-charge. Les différentes

charges partielles ont été déterminées afin de retrouver les valeurs expérimentales des moments dipolaires des alcrools et éther-oxydes. A la différence de l'eau, toutes les charges sont localisées sur les centres atomiques. Les charges ainsi obtenues sont présentées dans le tableau VI (pour les notations, cf fig 6). Le tableau VII compare les valeurs des moments dipolaires obtenus avec ces charges et leurs valeurs expérimentales. Pour toutes les molécules étudiées, l'accord entre ces deux séries de valeurs est inférieur à 1%.

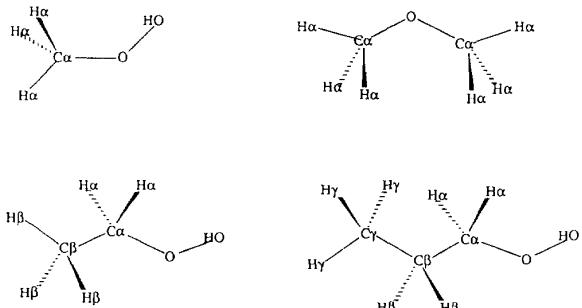


Fig 6. Définitions de notations du tableau VI pour le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol et le butan-2-ol, les mêmes notations sont employées pour le propan-2-ol, le *tert*-butanol et le méthoxyméthane.

Tableau VII. Moments dipolaires en Debye.

	$\mu_{modèle}$	$\mu_{exp}$
méthanol	1,70	1,69
éthanol	1,67	1,67
propan-1-ol	1,66	1,66
propan-2-ol	1,67	1,66
butan-2-ol	1,69	1,68
<i>tert</i> -butanol	1,66	1,65
méthoxyméthane	1,30	1,30

D'après les valeurs exposées sur le tableau VI, on constate que la charge sur l'oxygène décroît dans la série eau, méthanol, méthoxyméthane : -0,60 e, -0,50 e et -0,33 e respectivement, soit une différence de l'ordre de 30% entre l'eau et l'éther-oxyde. Cela correspond au phénomène classique de délocalisation de la charge de l'oxygène sur le reste de la chaîne carbonée, qui se traduit par de plus faibles valeurs de moments dipolaires pour les éther-oxydes et les alcrools par rapport à l'eau.

### Paramétrisation des termes d'échange et de polarisation

Pour les atomes directement impliqués dans une liaison hydrogène (oxygène et hydrogène lié à celui-ci), nous avons repris, pour les termes correspondant aux interactions d'échange et de polarisation, les potentiels de la forme  $1/r^8$  et  $1/r^6$  respectivement utilisés pour ces mêmes atomes dans le cas de l'eau. Pour toutes les autres paires d'atomes pouvant être définies, nous avons pris des potentiels en  $1/r^{12}$  et  $1/r^6$  tels que leur somme corresponde à un potentiel de Lennard-Jones classique :

$$\sum_{i,j} \varepsilon \left( \left( \frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^{1/2} - 2 \left( \frac{r_{ij}^*}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

avec  $r_{ij}^* = \sqrt{r_i^* \times r_j^*}$ ,  $r_i^*$  et  $r_j^*$  rayon de van der Waals des atomes considérés et  $\varepsilon$  un paramètre à la dimension d'une énergie.

Dans la suite de notre discussion, nous avons réintroduit le terme  $E_{iso}$  analogue à celui employé dans le cas de l'eau :

$$E_{iso} = E_{ex} + E_{pol} + E_{elec}$$

Comme pour l'eau, les paramètres des fonctions d'échange et de polarisation pour les alcools et les éther-oxydes ont été définis afin que les structures d'équilibre des complexes suivants : dimère du méthanol, méthoxyméthane-eau et méthane-eau (cf fig 7), correspondent à des minima de la fonction  $E_{iso}$ . Les différents paramètres ainsi obtenus sont exposés dans le tableau VIII.

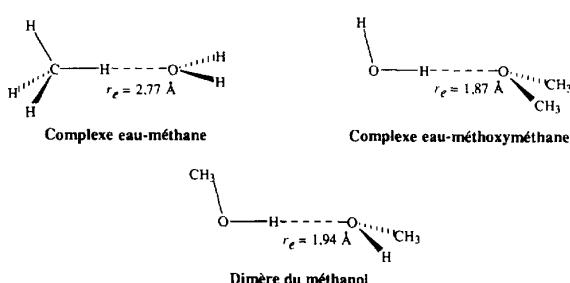


Fig 7. Pour la géométrie du complexe eau-méthane cf [14], pour ceux des deux autres complexes, cf figure 4.

Tableau VIII.

$r_0$ (eau)	2,87 Å
$r_0$ (alcool)	2,75 Å
$r_0$ (éther-oxyde)	2,65 Å
$r_C$	2,50 Å
$r_{HO}$	2,50 Å
$r_{HC}$	2,20 Å

Dans le cas des alcools et des éther-oxydes, nous avons négligé les interactions de polarisation entre paires d'atomes incluant des atomes de type C et HC. Ces interactions sont en général négligeables vis-à-vis des interactions électrostatiques dans le cas de molécules à fort moment dipolaire.

Enfin  $\varepsilon$  a été fixé à 0,05 kcal.mol<sup>-1</sup>, qui est l'ordre de grandeur habituel de ce paramètre pour les types d'atomes considérés ici [15].

### Terme de transfert de charge

Dans le cas de l'eau, le terme  $E_{tc}$  joue un rôle complémentaire du terme  $E_{iso}$ . Il est introduit afin de corriger les résultats obtenus avec celui-ci seul. Pour les alcools et les éther-oxydes, ce terme a été défini d'une manière analogue à celui de l'eau.

#### • Paramètre $D_0$

La figure 8 compare notre terme  $E_{iso}$  obtenu pour les différents dimères d'alcools, dans leur géométrie d'équilibre, à la valeur de celui obtenu dans le cas du dimère de l'eau, ainsi que les valeurs des enthalpies de dimérisation expérimentales des alcools à celle de l'eau.

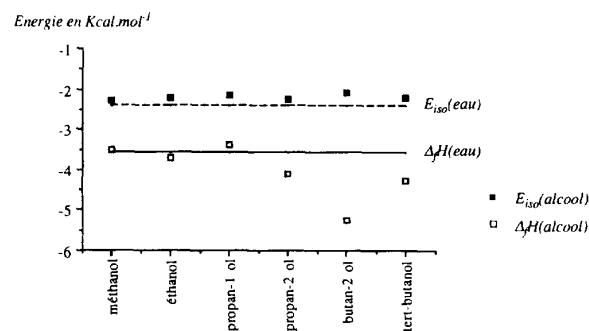


Fig 8.  $\Delta_f H$  (alcool),  $E_{iso}$  (alcool),  $\Delta_f H$  (eau) et  $E_{iso}$  (eau) : enthalpie de formation et valeur de la fonction  $E_{iso}$  pour un dimère d'alcool et le dimère de l'eau respectivement.

Le terme  $E_{iso}$  est moins important pour les dimères d'alcools que pour le dimère de l'eau : sa valeur varie entre -2,13 (tert-butanol) et -2,28 kcal.mol<sup>-1</sup> (méthanol), contre -2,38 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'eau. Cette remarque est également valable pour le complexe méthoxyméthane-eau :  $E_{iso}$  vaut alors -1,75 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ces résultats sont la conséquence d'une localisation de la charge sur un atome d'oxygène plus faible dans le cas d'un alcool et du méthoxyméthane que pour de l'eau.

Pour les alcools, les  $\Delta_f H^0$  expérimentaux sont comparables au  $\Delta_f H^0$  du dimère de l'eau voire même, en général, supérieurs pour les alcools qu'ils soient primaires, secondaires ou tertiaires. Le  $\Delta_f H^0$  du complexe méthoxyméthane-eau est évalué par nos calculs *ab initio* à -4,39 kcal.mol<sup>-1</sup>, valeur également supérieure à celle obtenue pour l'eau. En conséquence, dans notre modèle, il faudra réévaluer le paramètre  $D_0$  du terme de transfert de charge afin de retrouver les  $\Delta_f H^0$  précédents des dimères d'alcools et du complexe méthoxyméthane-eau.

On pouvait prévoir cette valeur plus importante du paramètre  $D_0$  en considérant les affinités protoniques de l'eau, du méthanol et du méthoxyméthane : -166,5, -181,9 et -192,1 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivement. Plus on substitue l'oxygène de l'eau, plus son affinité augmente, or celle-ci est en grande partie due aux phénomènes

de transfert de charge. Par ailleurs, on peut également considérer l'interprétation physique suivante : lorsque l'on substitue les hydrogènes de la molécule d'eau par des groupements alkyl R et R', les paires libres de l'oxygène sont déstabilisées, ce qui favorise le transfert de charge vers l'atome d'hydrogène engagé dans la liaison hydrogène.

Ce phénomène est aussi confirmé par les calculs *ab initio* au niveau HF/6-311++G(2d,2p) réalisés par Mô et coll [12] : la densité de charge localisée au niveau de la liaison hydrogène H-O passe de 0,0155 e dans le cas du dimère de l'eau à 0,0166 e pour le dimère du méthanol.

Pour tous les alcools, nous avons pris pour  $D_0$  la valeur qui permet de retrouver le  $\Delta_f H^0$  *ab initio* du dimère du méthanol ( $-4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), soit  $D_0 = -2,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , valeur qui est bien supérieure à celle obtenue pour l'eau ( $-1,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

Enfin pour le méthoxyméthane, n'ayant pas trouvé jusqu'à ce jour de valeur expérimentale, nous avons repris le  $\Delta_f H^0$  évalué par nos calculs *ab initio* soit  $-4,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , d'où une valeur de  $D_0$  de  $-2,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

• *Paramètres géométriques et des fonctions g et p*

Les paramètres purement géométriques tels que  $r_0$ ,  $\theta_0$ , et  $\psi_0$  vont correspondre à leur valeur dans les structures d'équilibres de la figure 2.

Les courbes d'interconversion (obtenues par des calculs *ab initio*), du dimère de l'eau et des complexes méthanol-eau et méthoxyméthane-eau, sont très proches, comme on peut le voir sur la figure 4. Cela est dû à la grande similitude des structures  $C_{2v}$  cycliques pour ces trois complexes. Sur cette même figure ont été reportés les résultats obtenus par notre modèle pour le dimère de l'eau et le complexe eau-méthanol accepteur eau-méthoxyméthane, en prenant pour les fonctions  $g$  et  $p$  les paramètres déterminés dans le cas du dimère de l'eau. Les structures correspondant aux points représentés ont été déterminées lors des calculs *ab initio*. On constate qu'en conservant les paramètres des fonctions  $g$  et  $p$  du dimère de l'eau pour le complexe méthoxyméthane-eau, on obtient des résultats très proches de ceux correspondant aux calculs *ab initio*. Il apparaît donc que les paramètres des fonctions  $g$  et  $p$  déterminés dans le cas de l'eau sont transférables en première approximation aux alcools et aux éthers-oxydes (cf tableau II).

*Remarque : complexes eau-méthanol*

Les complexes eau-méthanol peuvent se présenter sous deux formes, en fonction du rôle accepteur ou donneur joué par chacune des molécules (cf fig 2). Pour ces complexes, à notre connaissance, aucun résultat expérimental n'est disponible.

Le modèle a été appliqué à ces deux complexes, en prenant dans le cas du complexe eau-méthanol donneur, les paramètres développés pour le dimère de l'eau et pour le complexe eau-méthanol accepteur, les paramètres des alcools. Le tableau IX compare les résultats du modèle à ceux obtenus par la méthode PM3 et par des calculs *ab initio*. Le modèle donne pour les deux complexes des enthalpies de formation de l'ordre de  $4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , le complexe méthanol accepteur

étant le plus stable des deux, ce qui est en accord avec les calculs *ab initio*. Les deux structures obtenues avec notre modèle sont également pratiquement superposables à celles obtenues par les calculs *ab initio* au niveau MP2/6-311++G(d,p).

Tableau IX. Evaluation du  $\Delta H_{298}^0$  en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

	ab-initio (a)	PM3 (b)	Modèle (c)	(d)
méthanol accepteur	-4,33	-2,93	-4,71	-4,32
méthanol donneur	-3,83	-3,21	-3,43	-3,82

(a) nos calculs (cf tableau IV), (b) cf [16], (c) complexe eau-méthanol accepteur avec les paramètres des alcools et complexe eau-méthanol donneur avec les paramètres de l'eau, (d) paramètres adaptés.

La méthode PM3 donne des résultats différents : le complexe méthanol donneur est le plus stable, et les énergies d'interaction sont plus faibles (de l'ordre de  $-3,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) par rapport à celles de notre modèle et des calculs *ab initio*.

Toutefois, le modèle prévoit une énergie d'interaction surestimée de  $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le complexe eau-méthanol accepteur et sous-évaluée de  $0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le complexe eau-méthanol donneur. Ce résultat montre la limite de l'approximation selon laquelle le terme de transfert de charge est indépendant de la nature des substituants de l'atome d'oxygène de la molécule acceptrice. Ce terme de transfert de charge traduit la stabilisation induite par le recouvrement entre le doublet libre de l'oxygène accepteur (pris sous la forme d'une orbitale  $sp^3$ ) et l'orbitale anti-liante de la liaison HO, dont l'hydrogène est engagé dans la liaison hydrogène. Cette orbitale anti-liante n'est pas à priori indépendante de la nature des substituants de l'oxygène. On peut s'attendre à ce que leur influence sur cette dernière soit assez faible, comme le suggère l'écart des résultats entre le modèle et les calculs *ab initio*, pour les deux complexes eau-méthanol.

Afin de proposer un modèle plus proche des résultats *ab initio*, il suffit de prendre un paramètre  $D_0$  dépendant à la fois de la nature des substituants de l'oxygène donneur et accepteur : pour une liaison hydrogène eau-alcool accepteur,  $D_0 = 1,67 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et pour une liaison eau-alcool donneur,  $D_0 = 1,90 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Les résultats obtenus avec ces nouveaux paramètres  $D_0$  sont exposés dans le tableau XIII, à côté des résultats *ab initio* et PM3.

*Nouveaux paramètres pour le terme de transfert de charge*

L'ensemble des paramètres de la fonction  $E_{tc}$  déterminés précédemment sont regroupés dans le tableau X.

**Applications du champ de force**

Ce modèle a été appliqué à l'étude de différents complexes alcool-alcool, méthanol-eau et méthoxyméthane-eau. Pour tous ces complexes, tous les degrés de liberté ont été libérés lors des optimisations. Pour les degrés

**Tableau X.** Paramètres de la fonction  $E_{tc}$ .

Type de liaison	$D_0$ (kcal.mol $^{-1}$ )	$r_0$ (Å)	$\theta_0$ et $\psi_0$
eau-eau	-1,22	1,94	44°
eau-alcool donneur	-1,67	1,94	44°
eau-alcool accepteur	-1,90	1,86	46,5°
alcool-alcool	-2,25	1,89	41°
eau-éther-oxydes	-2,64	1,86	46,5°

de liberté internes, nous avons repris les paramètres du champ de force MM2 d'Allinger [15]. Afin de tenir compte du nouveau terme  $E_{tc}$  dans les calculs, un programme a été spécialement réécrit dans ce but en Fortran, appellé Sleipnir. Ce programme permet de considérer le terme  $E_{tc}$  à côté des termes classiques d'un champ de force comme MM2. L'algorithme de minimisation utilisé est une méthode de type quasi Newton-Raphson. Le gradient est calculé analytiquement, la minimisation se fait actuellement sur les coordonnées cartésiennes.

#### Dimères d'alcools

Nous avons appliqué notre modèle à l'étude des dimères d'alcools suivants : méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-2-ol et *tert*-butanol.

Les  $\Delta_f H^0$  à 298 K ont été évalués suivant la formule :

$$\Delta_f H = E \text{ (complexe)} - 2E \text{ (monomère)}$$

Les résultats sont regroupés dans les tableaux XI et XII. Le tableau X donne la décomposition de l'énergie entre les termes  $E_{tc}$ ,  $E_{iso}$  et  $E_{int}$ , ce dernier terme traduisant les déformations internes des molécules en interaction. Le tableau XII regroupe en outre des résultats expérimentaux et théoriques concernant les  $\Delta_f H^0$  (298 K) (calculs *ab-initio* et PM3, pour cette dernière méthode, les résultats sont soit issus de [16], soit réalisés par nos soins avec le programme MOPAC 6.0 [17]), ainsi que les valeurs expérimentales et celles obtenues par notre modèle pour les différents moments dipolaires.

**Tableau XI.** Energies en kcal.mol $^{-1}$ .

	$E_{tc}$	$E_{isotrope}$	$E_{int}$	$E_{totale}$	$E_{monomère}$
méthanol	-2,25	-2,28	8,05	3,52	4,01
éthanol	-2,25	-2,36	-1,23	-5,83	-0,61
propan-1-ol	-2,25	-2,27	0,76	-3,76	0,37
propan-2-ol	-2,23	-2,22	-13,18	-17,63	-6,65
butan-2-ol	-2,23	-2,15	-11,88	-16,27	-5,96
<i>tert</i> -butanol	-2,21	-2,13	-28,39	-32,72	-14,19

Les  $\Delta_f H^0$  obtenus par notre modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, sauf pour le butan-2-ol, dont le  $\Delta_f H^0$  expérimental semble surestimé (cf [3]). Les distances O—H des liaisons hydrogènes sont toutes de l'ordre de 1,94 Å, distances à comparer avec celles obtenues par *ab-initio* sur le dimère du méthanol (cf fig 3).

Pour ces mêmes dimères, la méthode PM3 sous-estime les différents  $\Delta_f H^0$ , l'écart peut aller jusqu'à

1,5 kcal/mol pour le dimère du méthanol et du propan-2-ol, alors qu'elle donne de bons résultats avec les clusters de l'eau [16], sauf sur les distances des liaisons hydrogène. Pour ces dernières, PM3 donne des distances de l'ordre de 2,85 Å, que ce soit pour le dimère de l'eau ou d'alcools, contre 3 Å par *ab-initio* [16].

#### Oligomères du méthanol

Ces complexes sont intéressants pour tester un champ de force concernant les liaisons hydrogène, car, comme le montrent de nombreuses études expérimentales et théoriques, on observe dans ces structures un renforcement des interactions stabilisatrices entre les différentes espèces qui les composent, renforcement dû à l'établissement de liaisons hydrogène multiples. Ces phénomènes de coopération semblent plus importants pour les alcools que pour l'eau comme le montre les valeurs des constantes d'association des oligomères du méthanol et de l'eau (en particulier, pour les tétramères, ces constantes valent respectivement  $2 \cdot 10^{-4}$  et  $6 \cdot 10^{-5}$  [3]).

Le tableau XII donne les résultats obtenus par notre modèle pour les trimères cycliques de l'eau et du méthanol, ainsi que ceux du tétramère cyclique de méthanol.

Il y a eu jusqu'à présent peu d'études théoriques sur ces complexes. Aucun calcul concernant les oligomères d'alcools n'est disponible à un haut niveau de théorie. Récemment, Mò et coll ont publié une étude comparative des trimères de l'eau et du méthanol au niveau HF/6-311++G(2d,2p) [12]. D'après leurs résultats, le  $\Delta_f H^0$  du trimère du méthanol est plus stable de 2 kcal/mol par rapport à celui de l'eau. Cette différence est essentiellement due à la correction de *ZPE* : les deux complexes ont des énergies d'interaction avant correction comparables (de l'ordre de 12 kcal.mol $^{-1}$ ), alors que la correction de *ZPE* pour le trimère du méthanol est de 3,1 contre 5,1 kcal.mol $^{-1}$  pour l'eau. La différence observée entre ces trimères serait donc induite par des modes de vibrations intermoléculaires plus faibles dans le cas du méthanol. Il convient de remarquer qu'au niveau Hartree-Fock, les énergies d'interaction des complexes de ce type sont sous-estimée de 30 à 40% (cf [5] et [7]).

Dans le cas du trimère de l'eau et du méthanol, notre modèle retrouve bien ce résultat, puisqu'il donne un  $\Delta_f H^0$  du trimère du méthanol de l'ordre de 2 kcal.mol $^{-1}$  supérieur à celui de l'eau (-11,50 contre -9,75 kcal/mol, cf tableau XIII). Ceci n'est pas étonnant, car notre modèle a été paramétré sur les dimères d'eau et de méthanol dont les énergies d'interaction différent de 1 kcal.mol $^{-1}$  en faveur du méthanol. Par rapport à la méthode PM3, notre modèle donne un meilleur résultat pour ce même trimère du méthanol : -6,97 contre -11,50 kcal/mol. Cette sous-estimation de l'énergie d'interaction de la part de PM3 est liée à celle du dimère (-2,55 kcal.mol $^{-1}$ ).

Les structures obtenues par notre modèle sont proches de celles obtenues par les calculs de Mò et coll, sauf pour les distances des liaisons hydrogène O—H estimée à 2,08 Å par Mò et à 1,90 Å par notre modèle (cf fig 9). Il convient de remarquer que ce type de distance est toujours sur-estimée au niveau Hartree-Fock (par exemple dans le dimère du méthanol, cette distance est

Tableau XII. Energies en kcal.mol<sup>-1</sup>.

	$\mu_{modèle}$	$\mu_{exp}$	$\Delta_f H_{modèle}$	$\Delta_f H_{PM3}$ (c)	$\Delta_f H_{ab-initio}$	$\Delta_f H_{exp}$ (a)
méthanol	1,69	1,69	-4,50	-2,55 (b)	-4,50	-3,22, -4,1
éthanol	1,67	1,67	-4,61	-3,28 (c)	-	-3,40, -5,0
propan-1-ol	1,66	1,66	-4,50	-3,06 (c)	-	-3,40
propan-2-ol	1,67	1,66	-4,31	-2,93 (c)	-	-4,09, -5,3
butan-2-ol	1,69	1,68	-4,35	-2,94 (c)	-	-5,25
tert-butanol	1,66	1,65	-4,34	-3,47 (c)	-	-4,26, -4,6

(a) : les enthalpies données correspondent aux valeurs les plus élevées et plus faibles pour le dimère considéré, toutes ces valeurs sont en général données à  $\pm 0,9$  kcal.mol<sup>-1</sup>, et elles correspondent à des plages de températures allant de 320 à 450 K [3], (b) [16], (c) nos propres calculs.

Tableau XIII. Energies en kcal.mol.

	Décomposition (a)			$\Delta_f H^0$ (b)		
	$E_{tc}$	$E_{iso}$	$\Delta E_{int}$	Modèle	PM3	ab-initio
(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> cyclique	-2,83	-7,18	0,25	-9,75	-10,14	-7,40
(CH <sub>3</sub> OH) <sub>3</sub> cyclique	-6,72	-5,06	0,28	-11,50	-6,97	-9,18
(CH <sub>3</sub> OH) <sub>4</sub> cyclique	-8,98	-9,76	0,24	-18,46	-	-12,5
					-	-18...-24

(a) décomposition de  $\Delta_f H^0$  obtenu par notre modèle.  $\Delta E_{int}$  correspond à la variation du terme  $E_{int}$  entre les monomères isolés et engagés dans les trimères, (b) le  $\Delta_f H^0$  ab-initio est ici évalué à 0 K au niveau HF/6-311++G(2d,2p) [12], pour les deux autres méthodes à 298 K. (c) Exp correspond aux valeurs expérimentales. dans le cas du tétramère du méthanol, les deux valeurs données correspondent aux plus grandes et plus petites valeurs de la littérature [3].

évaluée à 2,07 Å [12] contre 1,89 Å par des méthodes du type MP2 [5, 7, 13]).

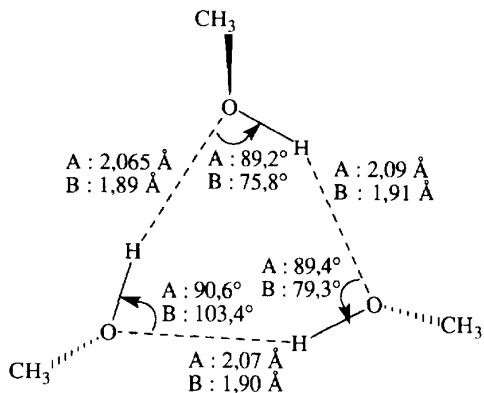


Fig 9. A : données Hartree-Fock [11]; B : données par notre modèle.

Les moments dipolaires des dimères et trimères du méthanol ainsi que ceux de l'eau, évalués par notre méthode, suivent les mêmes tendances que ceux issus des calculs ab-initio, et sont mêmes très proches des valeurs expérimentales dans le cas de l'eau (cf fig 10). De plus, notre modèle ne prévoit pas la même origine pour la stabilité de ces deux trimères, le poids du terme  $E_{tc}$  dans l'énergie d'interaction dans le dimère et le trimère passe de 33% à 29% dans le cas de l'eau, et de 50% à 58% dans le cas du méthanol. Ce résultat montre que dans le trimère du méthanol, les molécules tendent à s'arranger deux à deux comme dans le dimère du méthanol, alors que ce type d'arrangement

disparaît dans le cas de l'eau. Ceci va se traduire sur les moments dipolaires : la structure du trimère de l'eau est cyclique et pratiquement plane, d'où un moment dipolaire inférieur à 0,05 D, alors que pour le trimère du méthanol, le complexe n'est plus plan ce qui se traduit par un moment dipolaire plus élevé, de l'ordre de 0,70 D, valeur à comparer avec celle obtenue par Mò et coll : 0,61 D.

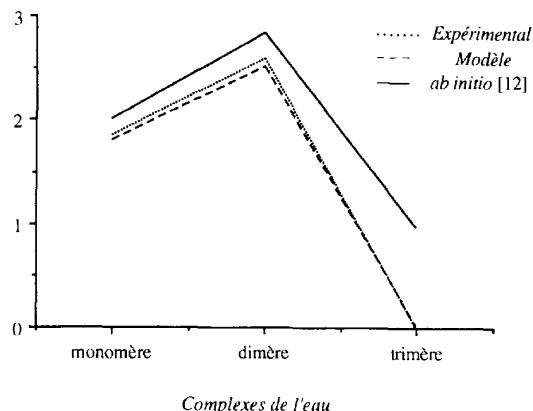
Pour le tétramère du méthanol, nous retrouvons une enthalpie de formation comparable à la plus petite estimation expérimentale disponible pour ce complexe : -18,46 kcal.mol<sup>-1</sup>. Sa structure est symétrique, ce qui se traduit par un moment dipolaire très faible de 0,03 D (cf : fig 11).

### Conclusion

Nous avons proposé un nouveau modèle pour traiter la liaison hydrogène dans le cas de l'eau, modèle qui a été ici étendu aux cas des alcools et des éther-oxydes. Ce modèle repose, en plus des termes classiques d'échange, de polarisation et électrostatique, sur un terme complémentaire dit de transfert de charge qui présente la particularité de dépendre des variables angulaires en plus de la distance de la liaison hydrogène. Les différents paramètres de ce champ de force ont été déterminés afin de retrouver des résultats ab-initio de haut niveau réalisés sur le dimère de l'eau, du type MP2/6-311+G(d,p) au minimum, incluant les corrections de ZPE et corrections thermiques afin d'évaluer les enthalpies de formation de ce dimère à 298 K. Ces différents paramètres ont été en partie réadaptés pour l'étude des alcools et des éther-oxydes.

Les résultats obtenus par ce champ de force sont en bon accord avec l'expérience et les calculs ab-initio

## Moment dipolaire en Debye



Complexes de l'eau

## Moment dipolaire en Debye

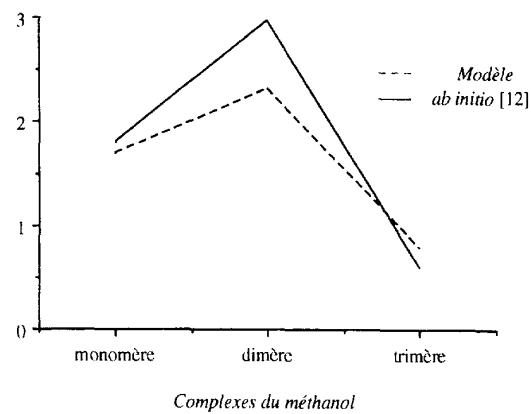


Fig 10

de haut niveau, en particulier ceux concernant les complexes méthanol-eau. Notre modèle semble mieux adapté à l'étude de systèmes présentant des liaisons hydrogène du type O-H-O que la méthode semi-empirique PM3, puisqu'il prévoit des enthalpies de formation des dimères d'alcools en meilleur accord avec l'expérience, ainsi que des distances de liaisons hydrogène en bon accord avec celles des calculs *ab-initio* de haut niveau.

Ce champ de force devrait être facilement transférable à l'étude de systèmes présentant de multiples groupements hydroxyle. Nous étudions actuellement le rôle des premières couches de solvatation sur la stabilité relative des conformations de l'éthylène glycol et du glucose.

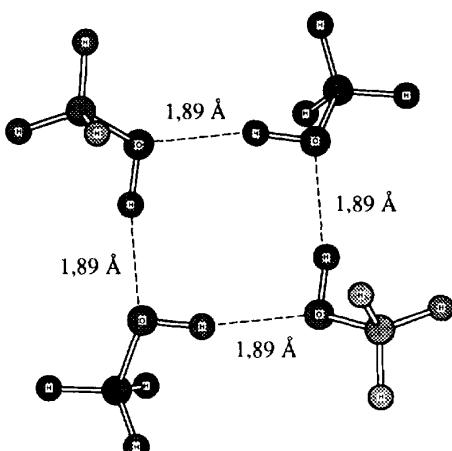


Fig 11. Tétramère du méthanol optimisé par Slepimir.

## Références

- 1 Masella M, Lefour JM, Flament JP, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 224-232
- 2 Yamabe SI, Morokuma K, *J Am Chem Soc* (1975) 97, 4458
- 3 Curtiss LA, Blander M, *Chem Rev* (1988) 88, 827-841
- 4 Lii JH, Allinger N, *J Phys Org Chem* (1994) 7, 591
- 5 Smith BJ, Swanton DJ, Pople JA, Schaefer III HF, Radom L, *J Am Chem Soc* (1990) 92, 1240-1247
- 6 Gaussian 92, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, 1992
- 7 Frish MJ, Del Bene JE, Binkley JS, Schaefer III HF, *J Chem Phys* (1986) 84, 2279
- 8 Boys SF, Bernardi F, *Mol Phys* (1970) 19, 553
- 9 Gallinella E, Cadioli B, Flament JP, Berthier G, *J Mol Struct (Theochem)* (1994) 315, 137
- 10 Pople JA, Raghavachari K, Schlegel HB, Binkley JS, *Int J Quant Chem Symp* (1979) 13, 225
- 11 Curtiss LA, Frurip DJ, Blander M, *J Chem Phys* (1973) 71, 2703
- 12 Mò O, Yanez M, Elguero J, *J Mol Struct (Theochem)* (1994) 314, 73-81
- 13 Bizzari A, Stolte S, Reuss J, van Duijneveldt JGCM, van Duijneveldt FG, *Chem Phys* (1990) 143, 423-435
- 14 van Mourik T, van Duijneveldt FB, *J Mol Struct (Theochem)* (1995) 341, 63-73
- 15 Allinger NL, *J Am Chem Soc* (1976) 99, 8127
- 16 Jurema MW, Shields GC, *J Comp Chem* (1993) 14, 81
- 17 Mopac 6.0 : Frank J Seiler Lab, US Air Force Academy, COLO SPGS, CO 80840
- 18 Kun L, Loeser JG, Elrod MJ, Host BC, Rzepiela JA, Pugliano N, Saykally RJ, *J Am Chem Soc* (1994) 116, 3507-3512