

PROGRAMME DE MINIMISATION DE L'ENERGIE EMPIRIQUE D'UNE MOLECULE PAR UNE METHODE SIMPLICIALE

Y. BRUNEL, H. FAUCHER, D. GAGNAIRE et A. RASSAT*

Equipe de Recherche No. 20 CNRS

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires,
B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex, France

et

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CNRS), B.P. 53, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex,
France

Résumé—Nous avons adjoint à un programme de calcul empirique de l'énergie d'une molécule dans une conformation donnée, une méthode simpliciale de recherche du minimum de l'énergie, permettant d'imposer facilement des contraintes (de symétrie, par exemple) pour les molécules étudiées. On compare les résultats obtenus par cette méthode à des valeurs expérimentales récentes ou à des calculs analogues. On montre dans le cas du butane, du cyclopentane et du cyclohexane diverses façons de traiter le problème des faux minimums.

Abstract—A method of assessing the minimum energy of a molecule in a given conformation is discussed. This method can easily be adapted to impose constraints (symmetry, for example) to the molecules studied. The results are compared with recent experimental values and analogous calculations. We show, with butane, cyclopentane and cyclohexane, methods of recognising false minimum values.

La détermination des propriétés physiques d'une molécule dans son état fondamental nécessite la connaissance de sa conformation d'énergie minimale. Pour chercher cette conformation, on doit calculer l'énergie de la molécule en fonction de ses coordonnées q et chercher le minimum de cette énergie.

Il existe deux types de méthodes de calcul de l'énergie d'une molécule; les méthodes quantiques (non empiriques¹ ou semiempiriques²⁻⁴) et les méthodes empiriques.⁵⁻¹⁷ Comme les méthodes quantiques nécessitent, pour la minimisation, des temps de calcul élevés, on préfère minimiser l'énergie calculée par une méthode empirique. Dans ce but on calcule l'énergie dite de contrainte stérique⁵ des molécules à partir d'un jeu de coordonnées cartésiennes X_i^0 , Y_i^0 , Z_i^0 , ou d'un jeu de coordonnées internes R_i^0 , θ_i^0 et ϕ_i^0 , qui définissent la géométrie "d'ordre zéro".¹⁸ On calcule ensuite un minimum de cette énergie⁶ en faisant varier les coordonnées initiales (pour une molécule de N atomes, il y a au plus $3N-6$ variables indépendantes). Diverses techniques de minimisation ont été utilisées.^{6,8,9}

Dans ce travail nous avons essayé une méthode différente, la méthode simpliciale¹⁹⁻²¹ qui permet d'imposer n'importe quelle contrainte aux paramètres géométriques, en particulier de laisser fixes certaines coordonnées internes définissant la géométrie, ou d'imposer à la conformation finale certaines symétries si on le

désire. Cette méthode de minimisation n'a pas encore été appliquée aux calculs empiriques mais Dewar[†] l'utilise pour minimiser l'énergie calculée à l'aide de la méthode MINDO/2.

Le calcul empirique⁵⁻¹⁷ peut fournir, pour une molécule, l'énergie E , la géométrie ($\partial E/\partial q = 0$) et les constantes de force $\partial^2 E/\partial q^2$ de sa conformation la plus stable. Ces trois types de grandeurs ne sont pas obtenues avec le même degré de précision, les résultats concernant la géométrie sont en général les plus sûrs.⁹ C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir la géométrie de la conformation la plus stable. Les coordonnées ainsi optimisées peuvent servir par la suite pour calculer diverses propriétés, ainsi que l'énergie totale de ces molécules à l'aide de méthodes quantiques.¹⁻⁴

Un programme (ENERMOL) a été écrit pour calculer l'énergie empirique et la minimiser par rapport aux paramètres géométriques des molécules. En vue d'établir la validité des paramètres utilisés dans ce programme et l'efficacité du procédé de minimisation, nous comparons ici nos résultats à des valeurs obtenues pour des hydrocarbures, soit expérimentalement, soit par des calculs analogues.^{10,14}

Choix de la géométrie

La géométrie initiale, qui est une géométrie approchée de la molécule calculée, peut être obtenue de plusieurs façons:

(a) A partir de coordonnées internes, R , θ et ϕ . Les distances interatomiques R et les angles de liaisons θ sont des valeurs types.²² Les angles ϕ peuvent être mesurés

*A. Brown, M. J. S. Dewar, H. Metiu, P. Student et J. Wasson, *Proc. Roy. Soc.* to be published.

sur un modèle de la molécule. De nombreux programmes²³⁻²⁶ permettent de passer de ces coordonnées internes aux coordonnées cartésiennes (X, Y, Z) ou inversement. Dans le cas des cycles on peut obtenir une conformation du cycle *ouvert* à partir de valeurs types des paramètres R, θ et ϕ . La fermeture du cycle est alors obtenue en minimisant, à l'aide de la méthode Simpliciale,¹⁹⁻²¹ le carré de la distance entre les extrémités de la chaîne.¹²

(b) La photographie¹⁸ d'un modèle moléculaire peut fournir un jeu initial de coordonnées cartésiennes approchées X₀, Y₀, Z₀.

(c) *Réseau du diamant*. Quand la molécule à étudier ne comporte que des angles voisins de 109°, on a intérêt à utiliser les propriétés du réseau du diamant.²⁷⁻²⁹ Ce réseau est défini par les quatre directions, de vecteurs unitaires u_a, d'un "carbone tétraédrique" de base et la distance l_j entre les atomes "adjacents" du réseau. Pour deux atomes I et J de coordonnées r_i et r_j, la relation

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + l_j \cdot \mathbf{u}_a \quad (1)$$

exprime que les atomes I et J sont adjacents dans le réseau, c'est-à-dire "directement liés". Cette relation permet de calculer les coordonnées de J connaissant celles de I (voir appendice).

(d) Ces différentes géométries peuvent être utilisées directement comme "géométrie d'ordre zéro" ou modifiées localement. Des programmes auxiliaires permettent ces modifications. On peut en particulier placer les atomes d'hydrogène^{31,32} sur un squelette carboné de géométrie connue. Nous avons aussi introduit la possibilité de faire tourner un ou plusieurs groupes d'atomes afin de placer la molécule dans une conformation déterminée. Ceci peut être utile en particulier pour "sortir" d'un faux minimum.

La géométrie, obtenue à l'aide de ces méthodes, est toujours une géométrie "d'ordre zéro" que l'on optimise par la suite.

Calcul de l'énergie de contrainte stérique

L'énergie d'une molécule de N atomes (non alignés) dépend de 3N-6 paramètres indépendants. Il existe plusieurs modèles de potentiel qui expriment cette énergie sous la forme d'une somme de termes.¹⁷ Parmi ces potentiels, celui de Urey-Bradley^{6,33} introduit, en plus des termes habituels U₂, U₃, U₄, des interactions entre atomes non liés U₅. Il présente alors un nombre de variables supérieur à 3N-6. Ces variables sont donc surabondantes. Ainsi les variations des distances entre atomes non liés ne sont pas indépendantes des distances interatomiques R et des angles de liaisons θ . Cependant, ce potentiel a permis, pour des molécules complexes, d'attribuer de nombreuses bandes observées en spectroscopie infrarouge ou Raman.^{34,35} Nous avons utilisé ce type de potentiel dans notre programme en faisant intervenir des interactions du type "entre atomes non liés", uniquement entre les atomes de la molécule séparés par quatre liaisons ou plus. Nous avons choisi les formes suivantes pour chacun des termes du potentiel empirique utilisé:

(a) *Energie d'élongation de liaison* U₂^{9-14,36-39}

$$U_2 = \sum_{ij} 1/2 k_r (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

Les distances r_{ij} entre deux atomes liés i et j sont des variables. Voir cependant.⁴⁰⁻⁴⁶ Les termes k_r, constante de force de la liaison ij et r_{ij}⁰ qui dépendent de la nature des atomes i et j sont des paramètres.

(b) *Energie de déformation angulaire* U₃^{36-38,40,41}

$$U_3 = \sum_{ijk} 1/2 k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2$$

Les angles θ_{ijk} , formés par les deux liaisons adjacentes ij et jk, sont des variables. Les termes k_θ et θ_{ijk}^0 qui dépendent des atomes i, j et k et de la nature des liaisons ij et jk sont des paramètres. Pour calculer l'énergie de déformation angulaire U₃, nous n'avons pas utilisé des potentiels plus complexes.^{10,12,14}

(c) *Energie de déformation des angles dièdres ou énergie de torsion* U₄^{38,43,45-49}

$$U_4 = \sum_{ijkl} \frac{V_0}{2} (1 + \cos 3\phi_{ijkl})$$

L'angle dièdre ϕ_{ijkl} défini par les deux plans ijk et jkl est une variable. V₀, qui caractérise la barrière de rotation autour de la liaison jk est un paramètre qui dépend de la nature des atomes i, j, k et l et de la nature des trois liaisons ij, jk et kl. L'énergie U₄ est obtenue en faisant la somme des énergies de torsion relatives à chacun des neuf dièdres que l'on peut définir autour d'une liaison simple carbone-carbone.

(d) *Energies d'interactions non liées* U₅^{6,17,46,50}

$$U_5 = - \sum_{i>m} 2.25 \epsilon_{im} \left(\frac{d_{im}}{r_{im}} \right)^6 + 8.28 \times 10^3 \exp(-r_{im}/0.0736 d_{im})$$

Le terme r_{im} qui représente la distance entre deux atomes non liés i et m est une variable. Les termes d_{im}, somme des rayons de van der Waals des deux atomes i et m, et ϵ_{im} sont des paramètres qui dépendent de la nature des deux atomes i et m.

(e) *Termes supplémentaires* U₆

Dans ce travail, nous nous intéressons seulement aux hydrocarbures saturés. Cependant, pour l'étude de composés contenant des hétéroatomes (alcools, amines, dérivés nitrés...) nous avons ajouté dans le programme (ENERMOL) des termes d'énergie supplémentaires:

(1) *Interactions entre charges* q_i et q_j à la distance d_{ij}

$$U_6 = \sum_{i \neq j} \frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot d_{ij}}$$

Les distances d_{ij} entre les deux atomes i et j porteurs

des charges q_i et q_j sont des variables. La constante diélectrique ϵ du milieu et les charges q_i et q_j sont des paramètres.

(2) Interactions dipole-dipole^{51,52}

$$U_6 = \sum_{i < j} \frac{1}{\epsilon \cdot |R_{ij}|^3} \left(\mu_i \cdot \mu_j - \frac{3(\mu_i \cdot R_{ij})(\mu_j \cdot R_{ij})}{|R_{ij}|^2} \right)$$

La distance R_{ij} entre deux points i et j portés par les dipôles μ_i et μ_j est une variable. Les valeurs des dipôles μ_i et μ_j et la constante diélectrique ϵ du milieu sont des paramètres.

(3) Termes d'interaction $E(r, \theta)$

Bien que non introduits dans cette étude, des termes linéaires ou croisés^{10,12} peuvent être utilisés pour calculer l'énergie de déformation angulaire U_3 .

Choix des paramètres

Chaque terme contenu dans l'expression de l'énergie de contrainte stérique dépend de un ou plusieurs types de paramètres. Le choix de ces paramètres est donc très important pour calculer cette énergie. Nous avons choisi les valeurs déterminées pour des molécules simples.

Le Tableau 1 présente les valeurs que nous avons choisies et les valeurs des paramètres utilisés par d'autres auteurs qui emploient des potentiels de forme analogue à ceux que nous utilisons. Les écarts importants observés sur ces paramètres proviennent de la forme différente des fonctions U_3 choisies.^{10,12} Les angles θ_{ijk} n'étant pas indépendants, les variations observées sur θ_{ijk}^0 n'ont pas d'influence sur la géométrie d'énergie minimale.¹⁷

(a) *Energie U_2 et U_3 .* Les constantes de force k_r et k_θ choisies sont fournies par la spectroscopie^{53,54} et sont comparables à celles utilisées par Wiberg.³⁶

(b) *Energie U_4 .* Dans le cas des hydrocarbures, nous avons utilisé comme paramètre V_0 une valeur égale à 1/9 de la barrière de rotation expérimentale de l'éthane,⁵⁵ soit $V_0 = 0.31$ kcal/mole. Cette valeur a été utilisée pour les trois types d'angles dièdres (H-C-C-H), (H-C-C-C) et (C-C-C-C) que l'on rencontre dans les hydrocarbures saturés.

(c) *Energie U_5 .* La relation de Hill⁵⁰ que nous avons utilisée dépend de deux paramètres d et ϵ . Pour ces paramètres nous avons utilisé les valeurs indiquées par Allinger³⁸ car elles ont déjà conduit, dans le cas des hydrocarbures,³⁸ à des résultats en bon accord avec les données expérimentales correspondantes.

Tous ces paramètres fixent la valeur numérique de l'énergie de "contrainte stérique" en fonction des coordonnées des atomes de la molécule. Nous devons maintenant minimiser cette énergie pour déterminer la géométrie de la conformation la plus stable de la molécule.

Minimisation

Les principales méthodes utilisées pour rechercher le minimum de l'énergie de contrainte stérique d'une molécule sont décrites par Schleyer⁶ et Waegell,⁹ nous ne

les discuterons pas ici. Il faut signaler en outre les méthodes de Boyd⁸ et du Simplex.¹⁹⁻²¹

Une molécule de N atomes est définie par $3N$ coordonnées que les techniques de minimisation permettent d'ajuster de manière à obtenir le minimum d'énergie de contrainte stérique. Pour les molécules où N est grand, il peut être avantageux^{6,36} de minimiser par étapes, en gardant les longueurs carbone-hydrogène constantes, puis en faisant varier tous les paramètres géométriques de la molécule. Cette méthode^{6,36} peut conduire à un gain de temps de calcul appréciable avec certaines techniques de minimisation.

Méthode de minimisation

Nous avons utilisé la méthode de minimisation simplifiée proposée par Nelder et Mead^{19,21} modifiée par Chandler.²⁰ Rappelons que le Simplex est le plus petit polyèdre à $n+1$ côtés dans un espace à n dimensions. Pour un espace à deux dimensions par exemple, le Simplex est un triangle. Cette technique n'utilise pas les dérivées de la fonction à minimiser mais les valeurs de la fonction elle-même. Soit F_0 la valeur initiale d'une fonction F de n variables dans un espace à n dimensions. Dans une première étape on augmente successivement chacune des n variables d'une certaine valeur appelée pas. On obtient ainsi n nouvelles valeurs F_1, F_2, \dots, F_n de la fonction F à minimiser. Les $n+1$ valeurs de la fonction $F: F_0, F_1, \dots, F_n$ définissent $n+1$ points M_i qui sont les sommets du Simplex initial.

La comparaison des $n+1$ valeurs de la fonction F permet de déterminer d'une part le plus mauvais point M_{n+1} et d'autre part les n autres points M_i ($i = 1, n$). On définit alors le point M' , barycentre de ces autres points selon:

$$n \cdot \text{OM}' = \sum_{i=1}^n \text{OM}_i.$$

A partir de ce barycentre M' on calcule un nouveau point M_{n+2} tel que:

$$\mathbf{M}'\mathbf{M}_{n+2} = -K \cdot \mathbf{M}'\mathbf{M}_{n+1}.$$

Le nouveau point M_{n+2} va remplacer le plus mauvais point M_{n+1} et le Simplex sera alors défini par les n points M_i et le nouveau point M_{n+2} . La constante K peut prendre trois valeurs différentes α, β et γ qui correspondent à trois opérations différentes sur le Simplex: $\alpha = 1$, *réflexion*; $\beta > 1$, *expansion*; et $0 < \gamma < 1$, *contraction*.

L'utilisation de ces différentes opérations est définie en détail dans la stratégie de travail du Simplex.²¹ Les trois coefficients α, β et γ que nous utilisons sont ceux proposés par Chandler²⁰ $\alpha = 1.0$; $\beta = 2.0$ et $\gamma = 0.7$. Le pas initial sur chaque variable^{19,20} et le critère d'arrêt de l'itération sont laissés au choix de l'utilisateur.

(a) *Minimisation en coordonnées cartésiennes X, Y, Z .* Les $3N$ coordonnées cartésiennes qui définissent une molécule de N atomes, sont les variables utilisées par Wiberg³⁶ et Boyd⁸ pour effectuer leur minimisation. Pour éviter des translations ou des rotations de la molécule qui

Tableau I

	Hendrickson ^{40,41}	Wiberg ³⁶	Alinger ³⁷	Alinger ³⁷	Alinger ¹⁰	Bartell ¹⁴	Bixon et Lifson ³⁸	Cohen ¹²	ENERMOL
$r_a(\text{C-C})$		1.54	1.510	1.513	1.512		1.533	1.533	1.540
$r_a(\text{C-H})$		1.09	1.094	1.094	1.094	1.056			1.094
$k_{\text{C-C}}$		720.0			644.0		600.0	600.0	648.0
$k_{\text{C-H}}$		720.0			662.0				692.0
$\theta_a(\text{C-C-C})$	109.47°	109.47°	109° - 112°	109.5 - 111°	110.2° - 110.6°	109.47°	112.6°	112.4°	112.0°
$\theta_a(\text{C-C-H})$	109.47°	109.47°	107° à 110°	107.2° à 108.6°	107.8° à 112.8°	109.47°	109.47°	110.1°	110.0°
$\theta_a(\text{H-C-H})$	109.47°	109.47°	107.3 à 108.9°	111° - 111.8°	108.5° - 111.2°	109.47°	109.47°		108.0°
$k(\text{C-C-C})$	65.0 115.0	115.0 72.0	130.0	130.0	(29.0)	130.0	80.0 90.0	(64.0)	115.0
$k(\text{C-C-H})$	79.2 65.0	79.2 72.0	95.0	95.0	(17.6)	95.0	80.0 90.0	(39.4)	79.2
$k(\text{H-C-H})$	46.0 65.0	46.0 72.0	76.0	76.0	(15.0)	76.0	80.0 90.0		46.0

Les valeurs entre parenthèses correspondent à des formes de potentiels différentes.

Les longueurs sont données en Å, les angles en degrés.

Les constantes de force s'expriment en kcal/mole/Å² et en kcal/mole/degré².

ne changent pas l'énergie, nous avons fixé arbitrairement six coordonnées.^{9,36}

(b) *Minimisation avec contraintes.* Il est parfois utile de fixer certaines longueurs, certains angles de liaisons ou angles dièdres, ou d'imposer des contraintes de symétrie. On définit alors la molécule par un jeu de coordonnées internes, R , θ , ϕ , qui servent de variables pour la minimisation. Le nombre de variables utilisé est dans ce cas inférieur à $3N-6$.

Choix du pas initial et de la précision d'arrêt de la minimisation

Le pas initial doit être donné, mais le programme divise le pas lorsqu'on arrive au voisinage du minimum. Le critère d'arrêt dépend de la précision cherchée. Par exemple, dans le cas particulier de la molécule de butane, les résultats indiqués dans le Tableau 2 montrent l'influence de ces deux paramètres (pas et précision) sur le nombre de calculs NF de la fonction minimisée et le temps de calcul nécessaire à la minimisation. Le nombre de variables NV est de 9 dans tous les cas et l'énergie empirique calculée à partir de la géométrie initiale (ordre zéro)¹⁸ est égale à 27.031 kcal/mole. On place la molécule de butane dans sa conformation *cis* et cette conformation est conservée au cours de la minimisation en imposant: $\phi_{cccc} = 0^\circ$.

L'utilisation d'une valeur élevée du pas au début de la minimisation permet d'approcher rapidement du minimum. Cependant une trop grande valeur du pas initial

($\Delta\phi = 20^\circ$) augmente la durée du calcul. Après une première minimisation avec un pas de valeur élevée mais raisonnable, on a alors intérêt à recommencer la minimisation à partir de la géométrie obtenue après avoir diminué le pas et augmenté la précision. Cela permet de mieux approcher de la géométrie de la conformation la plus stable de la molécule étudiée.

Efficacité du programme

Les résultats des calculs de la géométrie de différentes molécules sont donnés dans le Tableau 3.

Problème des minimums secondaires

Un problème important signalé par Schleyer^{6b} est d'éviter de confondre le minimum absolu avec un minimum secondaire. Parmi les facteurs qui peuvent créer des minimums secondaires l'énergie de torsion risque d'avoir le rôle le plus important. En effet, dans l'expression du potentiel empirique d'une molécule, les termes qui caractérisent l'énergie de déformation de liaison et de déformation angulaire sont de la forme: $E = 1/2k(q - q_0)^2$. Ce terme est minimal pour $q = q_0$, c'est-à-dire pour une seule valeur de q . L'énergie de torsion due à la déformation des angles dièdres de la molécule peut prendre au contraire des valeurs qui correspondent à différentes conformations de la molécule. Pour un potentiel de la forme: $V = V_0(1 + \cos 3\phi)$, le minimum est atteint pour trois valeurs différentes de ϕ . Il sera donc

Tableau 2. Influence du pas et de la précision d'arrêt sur la valeur de l'énergie minimisée

$\Delta R(\text{\AA})$	Pas initial		Précision d'arrêt			NF	Temps seconde	E minimisée kcal/mole
	$\Delta\theta(^{\circ})$	$\Delta\phi(^{\circ})$	$\delta R(\text{\AA})$	$\delta\theta(^{\circ})$	$\delta\phi(^{\circ})$			
0.1	3.0	5.0	0.005	0.5	0.5	404	9.47 s	5.415
0.1	3.0	5.0	0.01	1.0	1.0	253	6.42 s	5.483
0.1	6.0	10.0	0.005	0.5	0.5	256	6.50 s	5.418
0.1	12.0	20.0	0.005	0.5	0.5	345	8.34 s	5.412

NF = nombre de calculs de la fonction.

Tableau 3. NV nombre de variables actives, NF nombre de calculs de la fonction

Composé	Détermination de la géométrie "d'ordre zéro"	NV	NF	Temps de calcul ^a
Butane	Forme trans ^b	36	853	19.44 s
Cyclopentane	Forme plissée ^c	39	1267	42.79 s
Cyclohexane	Forme chaise ^b	48	1623	1 min 22 s
Tri-tertio butyl méthane	Conformation décalée ^b	9†	178	20.77 s
Tetra-méthyl cyclodécane	Rayons X^{mod}	120	11,320	23 min 46 s

^aSur IBM 360-91. ^bRéseau du diamant. ^cModèle de Bartell.⁸⁵ ^dAddition des hydrogènes sur le squelette.

†Le nombre de variables est égal à 9, compte tenu des contraintes imposées.

possible de rester dans un faux minimum dû à un minimum local en ϕ .

(i) Dans la méthode simpliciale utilisée on ne modifie qu'une seule variable (cartésienne ou interne) à la fois (addition du pas). Ceci empêche de sortir d'un faux minimum lorsqu'il faut changer la position d'un groupe d'atomes de la molécule, pour obtenir la géométrie de la conformation la plus stable. Pour la molécule d'éthane, par exemple, la modification des trois angles dièdres ϕ qui définissent les trois atomes d'hydrogène d'un groupement méthyle, n'a pas lieu de façon simultanée. La minimisation de l'énergie de cette molécule à partir de la conformation éclipsée ne conduit pas directement à la conformation la plus stable (forme décalée).^{6b} C'est aussi le cas du passage de la forme plane à la forme plissée de la molécule de cyclopentane.³⁶

(ii) Nous avons essayé de résoudre le problème des minimums secondaires en étudiant diverses conformations. Cette méthode est calquée sur l'utilisation des modèles moléculaires où tout changement de conformation correspond à un déplacement global de groupes d'atomes. Pour cela nous définissons un paramètre géométrique de déformation α . Nous exprimons alors la déformation des variables géométriques q , qui caractérisent la molécule, en fonction de ce paramètre α , à l'aide de relations géométriques du type: $F(q, \alpha) = 0$. Comme la méthode simpliciale ne nécessite pas l'emploi de variables indépendantes, nous pouvons utiliser un nombre n de variables qui sera inférieur, égal ou supérieur à $3N-6$ (N nombre d'atomes de la molécule). On minimise alors l'énergie empirique par rapport aux paramètres géométriques q et par rapport au paramètre α en imposant des contraintes de la forme: $F(q, \alpha) = 0$. Nous donnons deux cas particuliers de cette technique pour éviter les faux minimums.

(a) La molécule est définie à partir de ses coordonnées internes R , θ et ϕ et on effectue la rotation d'un groupe d'atomes dans son ensemble. Pour un groupement méthyle par exemple, si ϕ_a , ϕ_b et ϕ_c sont les valeurs des angles dièdres qui caractérisent les trois atomes d'hydrogène, on introduit trois nouveaux angles dièdres: $\phi'_a = \phi_a + \alpha$; $\phi'_b = \phi_b + \alpha$; et $\phi'_c = \phi_c + \alpha$, ou α peut prendre différentes valeurs qui définissent des conformations particulières de la molécule étudiée. Cette technique s'applique pour les composés non cycliques. Elle a permis de déterminer la conformation la plus stable de la molécule et d'éviter les faux minimums dans le cas de la molécule de butane. Le Tableau 4 donne les valeurs de l'énergie minimisée qui correspondent à des conformations particulières.

(b) On définit la molécule étudiée à l'aide de ses coordonnées internes R , θ et ϕ et on fait varier en même temps un groupe d'angles dièdres ϕ , qui définissent un groupe d'atomes en écrivant:

$$\begin{aligned}\phi'_1 &= \phi_1 + \alpha_1 \\ \phi'_2 &= \phi_2 + \alpha_2 \\ &\vdots \\ \phi'_i &= \phi_i + \alpha_i.\end{aligned}$$

Pour cela on fait varier chaque α_i d'une valeur égale à $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$, $\pm 180^\circ$, etc selon la déformation souhaitée. La minimisation s'effectue alors en affectant à chaque nouvelle variable ϕ'_i un pas convenable. Nous avons appliqué cette technique aux molécules de butane, de cyclopentane et de cyclohexane car elles possèdent des conformations correspondant à des faux minimums: *forme gauche* (Fig. 1c) pour la molécule de butane, *forme croisée* (Fig. 1e) pour la molécule de cyclohexane, et *forme plane* pour la molécule de cyclopentane.

Si on ne fait pas varier en même temps certains angles dièdres, la minimisation de la forme bateau du cyclohexane, par exemple, ne conduit pas à la conformation *chaise*. Par contre, la minimisation, effectuée en faisant tourner en même temps plusieurs atomes, conduit à la conformation *chaise*, la plus stable.

A partir de la forme *cis* de la molécule de butane (Fig. 1b) et de la forme *bateau* de la molécule de cyclohexane, nous obtenons respectivement la conformation *trans* (Fig. 1a) et la conformation *chaise* (Fig. 1d). Dans ces mêmes conditions, la minimisation de l'énergie de la conformation *plane* de la molécule de cyclopentane conduit à la conformation *plissée*. Nous décrivons plus loin les détails des résultats obtenus sur ces différents exemples.

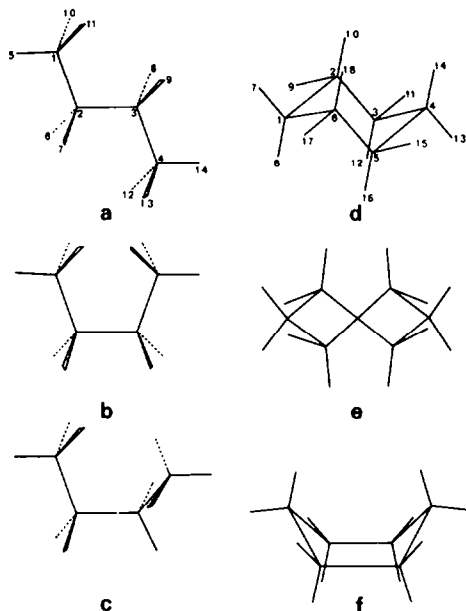


Fig. 1

Avantages de la méthode simpliciale

Nous avons vu que pour les molécules dont le nombre d'atomes est élevé, certains auteurs ont utilisé une minimisation par étapes.^{6,36} Des essais effectués sur la molécule de butane montrent qu'un tel processus n'est pas nécessaire avec la méthode simpliciale utilisée. Le Tableau 4 montre en effet que la somme des temps de calcul (sans compter les temps de compilation) est

Tableau 4. Influence du nombre de variables actives sur la minimisation de l'énergie du butane

Géométries	0 → 2a → 2b → 2c → 2d					1 ← 0
NV	23	26	33	36	36	
NF	480	514	643	718	884	
Temps de calcul	12 s	14 s	18 s	23 s	29 s	
Energie*	-0.044	-0.688	-0.698	-0.744	-0.750	-0.739
R ₁₂	1.5400	1.5400	1.5419	1.5400	1.5410	1.5414
R ₁₅	1.0940	1.0940	1.0940	1.0941	1.0929	1.0936
R ₂₆	1.0940	1.0940	1.0940	1.0941	1.0944	1.0938
R ₂₃	1.5400	1.5400	1.5438	1.5400	1.5431	1.5432
R _{1,10}	1.0940	1.0940	1.0940	1.0940	1.0933	1.0937
θ _{1,2,3}	109.50°	112.45°	112.25°	112.27°	112.26°	112.24°
θ _{3,2,6}	109.50°	109.56°	109.58°	109.62°	109.48°	109.60°
θ _{6,2,7}	109.50°	107.49°	107.27°	107.17°	107.34°	107.55°
θ _{1,2,6}	109.50°	108.84°	108.88°	108.98°	109.02°	108.94°
θ _{2,1,11}	109.50°	110.80°	110.82°	110.76°	110.78°	110.85°
θ _{11,1,10}	109.50°	108.75°	108.68°	108.76°	109.03°	108.71°
Φ _{5,1,2,6}	-60°	-58.63°	-57.73°	-57.53°	-58.30°	-57.77°

*Les énergies sont données en kilocalories/mole.

Géométries. La géométrie 0 de la molécule de butane dans sa conformation trans est obtenue à la l'aide du réseau du diamant (voir Appendice). Par une série de minimisations successives et à partir de cette géométrie 0 on détermine les géométries 2a, 2b, 2c, 2d et 1. La géométrie 2a est obtenue à partir de la géométrie 0 en gardant les longueurs C-C et C-H constantes. La géométrie 2b est obtenue à partir de 2a, les distances C-H restant constantes. La géométrie 2c est obtenue à partir de 2b, les distances C-C seulement étant constantes. Enfin la géométrie 2d s'obtient à partir de 2c, pour 3N-6 variables. On obtient la géométrie 1 à partir de la géométrie 0 en une seule étape (3N-6 variables).

NV = nombre de variables indépendantes. NF = nombre de calculs de la fonction. Les calculs, dont la durée est exprimée en secondes: s, sont effectués sur IBM 360-91.

Les paramètres caractéristiques des différentes géométries calculées sont: les longueurs de liaisons R_i, exprimées en Angstroms, les angles de liaisons θ_{i,j,k} et un angle dièdre φ_{i,j,k,l}. Les angles sont donnés en degrés. La numérotation des atomes de la molécule de butane est indiquée sur la Fig. 1.

supérieure pour une minimisation par étapes au temps de calcul nécessaire pour une minimisation directe quelles que soient les contraintes données (a, b, c ou même d) (voir légende du Tableau 4).

Si nous comparons les valeurs de l'énergie, la meilleure valeur est obtenue par la méthode en plusieurs étapes, mais le gain d'énergie n'est pas suffisant pour justifier un temps de calcul beaucoup plus élevé (Tableau 4).

Les géométries 1 et 2d obtenues, soit par minimisation directe, soit en minimisant par étapes, sont comparables (Tableau 4). Ce résultat montre que la géométrie obtenue après minimisation dépend peu de la géométrie initiale.

RESULTATS

Nous donnons maintenant des exemples de minimisation pour des hydrocarbures choisis dans des séries différentes, en utilisant les diverses possibilités mentionnées auparavant. Nous avons calculé les géométries d'énergie minimale pour les molécules suivantes: butane, cyclopentane, cyclohexane, tétra-méthylcyclodécane et tri-tertio-butyl-méthane.

Butane. Recherche du minimum d'énergie de quatre conformations particulières

(i) **Géométrie initiale.** Nous déterminons la géométrie "d'ordre zéro" de la molécule de butane pour quatre

conformations particulières caractérisées par la valeur de l'angle dièdre φ_{cccc}. Pour cela nous utilisons soit la méthode du réseau du diamant (voir appendice), soit directement les coordonnées internes R, θ et φ de la molécule. Les géométries "d'ordre zéro" ainsi déterminées correspondent aux conformations *cis* (φ_{cccc} = 0°), *gauche décalée* φ_{cccc} = 60°, *gauche éclipsée* φ_{cccc} = 120° et *trans* φ_{cccc} = 180°.

(ii) **Minimisation.** Nous avons minimisé l'énergie de contrainte stérique de la molécule de butane pour les quatre conformations décrites précédemment. Ces minimisations sont effectuées en imposant des contraintes qui permettent de garder constant l'angle dièdre caractéristique des conformations étudiées: φ_{cccc} = 0°, 60°, 120° et 180°. En prenant comme zéro d'énergie la valeur obtenue pour la conformation la plus stable de la molécule de butane: φ_{cccc} = 180°, nous indiquons dans le Tableau 5 les valeurs relatives des énergies minimisées des trois autres conformations étudiées. Ces résultats sont comparés (Tableau 5) à des données expérimentales⁵⁷⁻⁶⁰ et à des valeurs calculées.^{6b,10,60,62} Les écarts entre nos résultats et les valeurs expérimentales sont comparables aux écarts observés pour les autres méthodes de calcul.

Recherche du minimum absolu à partir de différentes conformations

(a) **Butane trans** φ_{cccc} = 180° (Fig. 1a). (1) **Géométrie.** La

Tableau 5. Minimisation de l'énergie du butane pour quatre conformations particulières caractérisées par l'angle dièdre $\phi_{1,2,3,4}$

ϕ_{ccc}	Valeurs expérimentales	Calculs non empiriques	Calculs empiriques	Enermol
0°	6.1°; 7.4° 0.77 ± 0.03° 0.61° 0.966 ± 0.054°	6.83°; 7.04°	4.55°; 5.8°	5.41°
60°		0.76°; 1.31°	0.73°	0.92°
120°	3.4 ± 0.4°	3.62°; 3.58°	2.94°	3.26°
180°	0	0	0	0

Les énergies sont données en kilocalories/mole.

^a Ref. 57, ^b Ref. 58, ^c Ref. 60, ^d Ref. 59, ^e Ref. 61, ^f Ref. 62, ^g Ref. 10, ^h Ref. 6b, ⁱ Ce travail, ^j Ref. 95.

géométrie initiale, "ordre zéro" de la conformation *trans* de la molécule de butane est déterminée à l'aide du réseau du diamant (voir appendice). Elle est caractérisée (Fig. 1a) par $\phi_{1,2,3,4} = 180^\circ$ (Tableau 6).

(2) *Minimisation*. A partir de cette géométrie "d'ordre zéro", nous avons effectué deux minimisations de l'énergie de la molécule de butane: (α) une minimisation avec comme variables $3N-6=36$, coordonnées cartésiennes indépendantes. Cette minimisation conduit à la conformation de la conformation la plus stable: la conformation *trans* caractérisée par la valeur de son énergie et de ses paramètres géométriques (Tableau 6). (β) une minimisation avec comme variables $3N-6=36$, coordonnées internes R , θ et ϕ indépendantes. La conformation obtenue après minimisation est la conformation la plus stable (*forme trans*) de la molécule de butane (Fig. 1a). Elle est caractérisée par son énergie et ses paramètres géométriques (Tableau 6).

La comparaison (Tableau 6) des valeurs des énergies et des paramètres géométriques obtenus à l'aide de ces deux calculs montre qu'à partir de la même géométrie initiale, l'utilisation de variables de nature différente conduit au même minimum.

(b) *Butane cis* $\phi_{1,2,3,4} = 0^\circ$ (Fig. 1b). (1) *Géométrie*. Nous obtenons la géométrie "d'ordre zéro" de cette conformation à partir de coordonnées internes types R , θ et ϕ de la molécule de butane (Tableau 6). (2) *Minimisation*. A partir de cette géométrie initiale, nous avons effectué trois types de minimisation de l'énergie empirique de la molécule de butane. (α) Une minimisation avec comme variables indépendantes $3N-6=36$ coordonnées cartésiennes. Ce calcul ne conduit pas à la géométrie de la conformation la plus stable (*conformation trans*), comme le montrent les résultats du Tableau 6. (β) Une minimisation avec comme variables indépendantes $3N-6=36$ coordonnées internes. Ce calcul ne conduit pas non plus à la géométrie de la conformation la plus stable (*forme trans*), mais à une conformation intermédiaire voisine de la conformation *gauche décalée*: $\phi_{1,2,3,4} = 56^\circ$ (Tableau 6). Ces deux types de minimisation conduisent donc à un faux minimum. (γ) Une minimisation où l'on utilise en même temps que les 36 variables R , θ et ϕ définies précédemment, 3 variables auxiliaires α_i . Ces variables α_i permettent d'augmenter en

même temps d'un pas $\Delta\alpha_i$ les différents angles dièdres ϕ_i qui caractérisent un groupe d'atomes.

Ce calcul conduit à la géométrie de la conformation *trans*, caractérisée par son énergie et ses paramètres géométriques (Tableau 6). Les résultats obtenus dans ces conditions sont comparables (Tableau 6) avec les valeurs correspondantes déterminées à l'aide des minimisations effectuées à partir d'une géométrie approchée de la conformation *trans*.

(c) *Butane gauche* $\phi_{1,2,3,4} = 0^\circ$ *forme décalée* (Fig. 1c).

(1) *Géométrie*. Nous déterminons la géométrie "d'ordre zéro" de cette conformation à partir de coordonnées internes types R , θ et ϕ de la molécule de butane. (2) *Minimisation*. Nous avons minimisé l'énergie calculée à partir de cette géométrie "d'ordre zéro" de la conformation gauche. Les variables utilisées pour ce calcul sont $3N-6=36$, coordonnées internes indépendantes R , θ et ϕ et 3 variables auxiliaires α_i . Ce calcul conduit à la conformation *trans* la plus stable, caractérisée par son énergie empirique et ses paramètres géométriques (Tableau 6). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues (Tableau 6) en minimisant l'énergie de conformations initiales différentes (*forme trans* et *forme cis*).

Cyclohexane

Nous avons effectué la minimisation à partir de trois conformations différentes de la molécule de cyclohexane,⁶⁴⁻⁶⁶ conformation *chaise* (Fig. 1d), *croisée* (Fig. 1e) et *bateau* (Fig. 1f), obtenues en utilisant la méthode du réseau du diamant (voir Appendice) et des opérations de géométrie élémentaire. Nous avons calculé à partir de ces "géométries d'ordre zéro" l'énergie de ces trois conformations et nous indiquons (Tableau 7) les valeurs de l'énergie ainsi obtenues et les paramètres géométriques qui caractérisent les trois conformations étudiées. Pour minimiser l'énergie de ces trois conformations par rapport aux paramètres géométriques de la molécule de cyclohexane, nous utilisons les différentes possibilités décrites précédemment.

(i) *Cyclohexane chaise* (Fig. 1d). A partir de la conformation *chaise* du cyclohexane nous avons effectué deux minimisations. (α) Une minimisation avec $3N-6=48$ coordonnées cartésiennes indépendantes, X , Y , Z , de la molécule de cyclohexane. Nous indiquons (Tableau 7) l'énergie minimisée et les paramètres géométriques caractéristiques qui correspondent à la conformation *chaise* de la molécule. (β) Une minimisation avec $3N-6=48$ coordonnées internes R , θ et ϕ de la molécule de cyclohexane. Nous indiquons dans le Tableau 7 l'énergie minimisée et les paramètres géométriques qui caractérisent la molécule de cyclohexane dans la conformation *chaise*.

(ii) *Cyclohexane bateau* (Fig. 1f). A partir de la conformation *bateau* (Tableau 7) de la molécule de cyclohexane, nous avons effectué trois types de minimisation: (α) Deux minimisations avec comme variables 48 coordonnées cartésiennes X , Y , Z ou 48 coordonnées internes R , θ et ϕ . Dans les deux cas les géométries

Tableau 6

Géométries initiales	Méthode	Energie initiale	R _{1,2}	R _{1,5}	R _{1,10}	R _{2,3}	R _{2,6}	$\theta_{1,2,3}$	$\theta_{1,2,6}$	$\theta_{2,1,11}$	$\theta_{3,2,6}$	$\theta_{6,2,7}$	$\theta_{10,1,12}$	$\phi_{1,2,3,4}$
trans	Réseau du diamant	0.367	1.54	1.094	1.094	1.54	1.094	109°5	109°5	109°5	109°5	109°5	109°5	180°
cis	Variables R, θ , ϕ	27.031	1.54	1.094	1.094	1.54	1.094	109°5	109°5	109°5	109°5	109°5	109°5	0°
gauche	Variables R, θ , ϕ	8.789	1.54	1.094	1.094	1.54	1.094	109°5	109°5	109°5	109°5	109°5	109°5	60°
Géométries de départ	Méthode de minimisation	Energie finale	Géométrie finale	Paramètres géométriques des géométries finales										
trans	36 variables X, Y, Z	-0.739	1.5414	1.0936	1.0937	1.5432	1.0938	112°24	108°94	110°85	109°60	107°55	108°71	178°83
trans	36 variables R, θ , ϕ	-0.737	1.5411	1.0936	1.0935	1.5440	1.0933	112°18	108°79	110°71	109°43	107°46	108°75	178°26
cis	36 variables R, θ , ϕ	3.565	1.5450	1.0953	1.0927	1.5471	1.0943	116°90	107°77	112°17	112°14	104°17	110°17	7°41
cis	36 variables R, θ , ϕ	-0.124	1.5375	1.0914	1.0919	1.5398	1.0901	115°37	109°18	110°79	109°72	104°78	110°78	56°71
cis	36 R, θ , ϕ et 3 α , gauche	-0.733	1.5411	1.0936	1.0936	1.5438	1.0935	112°60	108°63	110°64	109°39	107°18	108°99	178°09
gauche	36 R, θ , ϕ et 3 α , trans	-0.729	1.5414	1.0940	1.0937	1.5429	1.0928	112°34	108°84	110°63	109°59	107°04	108°84	178°35

Minimisation du butane.

Les valeurs de l'énergie empirique sont données en kcal/moles. Les distances interatomiques R sont exprimées en Å, les angles de liaisons θ et les angles dièdres ϕ en degrés. Les numérotations utilisées pour les atomes de la molécule de butane sont celles indiquées sur la Figure 1a.

Tableau 7

Conformations initiales	Méthode	Energie initiale	R_{C-C}	R_{C-H}	θ_{C-C-C}	Paramètres géométriques des géométries initiales					
						$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,6}$	$\phi_{4,5,6,1}$	$\phi_{5,6,1,2}$	$\phi_{6,1,2,3}$
Chaise	Réseau du diamant	-0.121	1.5400	1.0940	109°50	-60°	60°	-60°	60°	-60°	60°
Croisée	Réseau du diamant + symétrie	5.857	1.5400	1.0940	109°5	-60°	30°	30°	-60°	30°	30°
Bateau	Réseau du diamant + symétrie	17.914	1.5400	1.0940	109°5	0°	-60°	60°	0°	-60°	60°
Géométrie d'ordre zéro	Méthode de minimisation utilisée	Energie minimisée	R_{C-C}	R_{C-H}	θ_{C-C-C}	Paramètres géométriques après minimisation					
						$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,6}$	$\phi_{4,5,6,1}$	$\phi_{5,6,1,2}$	$\phi_{6,1,2,3}$
Chaise	48 variables X, Y, Z	-1.340	1.5391	1.0926	110°93	-55°53	55°02	-55°53	56°50	-57°03	57°16
Chaise	48 variables R, θ , ϕ	-1.256	1.5402	1.0939	110°67	-58°37	59°48	-58°10	55°41	-54°14	55°73
Bateau	48 variables X, Y, Z	3.789	1.5424	1.0938	111°72	-63°85	32°10	28°10	-61°45	30°37	30°60
Bateau	48 variables R, θ , ϕ	3.814	1.5398	1.0926	111°69	-62°48	29°66	31°35	-62°90	-29°64	30°57
Croisée	48 variables X, Y, Z	5.291	1.5400	1.0914	112°22	-4°47	48°37	-50°42	0°72	-54°17	56°19
Croisée	48 variables R, θ , ϕ	5.216	1.5405	1.0926	112°06	-3°11	56°72	-57°66	-5°50	-47°48	48°50
Bateau	R, θ , ϕ + 6 variables α_i	-1.371	1.5408	1.0939	111°56	-53°22	54°06	-54°90	55°19	-55°30	54°22
Croisée	R, θ , ϕ + 6 variables α_i	-1.271	1.5402	1.0927	110°67	-58°01	56°05	-54°58	55°55	-58°07	59°08

Minimisation du cyclohexane.

Les valeurs des énergies sont exprimées en kcal/mole. Les distances interatomiques R_{C-C} et R_{C-H} sont les moyennes des valeurs obtenues et s'expriment en Å. Les six angles dièdres ϕ_{ijkl} (voir la numérotation decycle Figure 1d) et les angles θ_{CCC} moyens sont donnés en degrés.

minimisées et les énergies correspondantes calculées (Tableau 7) montrent que nous n'avons pas obtenu la conformation *chaise* la plus stable. Ces deux derniers calculs conduisent donc à un faux minimum. (β) Une minimisation avec comme variables $3N-6=48$, coordonnées internes R , θ , ϕ et 6 variables auxiliaires α_i définies précédemment. La minimisation conduit à la forme *chaise*, conformation la plus stable de la molécule de cyclohexane caractérisée par son énergie et ses paramètres géométriques (Tableau 7). La forme *croisée* (Fig. 1e), qui correspond à un faux minimum, n'a pas été obtenue.

(iii) Cyclohexane croisé (Fig. 1e). (α) La minimisation de l'énergie de la conformation dite *croisée* de la molécule de cyclohexane, en utilisant comme variables indépendantes $3N-6=48$, coordonnées cartésiennes X , Y , Z ou $3N-6=48$, coordonnées internes R , θ , ϕ , ne conduit pas à la conformation *chaise* qui correspond au véritable minimum de l'énergie (Tableau 7). On obtient donc un faux minimum. (β) L'utilisation simultanée des variables indépendantes R , θ , ϕ et de 6 variables auxiliaires α_i permet au contraire de "sortir" du faux minimum que représente la conformation *croisée* de la molécule de cyclohexane. La valeur de l'énergie et les paramètres géométriques obtenus après minimisation de

la forme croisée sont caractéristiques de la forme *chaise* (Tableau 7).

Ces résultats (Tableau 7) montrent que la technique de minimisation utilisant les variables auxiliaires α_i conduit, quelle que soit la géométrie de départ (forme *bateau* ou forme *croisée*), à la géométrie de la conformation la plus stable: la conformation *chaise*.

Comme nous nous intéressons surtout à la géométrie de la conformation la plus stable, nous calculons, pour la molécule de cyclohexane dans la conformation *chaise*, la moyenne arithmétique de tous ses paramètres géométriques caractéristiques obtenus à l'aide des calculs précédents. Nous comparons ces valeurs (Tableau 8) à des résultats expérimentaux et à des valeurs calculées. Compte tenu de l'écart entre les différentes valeurs calculées (Tableau 8) et cette moyenne (Tableau 8), on constate que les écarts entre nos résultats et les valeurs expérimentales sont comparables à ceux observés pour d'autres calculs (Tableau 8).

Les différences d'énergie entre les trois conformations du cyclohexane (*chaise-bateau-croisée*) sont comparables aux valeurs expérimentales ou calculées correspondantes en choisissant comme énergie de référence (énergie zéro) celle de la conformation la plus stable (Tableau 9).

Tableau 8

Paramètres géométriques	Expérimentaux			Calculés						
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R_{C-C}	1.528	1.528	1.526	—	—	—	1.512	1.533	1.530	1.5400 ± 0.0009
R_{C-H}	1.104	1.119	—	—	—	—	1.223	—	—	1.0932 ± 0.0007
θ_{CCC}	111°55	111°05	111°3	111°5	109°47	111°1	112°8	110°9	111°3	$110°96 \pm 0°60$
θ_{CCH}	—	108°8	—	—	—	—	110°2	—	—	$109°70 \pm 0°60$
θ_{HCH}	—	110°0	—	—	—	—	100°1	—	—	$107°10 \pm 0°60$
ϕ_{CCCC}	54°5	55°9	—	54°7	60°	55°8	50°8	56°4	55°3	$56°2 \pm 1°2$

Conformation stable du cyclohexane.

Les distances interatomiques R sont exprimées en Å. Les angles de liaisons θ et l'angle dièdre ϕ en degrés. °Réf. 67, °Réf. 68, °Réf. 38, °Réf. 39, °Réf. 40, °Réf. 43, °Réf. 69, °Réf. 6b, °ce travail.

Tableau 9

Conformation	Calcul ab-initio	Calcul semi empirique	Autres calculs empiriques	Enermol	Expérience
			5.1 ^d ; 5.33 ^a 5.26 ^f ; 6.79 ^a 4.86 ^h ; 4.75 ⁱ 5.6 ^d ; 6.92 ^a 5.80 ^f ; 6.83 ^a 6.59 ^h ; 5.25 ⁱ	5.10 ^f 6.60 ^f	5.21 ^a 4.79 ± 0.94 ^a 5.9 ± 0.6 ^h 5.3 ± 0.3 ⁱ 5.5 ± 0.3 ^m
Croisée	6.05 ^a	4.8 ^c			
Bateau	7.19 ^a	5.0 ^c			

Energie du cyclohexane.

Les différences d'énergie s'expriment en kcal/mole et sont calculées par rapport à l'énergie de la forme *chaise* prise comme zéro de référence. °Réf. 70, °Réf. 71, °Réf. 69, °Réf. 72, °Réf. 40, °Réf. 43, °Réf. 39, °Réf. 38, °Réf. 73, °ce travail, °Réf. 74, °Réf. 75, °Réf. 76, °Réf. 77, °Réf. 78.

Cyclopentane

(i) *Géométrie*. La molécule de cyclopentane dans sa conformation la plus stable⁷⁹⁻⁸⁶ n'est pas plane. Ses différentes conformations peuvent être caractérisées par deux paramètres indépendants (q et ϕ) où ϕ représente la phase de la déformation et q son amplitude.⁸⁵ Nous avons calculé différentes conformations de la molécule de cyclopentane pour différentes valeurs des paramètres q et ϕ . Pour cela nous utilisons un calcul analogue à celui de Bartell,⁸⁵ qui permet d'obtenir dans un premier temps les coordonnées du squelette carboné. Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont ensuite calculées pour chaque conformation à l'aide d'un programme auxiliaire. Nous obtenons ainsi les coordonnées de la molécule de cyclopentane pour les différentes conformations caractérisées par les deux paramètres q et ϕ .

(ii) *recherche de la conformation stable*. A partir des géométries définies précédemment et caractérisées par les paramètres q et ϕ , nous calculons l'énergie empirique de la molécule de cyclopentane. Nous effectuons ce calcul pour différentes valeurs de ϕ en gardant l'amplitude de la déformation du cycle constante. En accord avec Bartell⁸⁵ nous trouvons que l'énergie de ces différentes conformations est indépendante de ϕ . Pour une valeur donnée de $\phi = 0$, nous calculons ensuite l'énergie empirique de la molécule de cyclopentane pour différentes valeurs de q . Le minimum de l'énergie s'obtient pour $q = 0.42$ (Fig. 2),

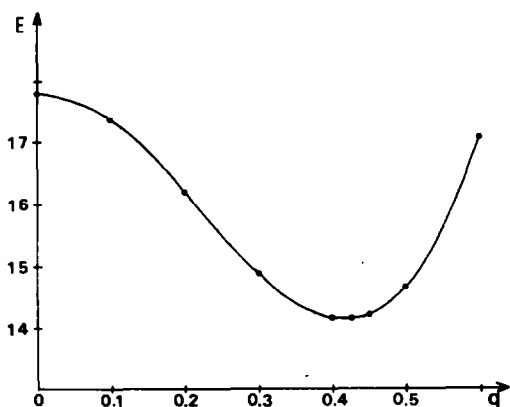


Fig. 2

résultat en bon accord avec les valeurs expérimentales et calculées indiquées dans le Tableau 10. La différence d'énergie entre la conformation plane caractérisée par $q = 0$ et la conformation "plissée" la plus stable ($q = 0.42$) est de 3.6 kcal/moles. Cette valeur est comparable à celle trouvée par Pitzer (4.8 kcal/mole),⁸⁰ à l'aide d'un calcul empirique analogue.

(iii) *Minimisation de l'énergie empirique à l'aide de la méthode simpliciale*. Nous avons ensuite minimisé l'énergie empirique de la molécule de cyclopentane calculée à partir des géométries de deux conformations particulières de cette molécule. Nous caractérisons ces deux conformations étudiées précédemment (selon le modèle de Bartell⁸⁵) par $q = 0$, $\phi = 0$, conformation plane

Tableau 10. Comparaison avec l'expérience des valeurs de q et de ΔE du cyclopentane

Méthode	Thermo-dynamique	Spectroscopie	Diffraction électronique	Calcul empirique
q	0.48 ^a	0.479 ^b 0.47 ^c	0.427 ^d	0.49 ^e 0.427 ^f ; 0.42 ^g
ΔE	4.8 ^a	5.21 ^c	—	3.6 ^g

Les différences d'énergie entre la forme plane $q = 0$ et la forme plissée du cyclopentane s'expriment en kcal/mole.

^aRéf. 80, ^bRéf. 87, ^cRéf. 88, ^dRéf. 85, ^eRéf. 40, ^fRéf. 89, ^gCe travail.

et $q = 0.42$, $\phi = 0$, conformation plissée. Les variables géométriques de ces deux conformations particulières sont déterminées en utilisant la méthode de Bartell.⁸⁵ Nous indiquons ces valeurs dans le tableau 11 ainsi que les valeurs correspondantes de l'énergie. Nous avons minimisé cette énergie en utilisant les différentes méthodes décrites précédemment.

(a) *Conformation "plissée"*: $q = 0.42$. A partir de la géométrie "d'ordre zéro" (Tableau 11), de la conformation "plissée" de la molécule de cyclopentane, nous avons effectué deux types de minimisation: (α) Une minimisation avec comme variables $3N-6 = 39$ coordonnées cartésiennes X, Y, Z de la molécule (N nombre d'atomes de la molécule); (β) Une minimisation avec comme variables $3N-6 = 39$ coordonnées internes R, θ, ϕ de la molécule.

Nous indiquons dans le Tableau 11 les valeurs de l'énergie minimisée et les paramètres géométriques correspondants de la molécule de cyclopentane. Pour les distances carbone-carbone, R_{CC} , les distances carbone-hydrogène, R_{C-H} et les angles de liaisons θ_{CCC} du cycle, les valeurs indiquées sont les moyennes arithmétiques sur toutes les valeurs calculées de la molécule.

Ces résultats (Tableau 11) montrent que les deux minimisations conduisent à une conformation "plissée" plus stable que celle de départ. Les paramètres géométriques et les valeurs de l'énergie après minimisation sont comparables dans les deux cas.

(b) *Conformation plane*: $q = 0$. A partir de la géométrie "d'ordre zéro" de la conformation plane de la molécule de cyclopentane, nous avons effectué trois types de minimisations: (α) Deux minimisations du même type que précédemment sont effectuées à partir de la conformation plane du cyclopentane. (β) Une minimisation avec comme variables $3N-6 = 39$ coordonnées internes R, θ, ϕ et 5 variables auxiliaires α_i . Nous indiquons dans le Tableau 11 les variables géométriques utilisées et les énergies des conformations obtenues après minimisation. Nous constatons que les deux premières minimisations ne conduisent pas à une déformation importante du cycle plan initial. Ces deux minimisations conduisent à un faux minimum. La troisième minimisation fait intervenir, en plus des 39 variables R, θ et ϕ , 5 variables auxiliaires α_i . Elle conduit à une conformation plissée, comme le montrent les valeurs de l'énergie et les paramètres géométriques obtenus après minimisation (Tableau 11).

Tableau 11

Conformations initiales	Méthode	Energie initiale	Paramètres géométriques des géométries initiales							
			R_{C-C}	R_{C-H}	θ_{CCC}	$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,1}$	$\phi_{4,5,1,2}$	$\phi_{5,1,2,3}$
Forme plane $q = 0$	Modèle de Bartell ⁸⁵	17.820	1.5460	1.1130	108°00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Forme plissée $q = 0.42$	Modèle de Bartell ⁸⁵	14.248	1.5460	1.1130	104°46	-13°16	-13°16	34°34	-42°29	34°34

Géométrie d'ordre zéro	Méthode de minimisation	Energie minimisée	Paramètres géométriques après minimisation							
			R_{C-C}	R_{C-H}	θ_{CCC}	$\phi_{1,2,3,4}$	$\phi_{2,3,4,5}$	$\phi_{3,4,5,1}$	$\phi_{4,5,1,2}$	$\phi_{5,1,2,3}$
Forme plissée $q = 0.42$	39 variables X, Y, Z	11.594	1.5401	1.0941	104°98	-13°22	-11°18	31°50	-39°11	32°31
Forme plissée $q = 0.42$	39 variables R, θ , ϕ	11.483	1.5393	1.0938	105°31	-13°30	-9°70	28°98	-37°20	31°23
Forme plane $q = 0$	39 variables X, Y, Z	14.699	1.5397	1.0945	107°99	-0°36	-0°18	0°66	-0°88	0°76
Forme plane $q = 0$	39 variables R, θ , ϕ	14.394	1.5369	1.0927	107°85	-3°65	7°77	-8°88	6°64	-1°84
Forme plane $q = 0$	39 variables R, θ , ϕ + 5 variables α_i	11.533	1.5387	1.0938	105°35	-13°38	-9°44	28°63	-36°87	31°10

Les distances interatomiques R_{CC} et R_{CH} sont les moyennes des valeurs calculées. Elles sont données en Å.
L'angle de liaison θ_{CCC} est la valeur moyenne des angles de liaisons calculés. Sa valeur est exprimée ainsi que celle des six angles dièdres ϕ qui caractérisent le squelette de la molécule de cyclopentane.

Nous comparons dans le Tableau 12 les valeurs moyennes (moyenne arithmétique) des paramètres géométriques des trois conformations stables obtenues après minimisation, avec les paramètres géométriques expérimentaux et calculés correspondants. Nous constatons que, compte tenu de l'écart entre les différentes valeurs calculées (Tableau 11) et cette moyenne (Tableau 12), il existe un accord satisfaisant entre nos résultats et les valeurs expérimentales ou calculées correspondantes. La conformation la plus stable de la molécule de cyclopentane est bien une conformation "plissée". La minimisation de l'énergie de la molécule de cyclopentane, à partir de la conformation plane, peut conduire au vrai minimum à condition d'utiliser des variables auxiliaires α_i .

Tétraméthyl-1,1,5,5 cyclodécane

La structure du squelette carboné de ce composé est connue expérimentalement grâce aux rayons X effectués sur le tétraméthyl-4,4,8,8 cyclodécanoïque-1.^{90*} Cette structure ne correspond pas à une conformation stable. Des calculs empiriques⁹¹ ont montré qu'il s'agissait d'une moyenne pondérée entre deux conformations stables A et B. Cette molécule est donc un bon exemple pour vérifier la validité des paramètres empiriques introduits dans un programme.

La géométrie "d'ordre zéro" de la molécule de tétraméthyl-1,1,5,5 cyclodécane est obtenue en plaçant, à l'aide d'un programme auxiliaire, les atomes d'hydrogène

Tableau 12. Comparaison des paramètres géométriques, expérimentaux et calculés, du cyclopentane

Méthode Paramètres	Diffraction électronique	Calculs empiriques	ENERMOL ^d
R_{C-C}	1.539°; 1.546°	1.528 et 1.534°	1.5393 ± 0.0008
R_{C-H}	1.113°	—	1.0939 ± 0.0002
θ_{C-C-H}	111°7'	111°0 et 111°3'	110°57 ± 0°5

Les distances interatomiques R_{C-C} et R_{C-H} sont données en Å.
L'angle de liaison θ s'exprime en degrés.

*Réf. 81, °Réf. 85, °Réf. 6b, °Ce travail.

sur le squelette carboné expérimental⁹⁰ de la molécule de tétraméthyl-4,4,8,8 cyclodécanoïque-1. A partir de cette géométrie nous calculons et minimisons l'énergie du tétraméthyl cyclodécane par rapport à $3N-6 = 120$ coordonnées cartésiennes X, Y, Z. La géométrie de la conformation obtenue est comparée à celle de la conformation la plus stable: A, calculée par Dunitz.⁹¹ La Fig. 3 compare les valeurs des angles dièdres du cycle de la conformation A⁹¹ avec celles de la géométrie de la conformation que nous avons calculée. Elle montre un bon accord entre nos résultats et les valeurs obtenues par Dunitz.⁹¹

Tri-tertiobutyl méthane (Fig. 4)

La détermination de la structure de cette molécule par diffraction électronique⁹² n'est pas univoque car plusieurs modèles différents sont en accord avec les résultats expérimentaux. Un calcul empirique a permis de choisir une structure convenable.¹⁴

*La structure du cyclodécane a été déterminée récemment par diffraction électronique.⁹⁴

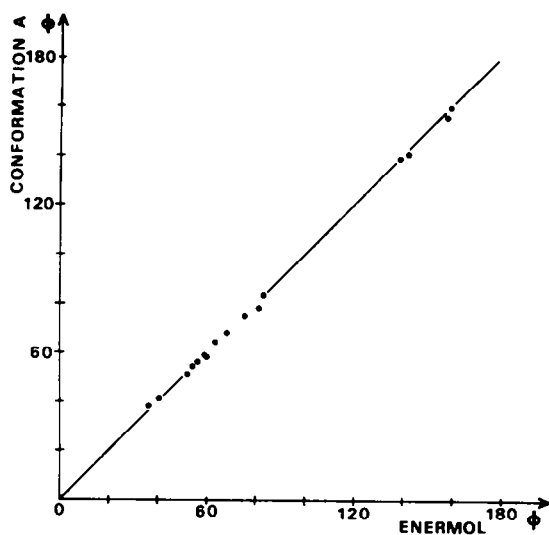


Fig. 3

A partir d'une géométrie "d'ordre zéro" déterminée par la méthode du réseau du diamant (voir Appendice), nous avons calculé l'énergie de la molécule de tri-tertiobutyl méthane (Fig. 4). Nous avons minimisé cette énergie en utilisant comme variables 9 coordonnées internes R , θ , ϕ de la molécule. Ces variables sont indiquées dans le Tableau 13. Au cours de la minimisation la symétrie initiale C_{3v} de la molécule n'est pas imposée, on impose seulement la symétrie C_3 . Remarquons que ces neuf variables suffisent pour définir entièrement la molécule de tri-tertiobutyl méthane, compte tenu de la symétrie C_3 imposée.

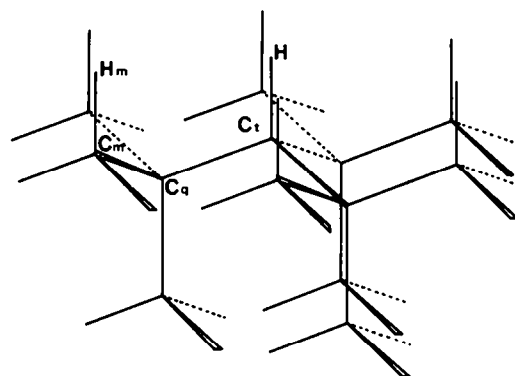


Fig. 4

La comparaison (Tableau 13) des paramètres géométriques obtenus après minimisation avec les valeurs expérimentales ou calculées correspondantes montre un accord satisfaisant.

CONCLUSION

Nous avons présenté les valeurs calculées des énergies et des paramètres géométriques de différents hydrocarbures.

A partir d'un jeu de coordonnées approchées¹⁸ la méthode simpliciale permet d'obtenir en une seule étape la géométrie d'énergie minimale d'une molécule. Sa structure permet d'imposer facilement certaines contraintes (de symétrie par exemple).

Comme toutes les méthodes décrites précédemment la méthode simpliciale peut conduire à des minimums

Tableau 13

Paramètres	EXP ^a	CFF3 ^b	JTB ^c	Schleyer ^d	ENERMOL ^e
$R_{(Ct-H)}$	1.111	1.100	1.112	1.098, 1.091, 1.088	1.110
$R_{(Ct-Cq)}$	1.611	1.569	1.595	1.592, 1.587, 1.601	1.660
$R_{(Cq-Cm)}$	1.548	1.528	1.552	1.544, 1.549, 1.549	1.564
$\theta_{(Ht-Ct-Cq)}$	101°6	100°9	102°4	99°8, 98°6, 101°9	101°13
$\theta_{(Cq-Ct-Cq)}$	116°0	116°5	115°5	117°2, 117°8, 115°9	116°37
$\theta_{(Ct-Cq-Cm)}$	113°0	114°7	112°5	114°6, 114°5, 113°3	117°06
$\theta_{(Cm-Cq-Cm)}$	105°8	108°8	106°2	104°1, 104°0, 105°3	100°93
$\theta_{(Cq-Cm-Hm)}$	114°2	111°4	112°4	113°0, 113°5, 111°6	114°40
$\phi_{(Ht-Ct-Cq-Cm)}$	10°8	16°4	15°8	15°0, 15°0, 15°5	17°
$\Delta\phi_{(Ct-Cq-Cm-Hm)}$	18°0	7°4	13°5	—	7°29 5°80*

^a Réf. 92, ^b Réf. 89, ^c Réf. 93, ^d Réf. 6b, ^e Ce travail.

Les longueurs de liaisons R sont données en Å, les angles de liaisons θ et les angles dièdres ϕ sont donnés en degrés.

Les indices qui caractérisent les paramètres géométriques de la molécule de tri-tertio-butyl méthane sont indiqués sur la Fig. 4. Ils ont la signification suivante (t = tertiaire, q = quaternaire, m = méthyl). Nous avons reporté (Fig. 4) ces indices sur les atomes correspondants.

* Nous indiquons deux valeurs de la variation $\Delta\phi$ de l'angle $\phi_{(Ct-Cq-Cm-Hm)}$ par rapport à la position décalée $\phi = 60^\circ$ de la géométrie initiale. On peut en effet observer (Fig. 4) que la molécule de tri-tertio-butyl méthane possède deux types de groupes méthyles caractérisés par leur position spatiale par rapport à l'atome d'hydrogène porté par le carbone Ct.

secondaires. La modification de sa structure par la rotation de groupes d'atomes permet d'éviter cet inconvénient. Cette étude montre que la méthode simpliciale utilisée est bien adaptée car on peut éviter les faux minimums à condition de définir des déformations géométriques qui seront suivies par le programme.

L'existence d'un bon accord entre les résultats de nos calculs et les valeurs expérimentales correspondantes montre que le choix des paramètres et des fonctions utilisés est convenable.

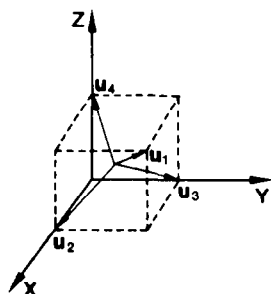
Nous nous proposons d'employer cette technique pour déterminer la conformation la plus stable de molécules complexes étudiées par ailleurs expérimentalement au Laboratoire.

APPENDICE

Utilisation pratique du réseau du diamant

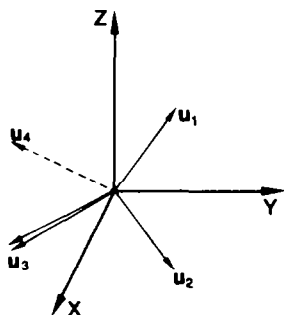
Dans le cas général, il suffit de repérer les atomes de la molécule étudiée sur un réseau du diamant, matérialisé par un modèle dans l'espace. La molécule ainsi définie se trouve alors placée dans une conformation particulière. A partir d'un atome choisi comme atome origine, de coordonnées: $X = 0, Y = 0, Z = 0$ et des quatre vecteurs unitaires u_i , on obtient de proche en proche, à l'aide de la relation (1), les coordonnées de tous les autres atomes de la molécule.

Détermination des vecteurs unitaires. Les valeurs de leurs paramètres directeurs dépendent du choix du système d'axes utilisé. Parmi ces possibilités, on pourra choisir:

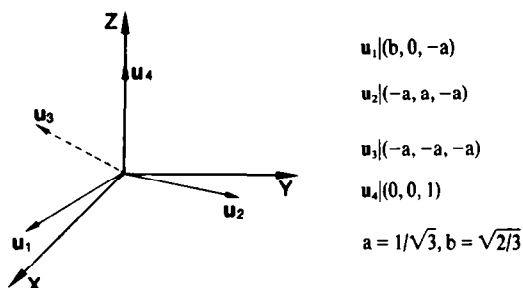


$$\begin{aligned} u_1 &| (a, a, a) \\ u_2 &| (a, -a, -a) \\ u_3 &| (-a, a, -a) \\ u_4 &| (-a, -a, +a) \\ a &= 1/\sqrt{3} \end{aligned}$$

Le système d'axes est défini par les arêtes du cube dans lequel on inscrit le tétraèdre de base. Si on prend comme unité de longueur la demi-arête de ce cube, toutes les coordonnées des sommets du réseau du diamant sont des nombres entiers dont la somme est alternativement de la forme $4p + 2$ et $4q + 3$ (p et q étant des nombres entiers); pour l'autre tétraèdre construit de la même façon sur ce cube, la somme des coordonnées est égale à $4p$ et $4q + 3$.



$$\begin{aligned} u_1 &| (0, a, b) \\ u_2 &| (0, a, -b) \\ u_3 &| (b, -a, 0) \\ u_4 &| (-b, -a, 0) \\ a &= 1/\sqrt{3}, b = \sqrt{2/3} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} u_1 &| (b, 0, -a) \\ u_2 &| (-a, a, -a) \\ u_3 &| (-a, -a, -a) \\ u_4 &| (0, 0, 1) \\ a &= 1/\sqrt{3}, b = \sqrt{2/3} \end{aligned}$$

Pour des molécules comme les stéroïdes, on peut définir un plan moyen de la molécule et déterminer les coordonnées de la plupart des atomes à partir d'une origine arbitraire, en utilisant seulement trois directions coplanaires u_1, u_2, u_3 (la quatrième direction u_4 , perpendiculaire au plan moyen, ne sera utilisée que pour les méthyles angulaires par exemple). Dans ces conditions, on peut repérer les atomes de la molécule par un jeu de coordonnées obliques (a, b, c) comme le montre la Fig. 5. Ces coordonnées ne sont pas indépendantes, mais sont liées par une relation linéaire qui dépend du choix du système de référence (ici: $b + c - a = 1$). Ce jeu de coordonnées nous permet ainsi de repérer les atomes du squelette carboné (C_1, C_2, C_3, C_4 , etc.).

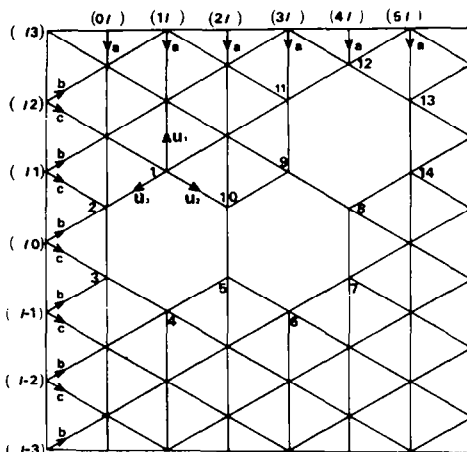


Fig. 5

Les trois vecteurs u_1, u_2, u_3 définis en 2C correspondant dans ce système de repérage à:

$$u_1(\Delta a = 0, \Delta b = 1), u_2(\Delta a = +1, \Delta b = 0) \text{ et } u_3(\Delta a = -1, \Delta b = -1).$$

Les coordonnées cartésiennes des atomes de carbone du stéroïde se calculeront simplement à partir de la relation 1, l'atome C_1 étant pris comme origine: soit $C_1(0, 0, 0)$. On aura pour les autres atomes:

$$c_1 c_2 = l u_3, c_2 c_3 = -l u_1, c_3 c_4 = l u_2, \text{ etc.}$$

Les atomes situés au-dessus ou au-dessous du plan de projection s'obtiennent en utilisant le vecteur unitaire u_4 .

Remarque: Cette dernière méthode peut aussi s'appliquer directement pour des molécules qui occupent tout le "réseau du diamant" à trois dimensions, à condition de repérer les positions

des atomes par quatre coordonnées obliques dont trois seulement sont indépendantes. Pratiquement, il sera plus simple de travailler sur un modèle matériel comme nous l'avons indiqué précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. L. Whitten, *Acc. Chem. Res.* **6**, 238 (1973).
- ²K. Jug, *Theor. Chim. Acta* **14**, 91 (1969).
- ³S. Diner, J. P. Malrieu et P. Claverie, *Theor. Chim. Acta* **13**, 1 (1969).
- ⁴C. Coulombeau et A. Rassat, *Tetrahedron* **28**, 4559 (1972).
- ⁵F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Chap. 12, M. S. Newman Ed., Wiley, New York (1956).
- ⁶Pour une revue détaillée et les références qui s'y rapportent voir: ^aJ. E. Williams, P. J. Stang et P. von R. Schleyer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **19**, 531 (1968); ^bE. M. Engler, J. D. Andose et P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
- ⁷H. A. Sheraga, *Chem. Rev.* **71**, 195 (1971).
- ⁸R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).
- ⁹J. Fournier et B. Waegell, *Tetrahedron* **26**, 3195 (1970); **28**, 3407 (1972).
- ¹⁰N. L. Allinger, M. T. Tribble, Ma. Miller et D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971).
- ¹¹A. Goursot-Leray et H. Bodot, *Tetrahedron* **27**, 2133 (1971).
- ¹²N. C. Cohen, *Tetrahedron* **27**, 789 (1971).
- ¹³N. L. Allinger, M. T. Tribble et M. A. Miller, *Tetrahedron* **28**, 1173 (1972).
- ¹⁴L. S. Bartell et H. G. Burgi, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5239 (1972).
- ¹⁵C. Altona et M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1995 (1970).
- ¹⁶R. F. McGuire, F. A. Mohany et H. A. Sheraga, *J. Phys. Chem.* **76**, 375 (1972).
- ¹⁷M. Eyring, D. Henderson et W. Jost, *Physical Chemistry. An advanced Treatise*, Vol. 4, *Molecular Properties*, Ed. D. Henderson, Academic Press, New York, 1970, Chap. 6, pp. 233 et 274.
- ¹⁸Y. Brunel, C. Coulombeau, H. Faucher, C. Morat et A. Rassat, *Tetrahedron* **29**, 233 (1973).
- ¹⁹J. A. Nelder et R. Mead, *Computer Journal* **7**, 308.
- ²⁰J. P. Chandler, *Q.C.P.E. Newsletters* **VIII**, 30 (1972).
- ²¹W. Murray, *Numerical methods for Unconstrained Optimization*, Chap. II, p. 26. Academic Press, London (1972).
- ²²*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special publication 11.* The Chemical Society, London (1958).
- ²³M. J. S. Dewar et N. C. Bairde, *Q.C.P.E. Newsletters* **7**, 52 (1971).
- ²⁴M. S. Gordon et J. A. Pople, *Q.C.P.E. Newsletters* **7**, 51 (1972).
- ²⁵P. M. Kuznesof, *Q.C.P.E. Newsletters* **8**, 37 (1972).
- ²⁶A. Crackett, *Q.C.P.E. Newsletters* **8**, 65 (1972).
- ²⁷V. Prelog, *Colloq. Ges. Physiol. Chem.* **14**, 288 (1963); *Pure Appl. Chem.* **9**, 119 (1964).
- ²⁸J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.* **490** (1941).
- ²⁹M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 2105 (1967).
- ³⁰D. Rogers et W. Klyne, *Tetrahedron Letters* **1441** (1972).
- ³¹K. B. Wiberg, *Computer Programming for Chemists*, Chap. V, p. 53. Benjamin, New York (1965).
- ³²R. Braid, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4087** (1970).
- ³³H. C. Urey et C. A. Bradley, *Phys. Rev.* **38**, 1969 (1931).
- ³⁴S. Califano, *Pure Appl. Chem.* **18**, 353 (1969).
- ³⁵T. Shimanouchi, *Pure Appl. Chem.* **7**, 131 (1963).
- ³⁶K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
- ³⁷N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. van Catledge et J. A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4345 (1967).
- ³⁸N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, J. J. Tyminski et F. van Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1199 (1965).
- ³⁹M. Bixon et S. Lifson, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967).
- ⁴⁰J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961); **84**, 3355 (1962).
- ⁴¹J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 4059 (1963); **86**, 4854 (1964); **89**, 7036 (1967).
- ⁴²A. I. Kitaygorodsky, *Tetrahedron* **9**, 183 (1960); **14**, 230 (1961).
- ⁴³R. Bucourt et D. Hainaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4562** (1967); **501** (1965); **1366** (1964).
- ⁴⁴R. Bucourt et D. Hainaut, *C.R. Acad. Sci. Paris* **3305** (1964).
- ⁴⁵A. Abe, R. L. Jernigan et P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 631 (1966).
- ⁴⁶P. Geneste et G. Lamaty, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4456** (1967).
- ⁴⁷G. J. Gleicher et P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 582 (1967).
- ⁴⁸F. V. Brutcher et W. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2233 (1962).
- ⁴⁹A. J. Kalb, A. L. M. Chung et T. L. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2938 (1966).
- ⁵⁰T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **16**, 399 (1948).
- ⁵¹J. H. Jeans, *Mathematical Theory of Electricity and Magnetism*, 5th Edn., p. 377. Cambridge University Press.
- ⁵²J. M. Lehn et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1113** (1963).
- ⁵³E. B. Wilson Jr., J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular vibrations*, McGraw Hill, New York (1955). Chaps 2 et 8.
- ⁵⁴G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2. Van Nostrand, New York (1959).
- ⁵⁵S. Weiss et G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **48**, 962 (1968).
- ⁵⁶T. R. Ferguson et C. L. Beckel, *J. Chem. Phys.* **59**, 1905 (1973).
- ⁵⁷K. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2430 (1953).
- ⁵⁸G. J. Stasz, N. Sheppard et D. H. Rank, *J. Chem. Phys.* **16**, 704 (1945).
- ⁵⁹L. S. Bartell et D. A. Khol, *J. Chem. Phys.* **39**, 3097 (1963).
- ⁶⁰J. E. Piercy et M. G. S. Rao, *J. Chem. Phys.* **46**, 3951 (1967).
- ⁶¹J. R. Hoyland, *J. Chem. Phys.* **49**, 2563 (1968).
- ⁶²L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre et J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 693 (1973).
- ⁶³Sachse, *Chem. Ber.* **23**, 1890 (1963); *Z. Physik. Chem.* **10**, 203 (1892).
- ⁶⁴C. W. Beckett, K. S. Pitzer et R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2488 (1947).
- ⁶⁵D. H. R. Barton, *Quart. Rev.* **10**, 44 (1956).
- ⁶⁶E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrisson, *Conformational Analysis*. Interscience, New York (1965); ^aM. Hanack, *Conformation Theory*, Academic Press, New York (1965); ^bJ. M. Lehn, in *Conformational Analysis—Scope and Limitations* (Edited by G. Chiurdoglu). Academic Press, New York (1971).
- ⁶⁷M. Davis et O. Hassel, *Acta. Chem. Scand.* **17**, 1181 (1963).
- ⁶⁸H. J. Geise, H. R. Buys et H. C. Mijlhoff, *J. Mol. Struc.* **9**, 447 (1971).
- ⁶⁹A. Komornicki et J. W. McIver, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4512 (1973).
- ⁷⁰J. R. Hoyland, *J. Chem. Phys.* **50**, 2775 (1969).
- ⁷¹K. E. Howlett, *J. Chem. Soc.* **4353** (1957).
- ⁷²N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5727 (1959).
- ⁷³P. Haze Broek et L. J. Oosterhoff, *Disc. Farad. Soc.* **10**, 87 (1951).
- ⁷⁴N. L. Allinger et L. A. Freiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2393 (1960).
- ⁷⁵W. S. Johnson, J. L. Margrave, V. J. Bauer, M. A. Frisch, L. H. Dreger et W. N. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1255 (1960).
- ⁷⁶W. S. Johnson, J. L. Margrave, V. J. Bauer, M. A. Frisch, L. M. Dreger et W. N. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 606 (1961).
- ⁷⁷F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm et A. J. Berlin, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 386 (1962).
- ⁷⁸J. L. Margrave, M. A. Frisch, R. G. Bautista, R. L. Clarke et W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 546 (1963).

- ⁷⁹J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer et R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2483 (1947).
- ⁸⁰K. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3213 (1959).
- ⁸¹A. Almenningen, O. Bastiansen et P. N. Skancke, *Acta. Chem. Scand.* **15**, 711 (1961).
- ⁸²R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- ⁸³C. Ovannes et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3601 (1965).
- ⁸⁴G. Dallinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 906 (1968).
- ⁸⁵W. J. Adams, H. J. Geise et L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5013 (1970).
- ⁸⁶T. R. Ferguson et C. L. Beckel, *J. Chem. Phys.* **59**, 1905 (1973).
- ⁸⁷J. R. Durig et D. W. Wertz, *J. Chem. Phys.* **49**, 2118 (1968).
- ⁸⁸L. A. Carriera, G. J. Giang et W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **56**, 1440 (1972).
- ⁸⁹S. Lifson et A. Warshel, *J. Chem. Phys.* **49**, 5116 (1968).
- ⁹⁰J. D. Dunitz et H. Eser, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1565 (1967).
- ⁹¹J. D. Dunitz, H. Eser, M. Bixon et S. Lifson, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1572 (1967).
- ⁹²H. B. Burgi et L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5236 (1972).
- ⁹³J. Jacob, M. Bradford-Thomson et L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **47**, 3736 (1967).
- ⁹⁴R. L. Hilderbrandt, J. D. Wieser et L. K. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8598 (1973).
- ⁹⁵A. L. Verna, W. F. Murphy et H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **60**, 1540 (1974).