

**CARACTERISATION ENERGETIQUE DES SITES
DE FIXATION DE LIAISONS HYDROGENE
DANS LES AMINONITRILES PAR LA METHODE
DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE**

Nahossé ZIAO¹, Jean-Yves LE QUESTEL², Yao Thomas N'GUESSAN³

¹*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie du Milieu, UFR SFA, Université d'Abobo-Adjamé, 02 BP 801 ABIDJAN 02, COTE-D'IVOIRE;*

²*Laboratoire de Spectrochimie et Modélisation, EA 1149, FR 2465, Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 92208 44322 NANTES Cedex 3- FRANCE*

³*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, UFR SSMT, Université de Cocody, 22 BP 582 ABIDJAN 22- CÔTE-D'IVOIRE;*

Summary: *The relative hydrogen-bond acceptor abilities of amino and nitrile nitrogens inside aminonitriles ($Me_2N-T-C\equiv N$) compounds have been investigated using thermodynamical and spectroscopic parameters via theoretical calculations (B3LYP/6-31+G** level). A water molecule has been used as hydrogen bond donor (HBD). The calculations show that in the push-pull family, in which T is a transmitter of resonance effects, the hydrogen-bonding ability of the nitrile nitrogen is increased by conjugative interactions between the lone pair of the amino substituent (Me_2-) and the $C\equiv N$ group: a clear example of resonance-assisted hydrogen bonding (RAHB). The strength of the hydrogen-bonds on the nitrile nitrogen in this family follows the experimental order of hydrogen bond basicity as observed in solution through the pK_{HB} scale.*

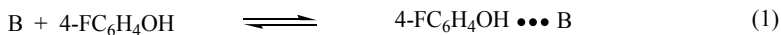
Keywords : *Hydrogen Bond, aminonitriles, pK_{HB} scale, Basis Set Superposition Error (BSSE)*

*Correspondance : Email: nahosse_ziao@yahoo.fr

I - INTRODUCTION

La liaison hydrogène (liaison H) est d'une importance capitale pour la cohésion de la matière^[1]. En effet, elle est l'une des plus importantes interactions intermoléculaires impliquées dans la chimie supramoléculaire et notamment les interactions protéines-ligands^[2] et l'ingénierie des cristaux^[3, 4]. De façon générale, les molécules sont polyfonctionnelles, c'est-à-dire qu'elles comportent plusieurs hétéroatomes susceptibles de recevoir des liaisons H. Dès lors, il apparaît important de pouvoir caractériser le(s) site(s) préférentiel(s) de fixation de liaison H. On trouve, cependant, très peu de travaux consacrés à l'étude de la compétition entre différents sites au sein d'une même structure moléculaire. Citons, tout de même, les travaux de Etter et Reutzel^[5] qui, les premiers, ont tenté de classer le pouvoir accepteur de liaison H (ALH) de différentes fonctionnalités organiques. Plus récemment, des travaux ont porté sur l'étude de la compétition entre atomes d'azote et d'oxygène^[6-8] ou entre atomes d'azotes amino et nitrile^[9] dans différents motifs structuraux.

L'étude de la liaison H peut se faire en solution, à l'état solide ou par des calculs théoriques. Depuis les travaux de pionnier de Taft et son groupe^[10, 11], la force de la liaison H peut être caractérisée à travers une échelle dite *échelle* pK_{HB} . Celle-ci est définie à l'aide de la variation d'enthalpie libre de complexation des sites accepteurs de liaison H (équations (1)-(3)).



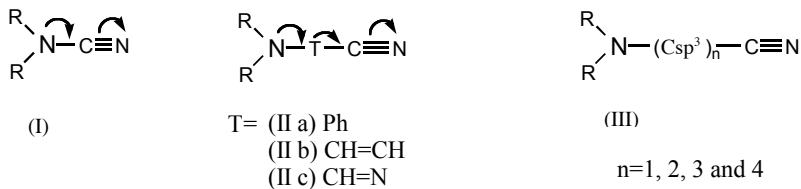
$$K = \frac{[\text{Complexe de liaison H}]}{[B][4 - FC_6H_4OH]} \quad \text{avec } K \text{ en } \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

$$pK_{HB} = \log_{10} K = -\frac{\Delta G_{298}^0}{5,71} \quad \text{avec } \Delta G_{298}^0 \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

Cette échelle utilise comme référence la réaction de formation, dans le tétrachlorométhane, des complexes 1:1 de liaisons H entre un ALH et un donneur de liaison H (ou DLH), le parafluorophénol, à 298 K. Dans une mise au point récente^[12], environ 1000 valeurs de pK_{HB} ont été recensées pour un grand nombre de familles de bases organiques telles que les composés azotés^[13], oxygénés^[14-17], soufrés^[18] et carbonés^[19], ce qui donne au chimiste une base de données énergétiques inégalée sur la liaison H. Outre l'étendue de fonctionnalités chimiques couverte par l'échelle pK_{HB} , la relation (3) montre qu'elle constitue une échelle d'énergie de Gibbs et celle-ci couvre un domaine très étendu^[12]. A l'état solide, l'étude de la liaison H se fait essentiellement par l'exploitation des informations contenues dans la base de données cristallographiques de Cambridge (CSD)^[20]. Dans ce travail, il s'agit plutôt d'une étude théorique de la liaison H. Celle-ci a consisté à calculé les paramètres géométriques, énergétiques et spectroscopiques des complexes de liaisons H dans les aminonitriles (figure 1). Ce travail fait suite à un précédent^[9] concernant également les aminonitriles et dans lequel nous n'avions calculé que les paramètres théoriques des molécules libres, c'est-à-dire exemptes de liaisons H. Les aminonitriles sont des molécules comportant à la fois des azotes amino et nitrile séparés par une chaîne hydrocarbonée notée T et appelée *transmetteur*. Le transmetteur T, qui peut être saturé ou insaturé, est susceptible de transmettre les effets électroniques de

conjugaison entre les deux atomes. Lorsque T est insaturé, les fragments moléculaires constituent alors des systèmes "push-pull".

FIGURE 1: Schématisation générale des aminonitriles



(I), (IIa-c), (III) R= H, Csp³

II - METHODOLOGIE

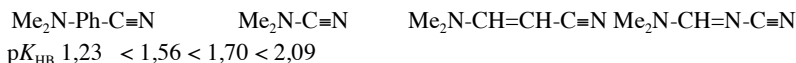
2.1 - Définition des molécules modèles

Pour la nécessité de la modélisation moléculaire, des molécules modèles ont été définies dans lesquelles les radicaux R sont des groupes méthyles (Tableau I).

TABLEAU I : Définition des molécules modèles utilisées dans ce travail. Les hétéroatomes qui nous intéressent sont en gras.

Motifs	Modèle	Nomenclature
I	1 Me ₂ N-C≡N	Diméthylcyanamide
IIa	2 Me ₂ N-Ph-C≡N	p-diméthylaminobenzonitrile
IIb	3 Me ₂ N-CH=CH-C≡N	3-diméthylaminoacrylonitrile
IIc	4 Me ₂ N-CH=N-C≡N	1-cyano-2-diméthylamino-1-aza-2-éthène
III	5 Me ₂ N-(CH ₂) ₂ -C≡N	3-diméthylaminopropionitrile

Lorsque T transmet les effets de résonance, la paire libre de l'azote amino se délocalisant vers le site C=N, doit être moins disponible pour interagir avec un DLH. Ces effets ont été vérifiés expérimentalement de façon quantitative en solution sur l'échelle pK_{HB} pour plusieurs systèmes bifonctionnels. L'évolution de cette propriété a été jusqu'à présent caractérisée de la façon la plus complète dans la famille des nitriles, dans laquelle la séquence ci-dessous a été observée ^[21,22]:



2.2 - Les calculs théoriques

Dans ce travail, les calculs théoriques ont été faits avec la méthode de la fonctionnelle de la densité (B3LYP/6-311+G**// B3LYP/6-31+G**) signifiant que toutes les optimisations géométriques des molécules et leurs complexes de liaison H avec l'eau ont été faites au niveau B3LYP/6-31+G** et le calcul des énergies électroniques au niveau B3LYP/6-311+G** afin d'obtenir des énergies d'interaction plus précises. La présence des fonctions diffuses est importante pour prendre en compte les doublets libres des hétéroatomes.

Dans le but de réduire la complexité et le temps des calculs, le parafluorophénol, sonde expérimentale utilisée dans la construction de l'échelle pK_{HB} , a été remplacé par l'eau. L'ensemble des calculs a été réalisé avec les logiciels Gaussian 94 et Gaussian 98 ^[23] et les géométries des monomères et des complexes de liaison H ont été totalement optimisées. Lors de l'approche des atomes d'azotes sp^3 et sp dans les aminonitriles la distance $d(\text{N}\dots\text{H})$ initiale a toujours été positionnée à 2 Å et l'angle de la linéarité $\text{OH}\dots\text{N}$, à 180°. Les angles $\text{N}_{sp}\dots\text{H-O}$ et $\text{R}_{\text{substituant}}-\text{N}_{sp^3}\dots\text{H}$ relatifs à la direction d'approche du

DLH des interactions, quant à eux, ont été pris égaux à 180° et 120° avant l'optimisation, respectivement pour les sites amino et nitrile. Les fréquences de vibrations ont été calculées dans l'approximation harmonique puis les paramètres énergétiques à une pression et une température respectives de 1 atm et 298,15 K.

L'optimisation géométrique des complexes fournit la contribution électronique à l'énergie d'interaction (contenant les énergies de répulsion nucléaires). Dans l'approximation des gaz parfaits, les contributions de rotation et de translation à l'énergie électronique sont données par la relation (4) :

$$\Delta E_{trans} = \Delta E_{rot} = -\frac{3}{2}RT \quad (4)$$

Il en résulte donc que la variation d'énergie interne à 298 K est décrite par la relation (5) dans laquelle $\Delta ZPVE$ est la variation de l'énergie vibrationnelle au point zéro (zero point vibrational energy):

$$\Delta E_{298} = \Delta E_{el} + \Delta ZPVE + \Delta E_{vib,therm} - 3RT$$

De la relation (5), on déduit la relation (6) donnant la variation d'enthalpie:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta E_{298} = -RT \quad (6)$$

La correction de l'erreur sur les fréquences induite par l'approximation des gaz parfaits se fait par l'utilisation d'un facteur correctif, dépendant du niveau de théorie utilisé (0,97 pour B3LYP/6-31+G**) [24]. Quant à la variation d'entropie de complexation (équation (7)), elle s'obtient par l'addition des variations d'entropie de translation, de rotation et de vibration:

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{trans} + \Delta S_{rot}^0 + \Delta S_{vib}^0 \quad (7)$$

L'enthalpie libre des équilibres de complexation se calcule alors simplement par la relation (8):

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{rot}^0 + T \cdot \Delta S_{298}^0$$

Dans le complexe, chaque orbitale moléculaire étant développée dans une base plus étendue que celle de la molécule libre ou monomère, il en résulte une stabilisation excessive du complexe. Cette dernière a été corrigée par la prise en compte de "l'erreur de superposition des bases" ou BSSE (Basis Set Superposition Error)^[25]. Le passage de l'énergie électronique, calculée avec une base plus étendue (B3LYP/6-311+G**) et corrigée de la BSSE, à l'enthalpie de la réaction a été effectué à partir des paramètres thermodynamiques obtenus au niveau B3LYP/6-31+G**.

Un autre moyen de caractériser la force des liaisons H, basé sur la mise en œuvre de la spectrométrie vibrationnelle et plus particulièrement de l'IRTF, est apporté par la mesure du déplacement de fréquence $\Delta\nu(\text{XH})$ de la vibration d'élongation du donneur de liaison H lors de la formation d'un complexe. Ce paramètre est généralement considéré comme définissant une échelle spectroscopique de basicité de liaison H. Disposant des valeurs expérimentales mesurées sur le(les) site(s) ALH des différents composés étudiés, il a été procédé à une confrontation des déplacements de fréquence *théoriques* calculés avec l'eau aux données *expérimentales* observées *en solution* dans CCl_4 avec le *méthanol*, d'utilisation plus aisée. S'il apparaît clairement que les valeurs absolues de ces paramètres peuvent être très différentes, leur évolution *relative* peut révéler des informations intéressantes.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Descripteurs énergétiques

Le $\text{p}K_{\text{HB}}$ étant basé sur la mesure d'une énergie de Gibbs, le descripteur théorique a priori le plus approprié pour une comparaison avec les données expérimentales semble être la variation d'enthalpie libre théorique ΔG_{298}^0 . Effectivement, les récents travaux de Lamarche et coll.^[26] ont montré des corrélations significatives entre le $\text{p}K_{\text{HB}}$ et

ΔG_{298}^0 théorique lors de la formation de complexes de liaison H entre le fluorure d'hydrogène HF et une large gamme de composés organiques. Dans le cadre de ce travail, nous avons toutefois accordé une priorité à la variation d'enthalpie théorique ΔH_{298}^0 , ce paramètre fournissant des données en bien meilleur accord avec l'expérience que ΔG_{298}^0 théorique. Les tableaux II(a) et II(b) rassemblent les variations d'enthalpie ΔH_{298}^0 respectivement calculées lors de la formation des complexes de liaison H sur les azotes nitrile et amino des cinq composés modèles et les valeurs expérimentales d'enthalpie et de pK_{HB} disponibles.

TABLEAU II(A): Grandeurs énergétiques (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculées au niveau de théorie B3LYP/6-311+G // B3LYP/6-31+G** pour les complexes de liaison H entre l'eau et l'azote nitrile des différents modèles ainsi que les valeurs expérimentales d'enthalpie et de pK_{HB} disponibles.**

N°	Composé	-BSSE	ΔH_{298}^0 (calc) ^a	ΔH_x^0 (exp) ^b	pK_{HB}
1	Me ₂ N-C≡N	1,29	14,6	22,4 ^c	1,56 ^c
2	Me ₂ N-Ph-C≡N	1,47	13,1	20,5 ^c	1,24 ^c
3	Me ₂ N-CH=CH-C≡N	1,41	15,8	23,5 ^c	1,70 ^c
4	Me ₂ N-CH=N-C≡N	1,38	17,6	24,5 ^c	2,08 ^c
5	Me ₂ N-(CH ₂) ₂ -C≡N	1,36	13,8	-	0,93 ^d

^a Après correction de la BSSE ^b Valeurs expérimentales relatives aux fractions molaires mesurées avec le parafluorophénol. ^c Pour ces composés, seule la contribution de l'azote nitrile est observée en solution. ^d Les atomes d'azote nitrile et amino sont accepteurs de liaison H, la valeur indiquée correspond à la contribution de l'azote nitrile

TABLEAU II(B) : *Grandeurs énergétiques (en kJ.mol⁻¹) calculées au niveau de théorie B3LYP/6-311+G** // B3LYP/6-31+G** pour les complexes de liaison H entre l'eau et l'azote amino des différents modèles.*

N°	Composé	-BSSE	ΔH_{298}^0 (calc) ^a	pK _{HB}
1	Me ₂ N-C≡N	2,5	4,1	-
2	Me ₂ N-Ph-C≡N	3,9	2,0	-
3	Me ₂ N-CH=CH-C≡N	2,7	3,2	-
4	Me ₂ N-CH=N-C≡N ^b	-	-	-
5	Me ₂ N-(CH ₂) ₂ -C≡N	3,2	12,1	1,16 ^c

^a Après correction de la BSSE. ^b Pas de minimum local au voisinage de l'azote amino pour ce composé.

^c Cette valeur correspond à la contribution de l'azote amino.

L'examen des valeurs de BSSE rassemblées dans les tableaux II(a) et II(b), montre que l'erreur de superposition des bases est quasi-constante, avec une moyenne de 1,4 kJ/mol dans le cas des liaisons H sur l'azote nitrile. Dans le cas des interactions avec l'azote amino, elle varie plutôt de 2,5 à 3,9 kJ/mol avec une moyenne de 3,1 kJ/mol. Ces résultats confirment la nécessité de prendre en compte la BSSE dans le cas de la comparaison de l'énergie de liaison H mettant en jeu des sites de nature différente. D'autre part, l'examen de ces données montre que pour la majorité des composés modèles, le site d'interaction privilégié est l'azote nitrile; ainsi, sur la base des différences d'enthalpie calculées à partir de la relation (9) :

$$\delta \Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(N_{\text{nitril}} \cdots H) - \Delta H_{298}^0(N_{\text{a min o}} \cdots H)$$

la prédiction pour ce site varie de -10,5 (modèle **1**) à -19,4 kJ/mol (modèle **4**) dans le cas des composés push-pull. Seul le diméthylaminopropionitrile (modèle **5**) est caractérisé par des liaisons H d'énergies voisines, la différence d'enthalpie correspondante étant

de -1,7 kJ/mol. Ce dernier résultat établit donc clairement qu'en l'absence de conjugaison entre l'azote amino et l'azote nitrile, leurs pouvoirs accepteurs de liaison H se rapprochent considérablement et les deux sites deviennent compétitifs.

Le tableau II(a) montre que sur la base du pouvoir donneur de liaison H plus faible de l'eau par rapport au parafluorophénol, les enthalpies de formation théoriques sont systématiquement inférieures (en valeurs absolues) aux valeurs expérimentales, cette différence étant en moyenne de l'ordre de 7,8 kJ/mol.

L'évolution expérimentale de la basicité de l'azote nitrile donnée par celle du pK_{HB} est rigoureusement observée dans le cas des enthalpies expérimentales et calculées. Cette évolution se fait dans l'ordre de basicité croissante suivante :

Modèle (5) < modèle (2) < modèle (1) < modèle (3) < modèle (4).

A l'instar donc des résultats expérimentaux, les calculs montrent que le pouvoir accepteur de liaison H est lié à l'environnement intramoléculaire des sites, notamment, de la nature du transmetteur.

Afin d'analyser de façon plus précise l'influence de l'environnement sur le pouvoir accepteur de liaison H de l'azote nitrile dans les différents modèles, nous avons exprimé les variations relatives d'enthalpies par rapport à celle calculée pour le diméthylcyanamide (modèle 1) (relation (10)) :

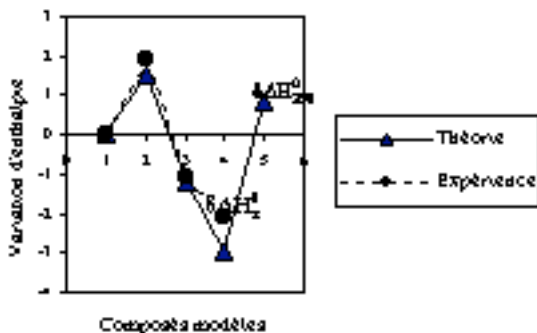
$$\delta\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(Me_2N - T - CN) - \Delta H_{298}^0(Me_2N - C \equiv N) \quad (10)$$

Ces données ont alors été confrontées aux variations d'enthalpie expérimentale ΔH_x^0 relatives aux fractions molaires^[27] exprimées de la même façon (relation (11)) :

$$\delta\Delta H_X^0 = \Delta H_X^0(\text{Me}_2\text{N} - \text{T} - \text{CN}) - \Delta H_X^0(\text{Me}_2\text{N} - \text{C} \equiv \text{N}) \quad (11)$$

Les variations de $\delta\Delta H_{298}^0$ et $\delta\Delta H_X^0$ sont représentées à la figure 2.

FIGURE 2 : *Evolution des enthalpies expérimentale et théorique.*



A la figure 2, la valeur expérimentale du composé **5** n'est pas disponible. La comparaison peut se faire en se limitant aux composés push-pulls, c'est-à-dire les modèles **1** à **4**. On note un accord remarquable entre les différences d'enthalpie relatives théoriques et expérimentales à l'intérieur des systèmes saturés (modèles **1-4**). Bien plus, on peut indiquer la stabilité relative des différents complexes de liaison H sur la base des variations de $\delta\Delta H_{298}^0$ et $\delta\Delta H_X^0$. En interprétant les signes de ces variations, on note que les complexes de liaisons H avec les composés **3** (3-diméthylaminoacrylonitrile) et **4** (1-cyano-2-diméthylamino-1-aza-2-éthène) sont plus stables que le complexe de liaison H avec le composé **1** (Diméthylcyanamide) alors que le complexe de liaison H avec le modèle **2** (p-diméthylaminobenzonitrile) est

le moins stable de tous. En terme de stabilité relative, on retrouve ainsi exactement l'évolution déjà notée aussi bien avec les valeurs de pK_{HB} qu'avec les grandeurs ΔH_{298}^0 et ΔH_X^0 .

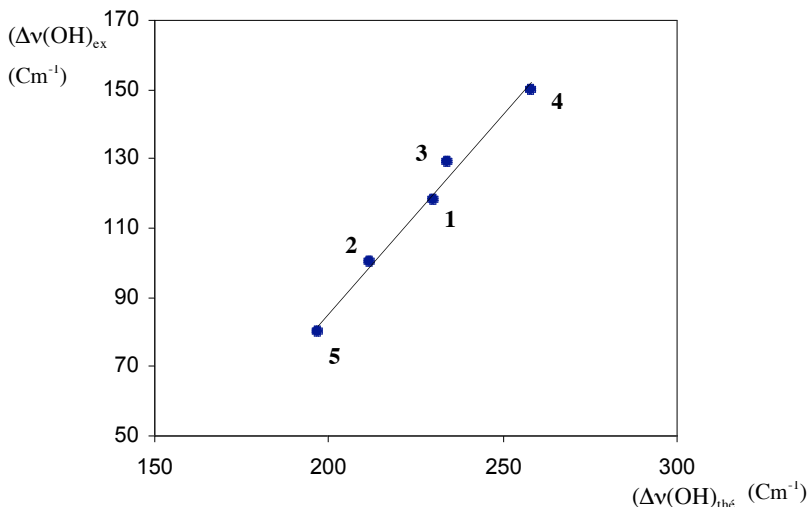
3.2 - Descripteurs spectroscopiques

Le déplacement de fréquences $\Delta\nu(OH)$ (relation (12)) a été calculé en utilisant comme vibration $\nu(OH)$ « libre », la vibration antisymétrique $\nu_{as}(OH)$ et la vibration $\nu(OH)$ dans le complexe.

$$\Delta\nu(OH)_{théo} = \nu_{as}(OH) - \nu(OH...N_{nitrile})$$

L'évolution des déplacements de fréquence relatifs aux liaisons H sur l'azote nitrile calculés pour les cinq composés modèles est tout à fait conforme à l'évolution expérimentale. Une excellente relation linéaire est en effet trouvée entre ces deux paramètres, comme le montre la figure 3.

FIGURE 3 : Relation entre déplacements de fréquence expérimentaux ($\Delta\nu(\text{OH})_{\text{exp.}}$) et théoriques ($\Delta\nu(\text{OH})_{\text{théo.}}$) respectivement mesurés et calculés à partir des complexes sur l'azote nitrile ($r^2=0,989$ pour cinq points). La numérotation des points fait référence à celle des composés modèles, définie dans le tableau I



L'analyse des déplacements de fréquence du(des) site(s) accepteur(s) de liaison H a été également effectuée dans la mesure où le(les) groupe(s) accepteur(s) possède(nt) des fréquences de vibrations bien individualisées et sensibles à l'environnement intermoléculaire. C'est le cas de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{N})$ dont le déplacement vers les hautes fréquences lors d'une interaction par liaison H est bien connu^[28]. Ce comportement est attribuable à un raccourcissement de la liaison $\text{C}=\text{N}$ lors de la formation du complexe de liaison H. Le tableau III rassemble les déplacements de fréquence $\nu(\text{C}=\text{N})$ et les distances de liaison $\text{C}=\text{N}$ calculés au niveau B3LYP/6-31+G**.

TABLEAU III : Fréquences de vibration harmoniques $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (cm^{-1}) calculées (B3LYP/6-31+G) pour les formes libres et complexées par liaison H des aminonitriles modèles ainsi que la distance $d(\text{C}\equiv\text{N})$ (en Å) de la fonction nitrile**

N° Composé	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{libre}}$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{complexe}}$	$-\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})^{\text{a}}$	$d(\text{C}\equiv\text{N})$	$\Delta d(\text{C}\equiv\text{N})^{\text{b}}$
1 $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	2319,7	2326,7	6,8	1,170	+0,0005
2 $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$	2316,5	2325,3	8,8	1,166	+0,0010
3 $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	2305,5	2312,3	6,8	1,168	+0,0008
4 $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	2300,6	2308,1	7,5	1,171	+0,0005
5 $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{N}$	2347,1	2356,2	9,1	1,162	+0,0013

^a $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = \nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{libre}} - \nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{complexe}}$ ^b $\Delta d(\text{C}\equiv\text{N}) = d(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{libre}} - d(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{complexe}}$

Le tableau III montre, à travers l'évolution des déplacements de fréquence et des distances $\text{C}\equiv\text{N}$, que les calculs théoriques reproduisent bien le comportement expérimental de ce vibreur. Ils sont cohérents avec les travaux de Ishikawa et coll.^[29] et de George et coll.^[30], qui ont respectivement analysé, à partir de données expérimentales et théoriques, le déplacement vers le bleu (hautes fréquences) de la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de nitriles lors de la formation de complexes *linéaires* avec l'eau ou le méthanol^[29] et HCl ^[30]. Cependant, les variations trop faibles de $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ et $\Delta d(\text{C}\equiv\text{N})$, respectivement de l'ordre de 8 cm^{-1} et de $0,0008 \text{ \AA}$, ne permettent pas de mettre en évidence un comportement cohérent avec l'augmentation du pouvoir ALH de l'azote nitrile dans cette série de composés.

En dépit des approximations du modèle théorique, l'évolution des propriétés calculées est en accord satisfaisant avec les données expérimentales.

IV - CONCLUSION

Les paramètres énergétiques calculés dans le vide au niveau B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G** révèlent des tendances en accord remarquable avec l'expérience puisque tout d'abord la prédilection pour l'azote nitrile dans les aminonitriles push-pulls est non seulement respectée, mais l'ordre expérimental modèle **2** < modèle **1** < modèle **3** < modèle **4** est vérifié. Ensuite, le comportement des systèmes saturés, modélisés par le diméthylaminopropionitrile (modèle **5**) est confirmé, puisqu'en l'absence de conjugaison, les deux sites sont tout à fait comparables. Les valeurs relativement élevées de l'erreur de superposition des bases (BSSE) montrent l'importance de celle-ci et donc la nécessité d'en tenir compte dans les calculs théoriques.

L'analyse des déplacements de fréquence théoriques de la vibration de valence du donneur de liaison H $\Delta\nu(\text{OH})$ apparaît comme un excellent outil pour sonder la force des liaisons H dans cette série de composés. Ces résultats montrent en revanche, que la fréquence de vibration de la liaison nitrile $\nu(\text{C}=\text{N})$ varie beaucoup moins en fonction de la force des liaisons H établies sur l'azote.

Au total, le calcul de paramètres thermodynamiques et spectroscopiques avec une méthode de la fonctionnelle de la densité se révèle être un moyen efficace pour évaluer le pouvoir accepteur de liaison H dans les aminonitriles. Au-delà de ces molécules particulières, cette méthode pourrait s'adapter à l'investigation de tout autre molécule comportant des hétéroatomes en situation compétitive.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - **P. R., RABLEN., J. W. LOCKMAN, W. L. JORGENSEN**, *J. Phys. Chem. A.*, (1998) **102**, 3782.
- [2] - **JEFFREY, G.A. AND SAENGER, W.**, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, (1991).
- [3] - **DESIRAJU, G.R.**, *Chem. Commun.*, (1997) 1475.
- [4] - **AAKERÖY, C.B.**, *Acta Cryst.* (1997) **B53**, 569.
- [5] - **M. C. ETTER, ET S. M. REUTZEL**, *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) **113**, 2586.
- [6] - **H.-J. BÖHM, S. BRODE, U. HESSE, ET G. KLEBE**, *Chem. Eur. J.*, (1996) **2**, 1509.
- [7] - **I. Nobeli, S. L. Price, J. P. M. Lommerse, et R. Taylor**, *J. Comput. Chem.*, (1997) **18**, 2060.
- [8] - **N. ZIAO, C. LAURENCE, J.-Y. LE QUESTEL**, *CrystEngComm*, (2002) **4(59)**, 326.
- [9] - **N. ZIAO, J. GRATON, C. LAURENCE, J.-Y. LE QUESTEL**, *Acta Cryst.* (2001) **B57**, 850.
- [10] - **D. GURKA AND R.W. TAFT, R.W.**, *J. Am. Chem. Soc.*, (1969) **91**, 4794.
- [11] - **R.W. TAFT, D. GURKA, L. JORIS, P. VON R. SCHLEYER J.W. and J.W. Rakshys**, *J. Am. Chem. Soc.*, (1969) **91**, 4801.
- [12] - **C. LAURENCE & M. BERTHELOT**, *Perspectives in Drug Discovery and Design*, (2000) **18**, 39.
- [13] - **J. GRATON, C. LAURENCE, M. BERTHELOT, J.-Y. LE QUESTEL, F. BESSEAU and E.D. RACZYNSKA**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1999) **2**, 997.

- [14] - **J.-Y. LE QUESTEL, C. LAURENCE, A. LACHKAR, M. HELBERT** and **M. BERTHELOT**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1992) 2, 2091.
- [15] - **F. BESSEAU, C. LAURENCE,** and **M. BERTHELOT**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1994) 2, 485,.
- [16] -**A. CHARDIN, C. LAURENCE, M. BERTHELOT** and **D.G. MORRIS**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1996) 2, 1047.
- [17] -**A. CHARDIN, C. LAURENCE, M. BERTHELOT** and **D.G. MORRIS**, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1996) **133**, 389.
- [18] - **C. LAURENCE, M. BERTHELOT, J.-Y. LE QUESTEL** and **M.J. EL GHOMARI**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1995) 2, 2075.
- [19] -**F. BESSEAU, C. LAURENCE** and **M. BERTHELOT**, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1996)1 **133**, 38,.
- [20] -**F.H. ALLEN**, *Acta Crystallogr. Sect. B*, (2002) **58**, 380.
- [21] - **C. LAURENCE, M. BERTHELOT, E. RACZYNSKA, J.-Y. LE QUESTEL, G. DUGUAY** et **P. HUDHOMME**, *J. Chem. Res.* (1990) 250.
- [22] - **M. BERTHELOT, M. HELBERT, C. LAURENCE, J.-Y. LE QUESTEL, F. ANVIA** et **R. W. Taft**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1993) 2, 625.
- [23] - **M. J. FRISCH, G.W. TRUCKS, H.B. SCHLEGEL, G.E. SCUSERIA, M.A. ROBB, J.R. CHEESEMAN, V.G. ZAKRZEWSKI, J.A. MONTGOMERY, JR., R.E. STRATMANN, J.C. BURANT, S. DAPPRICH, J.M. MILLAM, D. DANIELS, K.N. KUDIN, M.C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G.A. PETERSSON, P.Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D.K. MALICK, A.D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J.B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J.V. ORTIZ, A.G. BABOUL, B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R.L. MARTIN, D.J. FOX, T. KEITH, M.A. AL-**

LAHAM, Y. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P.M.W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M.W. WONG, J.L. ANDRES, M. HEAD-GORDON, E.S. REPOGLE et J.A. POPLE, J. A., GAUSSIAN98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).

- [24] - **J. B. FORESMAN et A. FRISCH**, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd edition, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, (1995).
- [25] - **S. F. BOYS et F. BERNARDI**, *Mol. Phys.*, (1970) **19**, 553.
- [26] - **O. LAMARCHE et J.A. PLATTS**, *Chem. Eur. J.*, (2002) **8**, 457.
- [27] - J. Graton, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, (2001)
- [28] - **S.C. WHITE et H.W. THOMPSON**, *Proc. R. Soc. (London), Ser A* (1966) *291*, 460.
- [29] - **S. ISHIKAWA, T. EBATA, N. MIKAMI**, *J. Chem. Phys.*, (1999) **110**, 9504.
- [30] - **W.O. GEORGE, B.F. JONES, R. LEWIS et J.M. PRICE**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2000) **2**, 4910.