



HAL
open science

Influence de la micro-hydratation sur la réactivité de carbonyles et d'amines

Olivier Aroule

► **To cite this version:**

Olivier Aroule. Influence de la micro-hydratation sur la réactivité de carbonyles et d'amines. Chimie. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS163 . tel-04704060

HAL Id: tel-04704060

<https://theses.hal.science/tel-04704060v1>

Submitted on 20 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

Laboratoire MONARIS / Equipe E = MCT

**Influence de la micro-hydratation sur la réactivité de
carbonyles et d'amines**

Par Olivier Aroule

Thèse de doctorat de Chimie Physique, Chimie Théorique

Dirigée par Emilie-Laure Zins

Présentée et soutenue publiquement le 12 juillet 2024

Devant un jury composé de :

M. Paul Fleurat-Lessard, Professeur

Rapporteur

Mme. Carine Clavaguera, Directrice de recherche

Rapporteuse

M. Frédéric Guegan, Maître de conférences

Examineur

M. Alexis Markovits, Professeur

Président du Jury

Mme. Emilie-Laure Zins, Professeure

Directrice de thèse

Dédicace

Hier est derrière, demain est un mystère mais aujourd'hui est un cadeau c'est pour cela qu'on l'appelle le présent.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Emilie-Laure Zins pour m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse. Sa bienveillance, sa pédagogie ainsi que son accompagnement tout au long de ces trois années m'ont permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions. J'ai appris énormément de chose auprès d'elle et je lui dois beaucoup.

Je tiens également à remercier mes rapporteurs, Paul Fleurat-Lessard, grâce à qui j'ai pu découvrir la chimie théorique lors de mon Master à Dijon, et Carine Clavaguera. Je remercie en outre mes examinateurs, Frédéric Guégan et Alexis Markovits de me faire l'honneur d'être dans mon jury de thèse.

Un grand merci également à Christophe Petit, directeur du laboratoire MONARIS, pour son accueil, ainsi qu'aux différentes personnes que j'ai pu rencontrer au sein du laboratoire et plus particulièrement Benoît, Assia, Pascale et Pierre. Je tiens à mentionner particulièrement Bruno pour son aide précieuse.

J'aimerais remercier les différents doctorants qui m'ont permis de rendre ce séjour encore plus agréable. En particulier Tiphaine, Antoine, Divine, Killian, Irene, Farah, Charles, Kieran, Maya et Guillaume : merci pour leur soutien précieux.

Je tiens également à remercier mes parents, mon frère, ma sœur, mon beau-frère, mon neveu et ma nièce pour leur soutien.

Et pour finir, j'aimerais dédier cette thèse à Gaëlle et Romane, qui m'ont accompagné depuis le début et qui ont toujours su se montrer présentes dans les moments de doute. Je les remercie du fond du cœur.

Sommaire

Remerciements	4
Sommaire	5
Liste des figures.....	8
Liste des tableaux.....	13
Introduction générale	15
Chapitre I : Méthode et matériel.....	21
a. Calculs de chimie quantique.....	21
b. Méthode Hartree-Fock.....	23
c. Les fonctions de base	26
d. DFT	28
e. CREST (Conformer-Rotamer-Ensemble-Sampling-Tool)	34
f. Outils interprétatifs de la chimie quantique.....	35
i. QTAIM.....	36
ii. ELF.....	39
iii. Complémentarité ELF/QTAIM	42
iv. MESP	42
v. Débats et controverses	44
g. Force de la réaction	45
Chapitre II : Micro-hydratation de petites molécules organiques	47
a. Introduction	47
b. Identifications des sites nucléophiles et électrophiles	48
c. Structures optimisées des complexes les plus stables.....	54
d. Comparaison théorie/expérience.....	57
e. Analyse QTAIM.....	62
f. Analyse ELF/CVBI.....	68
Chapitre III : Réaction de l'acide acétique avec la méthylamine	71
a. Mécanisme en une étape	76
i. Recherche de différents chemins réactionnels	76

ii.	Evolution de l'énergie et de la force de réaction	81
iii.	Evolution des différentes liaisons chimiques	84
iv.	ELF.....	92
v.	BET	93
b.	Mécanisme en deux étapes.....	96
i.	Evolution de l'énergie et de la force de réaction	100
ii.	Evolution des différentes liaisons chimiques	103
c.	Comparaison des mécanismes une étape et deux étapes.....	108
Chapitre IV : Etude théorique et expérimentale de la réactivité d'agrégats protonés d'acide acétique avec la méthylamine		111
a.	Introduction	111
b.	Description du montage expérimental utilisé	112
c.	Etude expérimentale des agrégats non hydratés d'acide acétique	113
d.	Etude théorique des agrégats non hydratés d'acide acétique	118
i.	Réaction avec la méthylamine : Formation d'un adduit $[Ac_xMaH]^+$, covalent ou non	121
ii.	Réaction avec la méthylamine : Formation des composés de type $[Ac_yMaH]^+$ (Réaction 1) 123	
iii.	Réaction avec la méthylamine : Formation des composés de $[Ac_zH]^+$ (Réaction 2).....	124
iv.	QTAIM.....	127
e.	Etude expérimentale des agrégats hydratés d'acide acétique	129
f.	Etude théorique des agrégats hydratés d'acide acétique.....	134
i.	Réaction avec la méthylamine : Formation d'un adduit, tel que $[Ac_xW_xMaH]^+$, covalent ou non	135
ii.	Réaction avec la méthylamine : Formation des composés de type $[Ac_yMaH]^+$ (Réaction 1) 136	
iii.	Réaction avec la méthylamine: Formation des composés de $[Ac_zWH]^+$ (Réaction 2)	137
iv.	QTAIM	139
Conclusion et perspectives.....		143
Références		149
Annexes.....		157
a.	Annexe liée au Chapitre II.....	157
i.	Coordonnées cartésiennes des complexes mono-hydratés optimisé (Méthode PBO/aug-cc-pVTZ avec la correction GD3). Energies en Hartree avec la correction ZPE.	157

ii.	Etats singulets excitées	176
iii.	Etats triplet excitées.....	179
b.	Annexe liée au Chapitre III.....	182
i.	Coordonnées cartésiennes des complexes Acide acétique-eau AcW_x avec $x = 1$ à 4	182
ii.	Coordonnées cartésiennes des points stationnaires de l'approche SR avec n , le nombre de molécule d'eau	183
iii.	Coordonnées cartésiennes des points stationnaires de l'approche STS avec n , le nombre de molécule d'eau	191
iv.	Coordonnées cartésiennes des points stationnaires de l'approche en deux étapes avec n , le nombre de molécule d'eau.....	198
c.	Annexe liée au Chapitre IV	212
i.	Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xH^+ avec $x = 1$ à 5	212
ii.	Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMaH^+ avec $x = 1$ à 5	215
iii.	Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMaH^+ avec $x = 1$ à 5 , contenant une liaison C-N	218
iv.	Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMa sous forme de diol avec $x = 1$ à 5	222
v.	Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMa sous forme de peptide avec $x = 1$ à 5 ..	225
vi.	Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xWH^+ sous forme de peptide avec $x = 1$ à 5	227
vii.	Coordonnées cartésiennes des complexes $AcMaW$ sous forme de diol avec $x = 1$ ou 2	230
viii.	Coordonnées cartésiennes des complexes $AcMaW$ sous forme de peptide avec $x = 1$ ou 2	231
	Valorisation de la thèse.....	233

Liste des figures

Figure 1: Définition de la liaison chimique dans le livre "Gold Book" de l'IUPAC.	15
Figure 2: Définition de la liaison hydrogène dans le livre "Gold Book" de l'IUPAC.	16
Figure 3: Schéma de principe de la méthode SCF.....	25
Figure 4: Echelle de Jacob de la DFT selon Perdew.	30
Figure 5: Schéma de principe de l'utilisation de CREST au cours de ma thèse.	34
Figure 6: Structure initiale que l'on a fournie à l'outil CREST pour (H ₂ O) ₆	34
Figure 7: Structures optimisées obtenues à partir de la structure initiale pour (H ₂ O) ₆	35
Figure 8: Conformères obtenus à l'aide de l'outil CREST de l'hexamère d'eau (H ₂ O) ₆ du plus stable au moins stable et leurs énergies relatives à la conformation la plus stable en kJ/mol.	35
Figure 9 : A gauche, plan en relief et à droite, plan 2D représentant les courbes d'isodensités de la molécule de diborane ⁶¹	37
Figure 10 : Gradient du champ vectoriel.	38
Figure 11: Schéma des bassins ELF dans la molécule d'acide acétique. En orange : les bassins V(X). En magenta : les bassins C(X). En vert : les bassins V(X,Y) et en cyan : les bassins V(X,H). La valeur ELF est de 0,89.	39
Figure 12: Evolution de la fonction ELF le long d'une interaction hydrogène O-H...O.	41
Figure 13: Projection du MESP sur une surface d'isodensité électronique de 0,001 u.a pour la molécule d'acide acétique.	43
Figure 14: Schéma descriptif de la méthodologie utilisée lors de l'utilisation du MESP.	43
Figure 15: Schéma descriptif de la méthodologie utilisée pour l'analyse de l'évolution topologique au cours d'une réaction.	44
Figure 16: Evolutions typiques de l'énergie potentielle (en haut) et de la force de la réaction (en bas) en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction pour une réaction chimique en une étape. En jaune : région des réactifs ; en orange : région de l'état de transition et en rouge : région des produits.	46
Figure 17: Solutés étudiés dans le premier challenge HYDRA. En rouge, les solutés auxquels nous nous sommes intéressés.	48
Figure 18: Identification des sites nucléophiles des différents solutés étudiés. Projection du MESP (valeurs en u.a.) sur une surface d'isodensité électronique $\rho = 0,001$ u.a.....	49
Figure 19: Identification des sites électrophiles des différents solutés étudiés. Projection du MESP (valeurs en u.a.) sur une surface d'isodensité électronique $\rho = 0,001$ u.a.....	50
Figure 20: Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho$, coupe des plans perpendiculaires à la double liaison C=O et hypothèse d'approche de l'eau pour une interaction entre ce dernier et le π -hole.....	51

Figure 21: Echelle de nucléophilie (à gauche) et d'électrophilie (à droite) pour l'eau et les quatre solutés étudiés. Bleu pour l'eau, rouge pour MLA, vert pour DMI, gris pour CON et violet pour TPH.....	52
Figure 22: Proposition de directions d'approches privilégiées par maximisation des interactions entre sites complémentaires. De haut en bas : TPH, MLA DMI et CON.	52
Figure 23: Différentes structures optimisées obtenues après l'utilisation du MESP et optimisation totale de géométrie. Les structures sont classées de la plus stable à la moins stable.....	55
Figure 24: Structures les plus stables obtenues à l'aide de l'outil CREST. A noter que la conformation de CON est la plus stable (Boat-Chair).....	56
Figure 25: A gauche : Evolution de l'énergie de complexation en fonction de l'élongation symétrique de O-H la molécule d'eau calculée avec un « scaling factor » de 0,9604. A droite : Evolution de l'énergie de complexation en fonction du Red Shift de l'élongation de C=O.	58
Figure 26: Schéma des contributions atomiques pour les orbitales LUMO, HOMO, HOMO-1 et HOMO-2.	61
Figure 27: Variations de $\rho(\text{BCP})$ en fonction de la distance (en Å).	65
Figure 28: Evolution de l'énergie de complexation en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour TPH, DMI et CON.	66
Figure 29: En rouge : l'énergie d'interaction relative au calcul SP pour MLA en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour MLA. En bleu : l'énergie de de complexation en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour MLA.	67
Figure 30: Image des bassins d'appariements électroniques pour différentes valeurs ELF données. La molécule d'exemple est DMI.....	68
Figure 31: Analyse CVBI en fonction de la densité électronique via QTAIM.....	68
Figure 32: Exemple du rôle de l'eau dans le complexe MLA_1. En bleu, l'eau sera donneur de liaison hydrogène. En rouge, l'eau aura le rôle d'accepteur de liaison hydrogène.....	69
Figure 33: Schéma simplifié de la première partie de la réaction de Strecker.	72
Figure 34: Différentes énergies d'enthalpie de réaction conduisant à la formation de l'acétamide. ...	73
Figure 35: Schéma de la réaction étudiée par Neelamraju et al.....	74
Figure 36: Schéma des deux mécanismes réactionnels possibles.	75
Figure 37: Echelle de nucléophilicité et d'électrophilicité des sites sur l'acide acétique et la méthylamine.	76
Figure 38: Identification d'un mécanisme réactionnel en une étape pour la formation de l'acétamide à partir de la méthylamine et de l'acide acétique.	77
Figure 39: Schéma des différents chemins réactionnels pour les approches SR et STS avec n le nombre de molécules d'eau présentes dans le système.	79

Figure 40: Evolution des distances des quatre liaisons d'intérêt (C-N en bleu, C-O en rouge, O-H en vert et N-H en noir). En haut : approche par stabilisation du pré-complexe (SR). En bas : approche par stabilisation de l'état de transition (STS).	85
Figure 41: Schéma du mécanisme réactionnel de la réaction entre l'acide acétique et la méthylamine.	86
Figure 42: Evolution des densités électroniques aux différents points critiques de liaisons en fonctions de l'évolution des distances interatomiques : à gauche pour le mécanisme SR et à droite pour le mécanisme STS.....	86
Figure 43: Evolution de la densité électronique le long de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu : liaison C-N ; en rouge : liaison C-O ; en vert : liaison O-H et en noir : liaison N-H.....	87
Figure 44: Evolution de la densité électronique aux BCPs le long de la coordonnée intrinsèque de réaction (Stabilisation de l'état de transition).	89
Figure 45: Evolution du Laplacien de la densité électronique le long de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu : liaison C-N ; en rouge : liaison C-O ; en vert : liaison O-H et en noir : liaison N-H. Les deux premières lignes correspondent à l'approche SR, les deux dernières lignes correspondent à l'approche STS.	90
Figure 46: Représentation des différents bassins d'appariements électroniques ELF ainsi que le schéma associé pour différents points. Réaction en une étape avec une molécule d'eau.	92
Figure 47: Contributions atomiques dans les bassins de valence V(N,C) et V(N).des atomes C et N....	93
Figure 48: Contributions atomiques dans les bassins de valence V(N,H), V(N) et V(O,H) des atomes N et H.....	94
Figure 49: Contributions atomiques dans les bassins de valence V(O,C), V(O) et V(O,H) des atomes O et C.	94
Figure 50: Contribution atomique des bassins V(C,O) et V(O,H). Pour V(C,O) : la contribution de C est en gris, celle de O en rouge. Pour V(O,H) : la contribution de O est en bleu.	96
Figure 51: Schéma représentatif de la réaction en deux étapes à partir de l'acide formique et l'ammoniac.....	96
Figure 52: Schéma du chemin réactionnel du mécanisme de formation de la méthylacétamide en deux étapes.....	97
Figure 53: Chemins réactionnels du mécanisme de formation de la méthylacétamide en deux étapes, en présence de 1 à 4 molécules d'eau.	99
Figure 54: Evolution de l'énergie en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. Les énergies d'interactions sont calculées par rapport aux réactifs pris isolément. Les couleurs correspondent au nombre de molécules d'eau : réaction en l'absence de molécule d'eau : bleu foncé, en présence d'une molécule d'eau : orange, de 2 molécules d'eau : gris, de 3 molécules d'eau : jaune et de 4 molécules d'eau : bleu clair.	100
Figure 55: Evolution des distances interatomiques C-N (en bleu), C-O (en rouge), O-H (en vert) et N-H (en gris), lors de la formation du diol, en présence de 1 à 4 molécules d'eau.....	103

Figure 56: Evolution de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu C-N, en orange C-O, en vert O-H et en noir N-H pour la première étape.	104
Figure 57: Evolution du Laplacien de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. C-N en bleu, O-H en vert et N-H en noir pour la première étape.	104
Figure 58: Evolution des distances interatomiques lors de l'étape d'élimination d'une molécule d'eau à partir du diol. Les couleurs correspondent, du plus sombre au plus clair, à la réaction sans molécule d'eau et avec un nombre croissant de molécules d'eau.	106
Figure 59: Evolution de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu C-N, en orange C-O, en violet, la liaison O-H du diol qui se rompt en en jaune celle qui se forme vers une molécule d'eau, en gris, la liaison O-H d'une molécule d'eau qui se rompt et en cyan, celle qui est formée pour ensuite libérer une molécule d'eau. Un schéma du système avec les couleurs associés aux liaisons vous est présenté.	106
Figure 60: Evolution du Laplacien de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. Le code couleur reprend celui de la Figure 59.	107
Figure 61: Schéma du montage CERISES et principe de nos expériences.	113
Figure 62: Spectre de masse obtenu en présence d'une solution d'acide acétique pure introduite dans le jet moléculaire. Identification des complexes protonés $Ac_{1-9}H^+$	113
Figure 63: Spectre de masse enregistrés pour différents précurseurs avec Ma. A montre la réactivité de Ac_5H^+ à 10 eV, favorisant des processus de type CID ; les spectres B, C et D montrent la réactivité de Ac_5H^+ , Ac_4H^+ et Ac_3H^+ à faible énergie de collision (E_{CM} proche de 0 eV), favorisant des processus de capture et les fragmentations associées. Pour chaque spectre, deux traces sont représentées correspondant aux signaux enregistrés avec une cible neutre (i) dans la cellule de diffusion ou (ii) dans la chambre contenant la cellule de diffusion.	115
Figure 64: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xH^+ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. (A) Perte de Ac_2 , avec la capture de Ma, pour Ac_2H^+ , Ac_3H^+ et Ac_5H^+ ; (B) Perte de Ac_2 sans capture de Ma, pour Ac_3H^+ et Ac_5H^+ ; (C) Perte d' Ac , sans ajout de Ma, pour Ac_2H^+ , Ac_3H^+ et Ac_5H^+ . Les lignes noires correspondent à un processus de capture initiale de type Langevin.	117
Figure 65: Sites nucléophiles (en rouge) et électrophiles (en bleu) de l'acide acétique.	119
Figure 66: Exemple d'approches pour Ac_2H^+	119
Figure 67: Réaction possible entre l'acide acétique protoné et la méthylamine.	121
Figure 68: Energie d'interaction en fonction de la somme des ρ_{BCP} des interactions intra- et intermoléculaires à gauche et des interactions intermoléculaires seulement à droite pour les agrégats neutres les plus stable.	127
Figure 69: Caractérisation des interactions non covalentes de type liaisons hydrogènes dans les complexes $Ac_{3-5}H^+$. Variations de la densité électronique au point critique de liaison en fonction de la distance interatomique.	128
Figure 70 : Spectre de masse avec l'identification des complexes protonés $Ac_{1-8}W_{1-3}H^+$	129

Figure 71: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xWH^+ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de AcW avec la capture de Ma, pour $AcWH^+$, Ac_2WH^+ , Ac_3WH^+ et Ac_5WH^+	130
Figure 72: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xWH^+ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de Ac_2W avec la capture de Ma, pour Ac_2WH^+ et Ac_3WH^+	131
Figure 73: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de $Ac_xW_xH^+$ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de W sans la capture de Ma, pour $AcWH^+$, Ac_2WH^+ , AcW_2H^+ , Ac_3WH^+ , Ac_5WH^+	132
Figure 74: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xWH^+ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de AcW sans la capture de Ma, pour Ac_2WH^+ et Ac_5WH^+	133
Figure 75: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_5WH^+ avec Ma. Variation de la section efficace de formation de Ac_3H^+ en fonction de l'énergie au centre de masse.	133
Figure 76: Exemple d'approches pour $AcWH^+$ et Ac_2WH^+	134
Figure 77: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_3WH^+ avec Ma. Variation des sections efficaces de « formation » de MaH^+ en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de Ac_3W avec la « capture » de Ma, pour Ac_3WH^+	136
Figure 78: Structures $AcMaW$ et Ac_2MaW les plus stables avec dans un premier cas (en haut), un diol et dans un second cas (en bas), la formation de la méthylacétamide.	137
Figure 79: Valeur de la densité électronique au point critique de liaison intermoléculaire en fonction de la distance. Les points orange correspondent aux BCP lorsque l'eau est impliquée dans la liaison hydrogène. Les points en bleu sont les BCP intermoléculaires lorsque l'eau n'est pas impliquée.	141
Figure 80: A gauche, énergie d'interaction (en eV) en fonction de la somme des ρ_{BCP} . A droite, énergie d'interaction (en eV) en fonction de la somme des ρ_{BCP} intermoléculaires dans les complexes Ac_xWH^+ les plus stables.	141
Figure 81: Réaction possible entre le formiate de méthyle et la méthylamine.	146

Liste des tableaux

Tableau 1: Tableau faisant le lien entre les directions d'approches privilégiées obtenues avec le MESP et les structures optimisées obtenues.	54
Tableau 2: Valeur des énergies de complexation, des énergies d'interactions ainsi que de $\nu_{\text{sym}}(\text{O-H})$ calculés et ajustés avec un « scaling factor » de 0.9604 ⁷⁵	57
Tableau 3: Récapitulatif des transitions énergétiques possibles	60
Tableau 4: Analyse QTAIM des différents complexes monohydratés ainsi que les valeurs en cm^{-1} des fréquences calculées pour $\nu_{\text{sym}}(\text{O-H})$ et $\nu(\text{C=O})$	64
Tableau 5: Tableau récapitulatif des énergies d'enthalpie de formation de molécule impliquant la formation d'une liaison C-N.	74
Tableau 6: Structure des complexes d'acide acétique micro-hydratés. Les énergies de complexations sont calculées comme $E_{\text{complexation}} = E_{[\text{CH}_3\text{COOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}]} - [E_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n \times E_{\text{H}_2\text{O}}]$	78
Tableau 7: Tableau récapitulatif des différentes énergies des états de transitions et des produits.....	80
Tableau 8: Evolution de l'énergie en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. Les énergies d'interactions sont calculées par rapport aux réactifs pris isolément.	81
Tableau 9: Position des différentes régions des réactifs, de l'état de transition et des produits pour les deux approches étudiées.	83
Tableau 10: Valeur de ξ pour une même densité électronique de $\rho_{\text{BCP}}(\text{C-O})$	88
Tableau 11: Valeur de ξ pour lesquelles le Laplacien de la densité électronique change de signe.....	91
Tableau 12: Valeur des énergies d'enthalpies de formation des deux états de transitions pour des présentant 0 à 4 molécules d'eau.	101
Tableau 13: Position (en coordonnée intrinsèque de réaction) des différentes régions dans la première étape du mécanisme réactionnel (formation du diol).	102
Tableau 14: Position (en coordonnée intrinsèque de réaction) des différentes régions dans la deuxième étape du mécanisme réactionnel (élimination d'une molécule d'eau à partir du diol).	102
Tableau 15: Différence d'énergie des états de transitions du mécanisme en deux étapes avec l'énergie de l'état de transition de l'approche SR.	108
Tableau 16: Différence d'énergie des états de transitions du mécanisme en deux étapes avec l'énergie de l'état de transition de l'approche STS.....	108
Tableau 17: Structure des isomères $\text{Ac}_{1-5}\text{H}^+$ les plus stables avec leur énergie d'interaction calculée telle que $E_{\text{int}} = E_{\text{Ac}_x\text{H}^+} - [E_{\text{AcH}^+} + (x-1) E_{\text{Ac}}]$	120
Tableau 18: Comparaison des deux isomères de Ac_5H^+ avec leurs énergies d'interactions calculées comme étant $E_{\text{int}} = E_{\text{Ac}_x\text{H}^+} - [E_{\text{AcH}^+} + (x-1) E_{\text{Ac}}]$	121
Tableau 19: Structure des complexes non-covalents $[\text{Ac}_x\text{MaH}]^+$ les plus stables et leurs énergies de formation calculées comme $\Delta E_{\text{formation}} = ((E_{\text{Ac}_x\text{MaH}^+}) - (E_{\text{Ac}_x\text{H}^+} + E_{\text{Ma}}))$	122

Tableau 20: Structure des complexes covalents $[Ac_xMaH]^+$ les plus stables et leurs énergies de formation calculées comme $\Delta E_{\text{formation}} = ((E_{Ac_xMaH^+}) - (E_{Ac_xH^+} + E_{Ma}))$	122
Tableau 21 : Comparaison énergétique des mécanismes de fragmentation des adduits Ac_xMaH^+	124
Tableau 22: Structure des espèces $[Ac_{x-z}Ma]$ les plus stables obtenues sous forme de diol et de peptide	125
Tableau 23: Énergies associées à la réaction entre Ac_xH^+ et Ma, et conduisant à la perte d'une espèce neutre "diol" $[Ac_{x-z}Ma]$. Les dénominations "- Ac_{x-z} " correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.....	126
Tableau 24: Énergies associées à la réaction entre Ac_xH^+ et Ma et conduisant à la perte d'une espèce neutre $[Ac_{x-z}Ma]$ avec une liaison peptidique. Les dénominations "- Ac_{x-z} " correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.	126
Tableau 25: Structure des isomères $Ac_{1-5}H^+$ les plus stables avec leur énergie d'interaction calculée telle que $E_{\text{int}} = E_{Ac_xH^+} - [E_{AcH^+} + (x-1) E_{Ac} + W]$	135
Tableau 26 : Comparaison énergétique des mécanismes de fragmentation des adduits Ac_xWMAH^+ à partir des complexes monohydratés Ac_xWH^+	137
Tableau 27: Énergies associées à la réaction entre Ac_xWH^+ et Ma, et conduisant à la perte d'une espèce neutre "diol" $[Ac_{x-z}MaW]$. Les dénominations "- Ac_{x-z} " correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.....	139
Tableau 28: Énergies associées à la réaction entre Ac_xWH^+ et Ma et conduisant à la perte d'une espèce neutre $[Ac_{x-z}MaW]$ avec une liaison peptidique. Les dénominations "- Ac_{x-z} " correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.	139
Tableau 29: Analyse QTAIM des structures Ac_xWH^+ les plus stables.....	140
Tableau 30: Valeur des sommes des ρ_{BCP} pour les impliquant la molécule d'eau ou non.	142

Introduction générale

L'union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC) est un organisme international définissant le vocabulaire de base utilisé en chimie comme la nomenclature, la terminologie chimique ou encore la dénomination des nouveaux éléments du tableau périodique. En 1994, l'IUPAC a proposé une définition de la liaison chimique que l'on peut retrouver dans le livre « Gold Book » réunissant, entre autres, différentes définitions : "There is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in the case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent 'molecular species'."¹ (Figure 1)

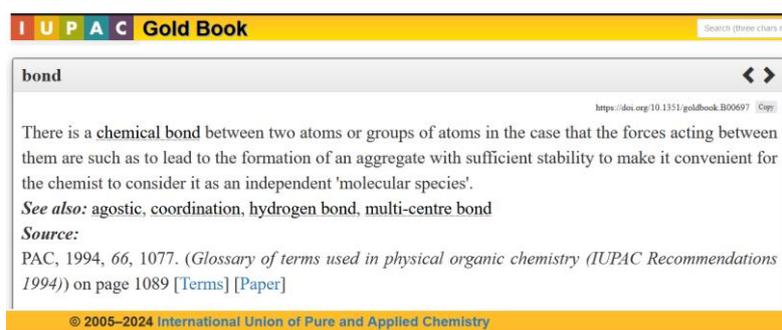


Figure 1: Définition de la liaison chimique dans le livre "Gold Book" de l'IUPAC.

Dans la même année, une définition de la liaison hydrogène a été émise comme étant : "a form of association between an electronegative atom and a hydrogen atom attached to a second, relatively electronegative atom. It is best considered as an electrostatic interaction, heightened by the small size of hydrogen, which permits proximity of the interacting dipoles or charges. Both electronegative atoms are usually (but not necessarily) from the first row of the Periodic Table, i.e. N, O or F. Hydrogen bonds may be inter-molecular or intramolecular. With a few exceptions, usually involving fluorine, the associated energies are less than 20–25 kJ mol⁻¹ (5–6 kcal mol⁻¹)."² (Figure 2)

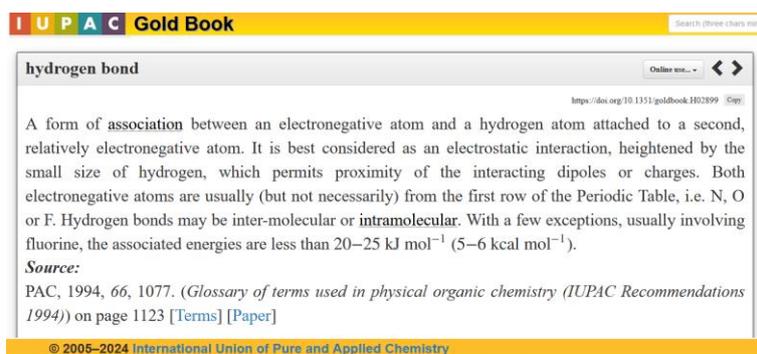


Figure 2: Définition de la liaison hydrogène dans le livre "Gold Book" de l'IUPAC.

Au 21^{ème} siècle, est-il encore acceptable d'utiliser des définitions aussi vagues pour des concepts si fondamentaux en chimie ? En effet, l'étude de la liaison chimique, de sa force et de son évolution tant qualitative que quantitative, n'est-elle pas au cœur des préoccupations de tout chimiste ? L'évolution technologique dès la fin du 20^{ème} siècle a permis l'émergence de la chimie quantique et les développements théoriques entamés au tournant du 20^{ème} siècle, permettent aujourd'hui d'identifier des structures de molécules et de complexes non covalents sur la base de la résolution de l'équation de Schrödinger. Afin de la résoudre, les méthodes *ab initio* s'appuient uniquement sur la recherche de fonction d'onde tandis que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur l'utilisation de la densité électronique ($\rho(r)$, cf chapitre 1). La densité électronique est une grandeur qui m'a particulièrement intéressée pendant cette thèse puisqu'elle permet de redéfinir les interactions entre atomes et molécules. En effet, qu'est-ce qu'une liaison chimique sinon un partage de densité électronique ? De la même façon, une interaction non covalente va se traduire par une modification de la répartition électronique. Dès le début des années 1990, Richard Bader a suggéré de "cartographier" les interactions et les liaisons chimiques par une étude de la répartition de la densité électronique dans l'espace tridimensionnel : c'est la topologie QTAIM (théorie quantique des atomes dans la molécule, cf chapitre 1), qui permet de caractériser qualitativement et quantitativement les interactions interatomiques, qu'elles soient covalentes ou non. Cette théorie est apparue dans le prolongement d'une longue tradition de physiciens et de physico-chimistes qui ont toujours cherché à établir des liens forts entre les équations fondamentales de la chimie quantique et des concepts chimiques faciles à manipuler.

Cette tradition peut être attribuée à G.N. Lewis qui, dès le début du XX^{ème} siècle, a tenté de réconcilier les chimistes avec la physique quantique, en proposant une méthode simplifiée

pour déterminer les structures des molécules, en accord avec l'équation de Schrödinger sans avoir à la résoudre³.

Beaucoup plus tard, Raymond Daudel a proposé de décrire la paire électronique comme "unité fondamentale" de la chimie à l'aide de la "théorie des loges"⁴.

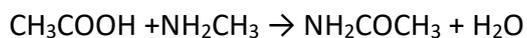
D'un certain point de vue, la théorie quantique des atomes dans la molécule adopte la vision de ces deux méthodes. En effet, elle permet de faire le lien entre l'importance de l'analyse de la répartition électronique et des définitions aussi cruciales pour le chimiste que celle de la liaison chimique. Mais c'est la théorie ELF, développée par A.D. Becke et K.E. Edgecombe puis par A. Savin et B. Silvi qui a permis d'analyser les appariements électroniques dans l'espace tridimensionnel de la molécule à partir de grandeurs fondamentales de la chimie quantique^{5,6}.

Ainsi, à partir de grandeurs fondamentales de la chimie quantique, il est possible de définir les liaisons et interactions chimiques avec des critères nettement plus objectifs et rationnels que ceux proposés par l'IUPAC, avec notamment les analyses ELF et QTAIM. Ce sont ces approches que j'ai utilisées durant ma thèse pour étudier l'évolution des liaisons chimiques au cours d'une réaction.

Mais comment se déroule une réaction chimique ? À longue distance, des réactifs en phase gazeuse vont s'orienter de façon à maximiser les interactions entre sites complémentaires. Dans le cas de molécules polaires ou polarisables, ces sites complémentaires seront les sites électrophiles et nucléophiles. L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) permet d'identifier ces sites et donc de prévoir des directions privilégiées d'approches des réactifs isolés. La réaction chimique va ensuite pouvoir se produire, avec une redistribution électronique entre réactifs. Finalement, comme dans un circuit électrique, les électrons vont pouvoir circuler, ce qui va conduire à rompre et/ou former certaines liaisons chimiques du système.

Sason Shaik a d'ailleurs proposé de comparer une réaction chimique à une loi d'Ohm, dans laquelle l'énergie de la réaction correspondrait à la tension, et le mécanisme réactionnel serait responsable de la "résistance" du système. Dans cette approche, l'intensité de la loi d'Ohm, calculée comme le rapport entre la tension et la résistance, correspondrait au "turn over frequency" (TOF) d'une réaction catalytique⁷.

Dans le cadre de ma thèse, je ne me suis pas vraiment intéressé à des réactions catalytiques au sens de la chimie organique mais j'ai cherché à caractériser qualitativement et quantitativement le rôle de quelques molécules d'eau sur la réaction de formation d'une liaison de type peptidique entre l'acide acétique et la méthylamine :



L'acide acétique et la méthylamine étant des molécules protiques polaires, elles vont pouvoir être impliquées dans les liaisons hydrogène avec des molécules d'eau, et la présence de quelques molécules d'eau pourrait a priori bloquer ou au contraire activer la réaction, en fonction de la modification de la répartition électronique que ces interactions non covalentes vont impliquer.

Par ailleurs, il a été montré que des molécules d'eau pouvaient jouer plusieurs types de rôles dans ce type de réaction : un rôle "passif" en ne modifiant pas le mécanisme réactionnel global, ou un rôle "actif" en tant que "relai de protons".

Le rôle des molécules d'eau sur la réactivité a été discuté dans différents domaines comme les processus biochimiques⁸, le mécanisme de réaction S_N2⁹, le transfert de proton¹⁰⁻¹², la capture de CO₂¹³ et d'autre polluant¹⁴ ou encore la stabilisation d'espèces zwitterioniques¹⁵.

On sait également que la micro-hydratation de petites molécules organiques polaires ou polarisables se fait en général par ségrégation des molécules d'eau, c'est-à-dire que les interactions eau-eau sont souvent privilégiées par rapport aux liaisons eau-soluté. Il a été montré que cela dépendait en fait de la nature du soluté et plus précisément de l'électrophilicité et de la nucléophilicité comparée des différents sites disponibles sur les solutés et les agrégats d'eau¹⁶.

Dans ces systèmes micro-hydratés, on retrouve souvent la formation d'un réseau de liaison hydrogène "fermé", où certaines molécules vont à la fois jouer le rôle de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène, ce qui va se traduire par une redistribution de la densité électronique par rapport aux systèmes non hydratés.

Pour suivre le chemin réactionnel en fonction du nombre de molécules d'eau, j'ai également eu recours à d'autres approches phénoménologiques, telles que la théorie de l'évolution des liaisons chimiques (Bond Evolution Theory, BET), qui permet de suivre l'apparition et la disparition des bassins d'appariement électronique au cours de la réaction, et l'analyse de la

force de la réaction, qui permet de diviser le mécanisme réactionnel en plusieurs régions : la région des pré-complexes, la région de l'état de transition et la région des produits.

Par ailleurs, le choix de la réaction principale à laquelle je me suis intéressé dans le cadre de ma thèse a été motivé par plusieurs critères :

- Il s'agit d'une réaction assez simple, pour laquelle plusieurs mécanismes réactionnels sont tout de même envisageables, avec notamment un mécanisme en une étape ou un mécanisme en deux étapes impliquant la formation d'un diol,
- Il s'agit d'une réaction qui a été étudiée dans la littérature et qui est supposée pouvoir se produire dans les milieux prébiotiques ; cependant la barrière énergétique associée à cette réaction est bien trop élevée pour qu'elle puisse se produire sans une activation quelconque des réactifs,
- D'un point de vue fondamental, l'étude de la perturbation du mécanisme réactionnel impliqué par la formation de liaisons hydrogène avec des molécules d'hydratation est particulièrement intéressante : peu d'études s'intéressent à l'effet d'une modification de la densité électronique sur la réactivité alors que ce point est crucial pour toutes les réactions chimiques environnées,
- Dans le milieu interstellaire, des amides ont été détectées sans que leur mécanisme de formation de ces molécules ne soit élucidé (acétamide, propionamide (détection remise en question^{17,18}), N-méthylformamide, formamide, cyanoformamide)¹⁹⁻²³ . En raison des possibles applications en chimie prébiotique, il est important de pouvoir proposer des mécanismes possibles de formation de cette liaison C(=O)-N. L'acide acétique a également été détecté ainsi que la méthylamine²⁴⁻²⁶. Leur réaction pourrait tout à fait conduire à la formation de la méthylacétamide. Pour le moment, les études de mécanismes réactionnels pour la chimie du milieu interstellaire se focalisent sur les réactions pouvant se produire en phase solide à la surface de grains de glace, ou en phase gazeuse par collision entre deux espèces chimiques. Aucune de ces deux approches ne semble totalement satisfaisante pour rendre compte de la complexité de ces milieux. C'est pourquoi il semble raisonnable de rechercher d'autres mécanismes plus complexes ou moins probables, tels que par exemple des mécanismes impliquant la désorption de petits agrégats microhydratés et leur réaction en phase gazeuse.

Ma thèse sera structurée de la façon suivante : dans un premier chapitre, les différentes méthodes que j'ai utilisées seront présentées.

Dans un second chapitre, je présenterai une étape de validation de ces approches sur l'étude de complexes micro-hydratés qui ont été choisis dans la littérature.

Mon troisième chapitre sera consacré à l'étude de la réaction de la formation de la méthylacétamide en une et deux étapes.

Enfin, dans le dernier chapitre, je discuterai de la complémentarité théorie/expérience en présentant l'étude expérimentale et théorique de la réaction entre des agrégats d'acide acétique protonés et la méthylamine et de cette même étude mais cette fois-ci, après ajout de molécules d'eau dans le système.

Chapitre I : Méthode et matériel

a. Calculs de chimie quantique

Aux 19^{ème} siècle et début du 20^{ème} siècle, les expériences montrant l'insuffisance de la physique classique pour rendre compte de processus se produisant à l'échelle de l'atome se sont multipliés :

- Les spectres d'absorptions atomiques observés dès 1802 dans le rayonnement solaire conduisent à l'identification de nouveaux éléments tel que l'hélium²⁷ ainsi nommé en référence à la mythologie grecque, Hélios étant le dieu du soleil. Hershel entamera une étude systématique des spectres d'émission atomique en 1822. Dans les années qui suivent, les études de ces spectres atomiques se multiplient (Kirchhoff et Bunsen^{28,29}, 1859 ; Angström³⁰, 1868...), sans qu'aucune explication de leur origine physique ne puisse être proposée. Balmer³¹ (1885) puis Rydberg et Ritz³² (1908) vont montrer qu'il est possible de reproduire les positions de ces raies à l'aide de la formule $\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$, sans pour autant pouvoir expliquer sa signification physique.
- La catastrophe ultraviolette, l'effet photoélectrique et l'effet compton constituent d'autres exemples d'observations expérimentales incompatibles avec la physique classique et notamment les équations de Maxwell. C'est dans ce contexte que va émerger la mécanique quantique, permettant de décrire, rationaliser et prédire l'évolution à l'échelle atomique de la matière. La mécanique quantique se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

avec \hat{H} l'opérateur hamiltonien et ψ la fonction d'onde contenant toutes les propriétés quantiques associés au système considéré.

L'opérateur hamiltonien \hat{H} peut-être décomposé en plusieurs termes :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

La signification et l'expression de ces 5 opérateurs sont détaillées ci-dessous :

1. \hat{T}_e est l'opérateur d'énergie cinétique électronique, il s'écrit :

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

2. \hat{T}_N est l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire :

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$$

avec M_A la masse de l'atome A.

3. \hat{V}_{eN} , l'opérateur d'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux s'exprimant en fonction de Z_A , le numéro atomique associé à l'atome A et r_{iA} , l'opérateur de position séparant l'électron de noyau de A.

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

4. \hat{V}_{ee} est l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion des électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

où r_{ij} est un opérateur de position relative.

5. Enfin, \hat{V}_{NN} correspond à l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

avec R_{AB} l'opérateur de position séparant les deux noyaux A et B.

La résolution de l'équation de Schrödinger doit être considérée dans un système non relativiste et peut être résolue de manière exacte uniquement lorsque le système possède un

seul électron, cela est dû à la présence de termes d'interactions dans l'opérateur Hamiltonien. Pour tous les systèmes polyélectroniques, Il est nécessaire d'utiliser des approximations afin de se rapprocher au mieux de la solution exacte.

La première approximation, proposée en 1927 par Born et Oppenheimer, consiste à séparer le mouvement des électrons des noyaux. Ceci est justifiable par la différence de masse entre le noyau et l'électron. En effet, le noyau étant plus lourd que l'électron, le mouvement de ce dernier sera donc beaucoup plus lent. On considère alors la position du noyau comme étant fixe et l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire \hat{T}_N peut-être négligé. De plus l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion \hat{V}_{NN} est alors constant. On obtient alors un Hamiltonien simplifié :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}$$

avec \hat{H}_{el} que l'on nomme Hamiltonien électronique.

En ajoutant l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion à l'énergie électronique E_{el} , on obtient l'énergie totale. L'équation de Schrödinger devient l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$$

Et nous devons désormais résoudre cette équation pour obtenir l'énergie totale du système. En résolvant cette équation, nous pouvons obtenir les états quantiques électroniques et plus particulièrement, les énergies associées à ces états en fonction de la position des noyaux. On nomme cette dernière, surface d'énergie potentielle qui est la base de l'étude de la réactivité chimique.

Cependant, malgré la simplification de l'hamiltonien, il reste difficile de résoudre cette équation lorsque le système possède quelques électrons. C'est pourquoi nous avons besoin de faire de nouvelles approximations pour la résoudre.

b. Méthode Hartree-Fock

L'une des premières méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique est la méthode Hartree-Fock. Dans cette méthode, on considère la fonction d'onde ψ d'un système

possédant N électrons comme une fonction d'onde dite approchée noté ϕ_0 . Cette fonction d'onde est considérée comme étant le produit antisymétrique d'une fonction d'onde à un électron que l'on nomme orbitale moléculaire (OM). La fonction d'onde sera donc notée :

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{bmatrix}$$

Cette notation, sous la forme d'un déterminant de Slater, permet de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. En effet, si deux électrons de même spin (α ou β) occupent la même orbitale, le déterminant devient alors nul. Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

Ainsi, on cherche à déterminer les solutions des équations Hartree-Fock mono électroniques pour obtenir la fonction d'onde ψ . Ceci peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{F}_i \phi_i(x_i) = \varepsilon_i \phi_i(x_i)$$

Avec \hat{F}_i , un opérateur à un électron que l'on nomme opérateur de Fock. Ce dernier est défini comme ceci :

$$\hat{F}(x_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \vartheta^{HF}(x_i) = \hat{h}(x_i) + \sum_{j \neq i} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Avec \hat{h} un opérateur hamiltonien mono électronique décrivant l'énergie cinétique et le potentiel énergétique de l'électron noté i . ϑ^{HF} est le potentiel moyen que subit un électron et qui est induit par la présence des autres électrons. On symbolise ceci par la somme $\sum_{j \neq i} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$, nommée potentiel Hartree-Fock. \hat{J}_j est l'opérateur de Coulomb qui définit l'énergie de répulsion électron-électron dû au deux électrons présents dans l'orbitale j et \hat{K}_j est l'opérateur d'échange qui définit l'énergie d'échange entre électron dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde de tous les électrons présents dans celle-ci.

Dans le cas d'étude de système à couche fermée (dite « closed-shell »), l'énergie totale du système que l'on appelle énergie Hartree-Fock s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (\hat{J}_i - \hat{K}_i)$$

La résolution des équations d'Hartree-Fock se fait par la méthode appelée Self-Consistent-Field (SCF) ou « champ auto-cohérent ». Il s'agit d'une méthode itérative que l'on peut résumer à l'aide du schéma suivant (Figure 3) :

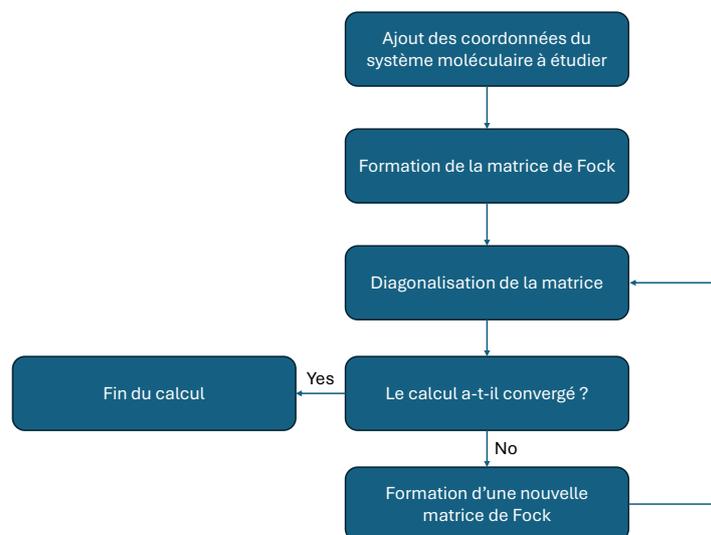


Figure 3: Schéma de principe de la méthode SCF.

Dans un premier temps, un potentiel moyen ϑ^{HF} est calculé à partir des coordonnées entrées initialement : il s'agit de la construction d'une première matrice de spin-orbite ϕ_i . Ensuite, une optimisation de ces spin-orbitales se produit afin d'obtenir une convergence du calcul SCF. Le résultat donne ainsi les énergies et les coefficients des orbitales moléculaires.

Cependant, l'approximation Hartree-Fock ne prend pas en compte la corrélation électronique et c'est pourquoi, elle sera toujours plus grande que l'énergie réelle du système. Cette énergie provient du mouvement des électrons en présence des autres électrons et a été proposée par Wigner et Seitz en 1934³³ et est définie comme étant :

$$E_{correlation} = E_{exacte} - E_{Hartree-Fock}$$

Il existe deux méthodes permettant d'outrepasser ce problème :

- La première méthode est l'utilisation des méthodes appelées Post Hartree-Fock qui prennent en compte une partie de la corrélation électronique. On peut citer en exemple la théorie de Moller-Plesset³⁴ (couramment appelée « MPx ») ou encore la théorie de cluster-couplé³⁵ (couramment appelée « CC »). Ces méthodes ont souvent un coût computationnel prohibitif notamment pour des études de chemins réactionnels entiers et que nous n'avons pas utilisée dans cette thèse.

- Une tout autre approche basée sur la DFT (vide infra) que nous avons utilisé dans cette thèse.

c. Les fonctions de base

Les fonctions de base sont des ensembles de fonction qui représentent les orbitales. Il en existe deux types : les fonctions de base dites de type Slater³⁶, appelées STO pour « *Slater Type Orbital* » et celles dites de type Gaussiennes, appelées GTO³⁷ pour « *Gaussian Type Orbital* ».

Les fonctions de base de type Slater, dans le cas où nous avons des coordonnées cartésiennes, sont définies comme ceci :

$$\chi_{a,b,c}^{STO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r}$$

avec N , une constante de normalisation, a , b et c sont des paramètres qui contrôlent le moment angulaire nommé L pour que $L = a + b + c$. ζ est un exposant qui permet de contrôler la largeur de l'orbitale. On parle de fonction diffuse si la valeur de ζ est faible et de fonction « étroite » si la valeur de ζ est grande. Cependant, ce type de fonction ne présente pas de nœuds radiaux ce qui devient problématique pour représenter des orbitales 2s ou 2p par exemple. De plus, l'utilisation de ce type d'orbitale est extrêmement coûteux en termes de temps de calcul. C'est pourquoi, pour palier ces différents problèmes, les fonctions de base de type Gaussiennes ont été introduites. Ces dernières sont définies comme ceci :

$$\chi_{a,b,c}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

En introduisant une fonction gaussienne, cela permet de réduire drastiquement le temps de calcul et ces fonctions ne représentent plus qu'une simple orbitale 1s mais ces fonctions ne reproduisent pas à l'exactitude le comportement d'une fonction de type Slater. On va donc utiliser les fonctions dite CGTO « pour *Contracted Gaussian Type Orbital* » qui sont des combinaisons linéaires de plusieurs fonctions de type Gaussiennes ce qui permet de se rapprocher au mieux du comportement d'une fonction de type Slater. Les fonctions CGTO sont définies comme :

$$\chi_{a,b,c}^{CGTO}(x, y, z) = N \sum_{i=1}^n c_i x^a y^b z^c e^{-\zeta_i r^2}$$

avec c_i et ζ_i les paramètres à modifier pour se rapprocher au mieux du comportement d'une fonction de type Slater. Les GTO initiales permettant la construction des CGTO sont appelées « primitives ».

De ce fait, on peut obtenir différents types de fonction de base :

- Les bases dites « minimales » composées d'un seul type de base, c'est-à-dire GTO ou CGTO pour chaque orbitale atomique d'un atome.
- Les bases dites « étendues » composées de plusieurs types de base pour chaque orbitale atomique, on parle alors de base « double zêta » si on utilise deux types de bases, « triple zêta » si on utilise trois types de bases et ainsi de suite.

Il existe également un autre type de base appelé base à valence séparée. Ce type de base utilise des bases étendues pour chaque orbitale atomique de valence mais seulement une base minimale pour les orbitales atomiques de cœur.

Pour obtenir un résultat plus précis, il est possible d'utiliser des fonctions dites « diffuses » ou des fonctions dites de « polarisation ». Les fonctions diffuses sont des fonctions dont l'exposant ζ est faible, cela signifie que l'électron est situé loin du noyau ce qui est très utile dans les études d'atomes très électronégatifs tel que l'atome de Fluor ou encore l'étude d'interactions non-covalentes. Les fonctions de polarisation, elles, permettent de caractériser le rapprochement ou l'éloignement d'une orbitale atomique lorsqu'une autre orbitale atomique s'approche. Une orbitale s peut par exemple se polariser dans une direction si cette dernière est mélangée avec une orbitale p. Cette fonction permet de mieux caractériser les distributions électroniques des orbitales atomiques.

Au cours de ma thèse j'ai pu utiliser deux types de bases faisant partie des bases les plus utilisées pour des calculs de chimie quantique : les bases à valences séparées de Pople³⁸ et les bases dites de corrélations consistantes polarisées également appelées base de Dunning³⁹ en référence au créateur de ces bases.

Les bases à valences séparées de Pople sont de la forme⁴⁰ :

$$N - MPP' + + G (d, p, \dots)$$

N correspond au nombre de fonctions Gaussiennes utilisées pour obtenir la CGTO par orbitale de cœur

M , P et P' représentent le nombre de fonctions Gaussiennes utilisées pour obtenir la CGTO par orbitale de valence

Les $+$ correspondent aux fonctions diffuses. Dans le cas ici présent, deux fonctions diffuses sont ajoutées

G signifie Gaussiennes et (d, p, \dots) permettent d'ajouter les fonctions de polarisation.

Les bases dites de consistantes polarisées sont, elles, de la forme :

$$d - Aug - cc-p - VnZ$$

d signifie que les fonctions diffuses sont doublement augmentées

Aug est utilisé pour ajouter des fonctions diffuses dans la base

$cc-p$ correspond tout simplement à « corrélations consistantes polarisées »

V signifie valence et nZ pour l'utilisation de bases étendues avec $n = D$ pour double zêta, T pour triple zêta et ainsi de suite.

Au cours de ma thèse, j'ai pu utiliser la base de Pople 6-311++G(d,p) et la base de Dunning aug-cc-pVTZ.

d. DFT

La théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory en anglais) est une théorie se basant sur la densité électronique notée $\rho(r)$. Elle est introduite par les théorèmes de Hohenberg et Kohn puis par le théorème de Kohn-Sham^{41,42}.

Cette théorie passe par une approche totalement différente pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. En effet, plutôt que de regarder la fonction d'onde électronique, elle propose de se focaliser sur une grandeur plus simple à décrire : la densité électronique.

Dans cette théorie, la densité électronique est notée comme ceci :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi|^2 dx_2 \dots dx_N$$

Avec N, un ensemble composé de N électrons associé à sa fonction d'onde ψ et x représente toutes les coordonnées spatiales et de spin pour chaque électron de l'ensemble.

La densité électronique est définie comme étant toujours positive et son intégration sur l'ensemble des coordonnées de l'espace permet d'obtenir le nombre total d'électrons :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, fondateur de la théorie de la fonctionnelle de la densité, a été proposé par ces derniers en 1963⁴¹. Dans ce théorème, Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il est possible d'obtenir l'énergie de l'état fondamental E_0 à l'aide de la densité électronique de cet état fondamental.

$$E_0 = E_0[\rho_0]$$

L'idée derrière ce théorème est de pouvoir exprimer l'énergie d'un système dans son état fondamental par le biais d'une fonctionnelle qui serait la fonctionnelle de la densité électronique tout en omettant la fonction d'onde.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn, quant à lui, montre que l'on peut obtenir l'énergie de l'état fondamental E_0 d'un système en minimisant la fonctionnelle d'énergie. Ce théorème utilise le principe variationnel qui a également été utilisé pour la démonstration par l'absurde dans le théorème précédent.

En utilisant ces deux théorèmes, l'énergie d'un système polyelectronique s'écrit comme ceci :

$$E_v = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho]$$

Où $v(\mathbf{r})$ est le potentiel externe subi par un électron et $F[\rho]$ une fonctionnelle s'écrivant :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ représentent respectivement, l'énergie cinétique et les interactions électron-électron.

Cependant, il reste difficile de déterminer l'expression exacte de la fonctionnelle d'énergie totale $F[\rho]$ c'est pourquoi, une approche émise par Kohn et Sham a été proposée⁴².

Dans cette approche, l'idée est de décomposer la fonctionnelle d'énergie totale en imaginant qu'un système fictif, formé d'électrons qui n'interagissent pas entre eux, possède la même densité électronique que le système réel. De ce fait, la fonctionnelle d'énergie totale peut être réécrite de cette manière :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

avec $T_s[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons du système fictif dans le cas où ces dernières n'interagissent pas entre elles, $J[\rho]$ la fonctionnelle représentant la répulsion de Coulomb et $E_{xc}[\rho]$ la fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation. Cette fonctionnelle prend en compte une correction d'énergie cinétique mais également une correction de répulsion bi-électronique, on peut l'exprimer de cette manière :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee} - J[\rho])$$

Cette fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation ne peut être déterminée de façon exacte. Cependant, différentes approximations permettent de s'en approcher. Ces approximations peuvent être classées suivant une échelle, dite « échelle de Jacob de la DFT », qui a été proposée par Perdew en 2001⁴³ (Figure 4):

Exactitude	
Non-locale virtuelle	• $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et/ou $\tau(\mathbf{r})$, $\phi_{\text{KS occ.}}(\mathbf{r})$, $\phi_{\text{KS virt.}}(\mathbf{r})$
Fonctionnelle hybride (GGA et meta GGA)	• $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et/ou $\tau(\mathbf{r})$, $\phi_{\text{KS occ.}}(\mathbf{r})$
meta-GGA	• $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ou $\tau(\mathbf{r})$
GGA	• $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla\rho(\mathbf{r})$
LDA	• $\rho(\mathbf{r})$
Monde de Hartree	

Figure 4: Echelle de Jacob de la DFT selon Perdew.

- Le premier échelon est celui de l'approche LDA pour « Local Density Approximations ». Dans cette approximation, la fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation dans un gaz homogène d'électron.

- Le second échelon concerne les approximations GGA pour « Generalized Gradient Approximation ». Cette fois-ci, l'énergie d'échange-corrélation prend en compte le gradient de la densité électronique car la densité électronique est souvent hétérogène. La fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation s'écrira donc :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho) dr$$

La fonctionnelle d'échange corrélation la plus connue utilisant l'approximation GGA est PBE pour « Perdew-Burke-Ernzerhof »⁴⁴.

- Le troisième échelon concerne les fonctionnelles dites « meta-GGA ». Elles reprennent le principe de l'approximation GGA mais en incluant la prise en compte du Laplacien de la densité électronique $\nabla^2 \rho(r)$. Elles peuvent également ajouter la prise en compte de la densité de l'énergie cinétique $\tau(r)$ avec $\tau(r) = \sum_i |\nabla \phi_i(r)|^2$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \tau) dr$$

- Le quatrième échelon est celui des fonctionnelles hybrides proposées par Becke en 1993⁴⁵. On les appelle « hybrides » car dans ces dernières, une partie de l'échange exact obtenu dans la théorie Hartree-Fock est inclus dans la fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = (1 - a)E_{xc}^{DFT}[\rho] + aE_{EE}$$

avec E_{EE} l'énergie d'échange exact obtenue dans la théorie Hartree-Fock et a le paramètre permettant de déterminer la part d'échange exact dans $E_{xc}[\rho]$. On peut citer en exemple la fonctionnelle B3LYP⁴⁶ introduite par Stephens et al. Dans ce cas, la fonctionnelle d'Hartree-échange-corrélation s'écrit de cette manière :

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_{EE} + (1 - a_0) E_x^S + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}$$

où $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$, $a_c = 0.81$, E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange B88⁴⁷, E_x^S est la fonctionnelle d'échange de Slater⁴⁸ et E_c^{VWN} et E_c^{LYP} sont les fonctionnelles de corrélation de Vosko-Wilk-Nusair⁴⁹ et Lee-Yang-Parr⁵⁰, respectivement.

- Le dernier échelon concerne les dernières classes de fonctionnelles appelées « non-locales virtuelles ». Ce sont des fonctionnelles doubles hybrides où l'on va ajouter une part de corrélation perturbatrice au second ordre (PT2) en plus de la part d'échange exact. Ceci ajoute donc une dépendance aux orbitales de Kohn-Sham non occupées.

L'un des problèmes majeurs rencontré dans l'utilisation de la DFT est la description d'interaction faible telle que les interactions de type van der Waals incluant ce qu'on appelle les forces de dispersion de London⁵¹. Ce problème peut être contourné par l'utilisation de la correction empirique développée par S. Grimme^{52,53}. Dans cette méthode, S. Grimme propose de compléter l'énergie calculée par la DFT ou tout simplement celle obtenue par Hartree-Fock avec une énergie de dispersion que l'on peut noter :

$$E_{totale} = E_{HF \text{ ou } DFT} + E_{dispersion}$$

avec $E_{HF \text{ ou } DFT}$, l'énergie calculée par l'une de ces méthodes et $E_{dispersion}$, l'énergie de la correction empirique considéré comme $E_{dispersion} \leq 0$.

L'énergie de la correction s'écrit :

$$E_{dispersion} = -S_6 \sum_{i=1}^{N_{atomes}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{atomes}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij})$$

avec N_{atomes} le nombre d'atomes présents dans le système, S_6 est un facteur dépendant de la fonctionnelle utilisée, C_6^{ij} sont les coefficients de dispersion, R_{ij}^6 les distances interatomiques entre i et j .

Le terme f_{damp} appelé fonction « d'amortissement » (*damping function* en anglais) et écrit :

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha \left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1 \right)]}$$

permet d'éviter les disparités que peut présenter la correction lorsque R est faible. En effet, lorsque R est faible, la fonction « d'amortissement » décroît rapidement ce qui permet de négliger les interactions dont les distances interatomiques sont plus faibles que R_0 . R_0 est la somme des distances des interactions de van der Waals.

La correction empirique de dispersion que j'ai pu utiliser au cours de ma thèse est la correction GD3BJ⁵⁴. Dans cette correction, l'énergie de dispersion s'écrit :

$$E_{dispersion} = - \sum_{i=1}^{N_{atomes}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{atomes}} \sum_g [f_{d,6}(R_{ij,g}) \frac{C_{6,ij}}{R_{ij,g}^6} + f_{d,8}(R_{ij,g}) \frac{C_{8,ij}}{R_{ij,g}^8}]$$

avec $f_{d,6}$ et $f_{d,8}$ des fonctions « d'amortissement » construites pour tendre vers 0 lorsque $R_{ij,g}$ tend vers 0. Un problème se présente donc alors : pour des distances petites et moyennes, les atomes vont subir des forces de répulsion et les distances interatomiques vont donc être faussées. C'est pourquoi Becke et Johnson ont alors proposé de modifier les expressions des fonctions $f_{d,6}$ et $f_{d,8}$ pour que l'énergie de dispersion devienne constante lorsque $R_{ij} = 0$. Cela permet donc une meilleure description de structures comprenant des interactions faibles et de leurs énergies.

e. CREST (Conformer-Rotamer-Ensemble-Sampling-Tool)

CREST⁵⁵ pour « Conformer-Rotamer-Ensemble-Sampling-Tool » est une méthode permettant de sonder très rapidement la surface d'énergie potentielle pour des structures présentant des interactions non-covalentes. CREST se base sur la metadynamique et plus précisément la méthode GFN-xTB^{56,57}. Cet outil permet de déterminer un ensemble de conformation possible pour une structure donnée en modifiant les interactions non-covalentes entre les différentes molécules présentes dans le système initial pour une fenêtre d'énergie faible.

L'utilisation de la méthode CREST est présentée Figure 5.



Figure 5: Schéma de principe de l'utilisation de CREST au cours de ma thèse.

Dans un premier temps, il nous faut introduire une structure initiale qui peut être plus ou moins proche du conformère le plus stable. Ensuite, une première optimisation de cette structure est faite pour se rapprocher au maximum du conformère le plus stable. Par la suite, l'outil CREST va déterminer à l'aide d'un algorithme un ensemble de conformation de la structure initiale qui sont proches en énergie. Enfin, CREST va fournir cet ensemble dans un fichier comprenant les différents conformères dans un intervalle d'énergie faible.

A titre d'exemple, je vais appliquer la méthode CREST à l'hexamère d'eau :

- Dans un premier temps, nous avons introduit cette structure en guise de structure initiale pour CREST (Figure 6) :



Figure 6: Structure initiale que l'on a fournie à l'outil CREST pour (H₂O)₆.

- Une première optimisation est ensuite faite ce qui donne la structure suivante (Figure 7) :

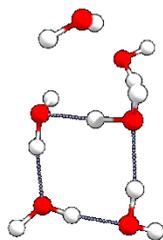


Figure 7: Structures optimisées obtenues à partir de la structure initiale pour $(\text{H}_2\text{O})_6$.

- CREST va ensuite s'exécuter et chercher à obtenir les conformères les plus stables en modifiant les interactions non-covalentes présentes dans le système
- Pour finir, CREST nous fournit un ensemble de conformères les plus stables à partir de la structure optimisée (Figure 8):

$\Delta E = 0,00 \text{ kJ/mol}$	$\Delta E = 2,77 \text{ kJ/mol}$	$\Delta E = 3,52 \text{ kJ/mol}$	$\Delta E = 3,59 \text{ kJ/mol}$

Figure 8: Conformères obtenus à l'aide de l'outil CREST de l'hexamère d'eau $(\text{H}_2\text{O})_6$ du plus stable au moins stable et leurs énergies relatives à la conformation la plus stable en kJ/mol.

Les structures obtenues pour l'hexamère d'eau à partir de l'outil CREST sont connues dans la littérature⁵⁸ : on retrouve dans un premier temps la structure dite « Cycle » puis la structure « Book » avec une valeur d'énergie relative de 2,77 kJ/mol. La troisième structure est celle dite « Prism » qui est moins stable de 3,52 kJ/mol. La dernière est la structure cyclique avec une valeur d'énergie relative de 3,59 kJ/mol.

f. Outils interprétatifs de la chimie quantique

Ces calculs quantiques permettent de décrire la surface d'énergie potentielle d'un système, dans le cadre des approximations et des modèles choisis. L'évolution énergétique et géométrique d'un système peut donc être suivie, ce qui permet d'identifier les points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle et les états de transition : ces calculs sont réalisés dans l'espace de la molécule. Pour l'interprétation du chimiste, il est intéressant de

disposer d'outils interprétatifs permettant d'exprimer la réactivité de la molécule dans un espace tridimensionnel, et en accord avec les concepts développés par Lewis, Brönsted et al, en termes de structures VSEPR, doublets non liants, liaisons covalentes ou non covalentes, électronégativité...

Les outils interprétatifs de la chimie quantique ont été développés pour faire ce lien entre les équations de chimie quantique et ces concepts chers au chimiste. Dans cette thèse, j'ai utilisé :

- La théorie QTAIM pour caractériser et quantifier les interactions covalentes et non covalentes, à l'aide de la densité électronique,
- La théorie ELF, permettant de « visualiser » les bassins d'appariement de la chimie quantique et en lien avec les structures de Lewis,
- Le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) permettant une caractérisation des sites électrophiles et nucléophiles.

i. QTAIM

QTAIM pour Quantum Theory of Atoms in Molecules est une théorie émise par Richard Bader en 1985⁵⁹⁻⁶¹. Selon Bader, la topologie de la densité électronique, qu'il note ρ , permettrait de tirer les concepts basiques de la structure de la molécule. A savoir, les atomes, les liaisons et la structure de manière plus globale. Toujours selon Bader, chaque courbure topologique que l'on peut tirer de la densité électronique peut être associée à ce qu'on appelle un point critique de liaison qui peut être minimal, maximal ou « selle ». La définition d'un point critique de liaison est qu'en ce point, que l'on pourrait noter r , la première dérivée de la densité électronique est égale à 0. (On peut le noter, $\nabla\rho(r)=0$). Ces différents points critiques typiques sont d'ailleurs très visibles dans un plan à relief (3D) mais également dans un plan 2D (Figure 9).

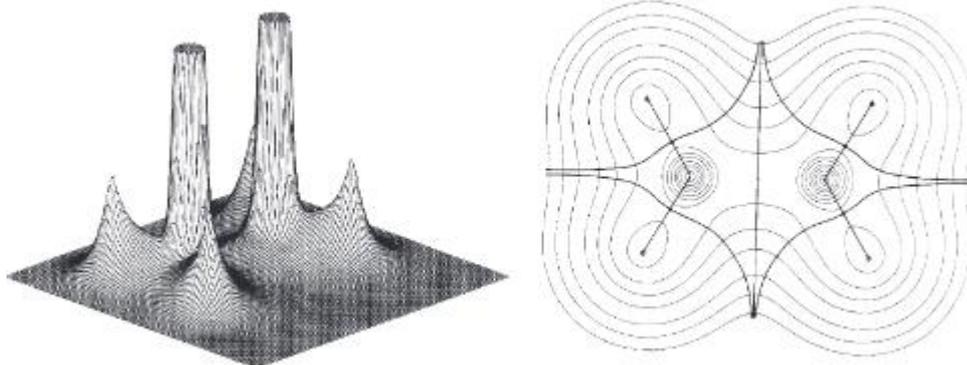


Figure 9 : A gauche, plan en relief et à droite, plan 2D représentant les courbes d'isodensités de la molécule de diborane⁶².

On peut classer les types de point critique en fonction de deux valeurs :

La première valeur est le nombre de valeurs propres différents de 0, noté Ω et que Bader appelle rang de la matrice Hessienne de la densité électronique.

La seconde est la somme des signes des valeurs propres que Bader appelle signature, noté σ .

A l'aide de ces deux paramètres, on peut classer les points critiques de liaison en quatre catégories :

- (3, -3) : Toutes les courbes de $\rho(r)$ au point critique sont négatives et $\rho(r)$ est un maximum local. On assimile ce type de point à un noyau.
- (3 ; -1) : Deux courbes sont négatives et $\rho(r)$ est un maximum local au point critique dans un plan défini par les deux courbes. La troisième courbe est positive et $\rho(r)$ est un minimum local le long de l'axe perpendiculaire au plan cité précédemment. Il s'agit d'un point critique de liaison.
- (3, +1) : Deux courbes sont positives et $\rho(r)$ est un minimum local au point critique dans un plan défini par les deux courbes. La troisième courbe est négative et $\rho(r)$ est un maximum local le long de l'axe perpendiculaire au plan cité précédemment. Il s'agit d'un point critique de cycle.
- (3, +3) : Toutes les courbes de $\rho(r)$ au point critique sont positives et $\rho(r)$ est un minimum local. On assimile ce type de point à un point critique de cage.

Un point (3, -3) est un attracteur local de la densité électronique.

Un point (3, -1) est un point critique de liaison. En effet, ce point accumule de la densité électronique dans le plan perpendiculaire à l'axe passant par deux noyaux ou autrement dit, deux points critiques (3, -3). De plus, ce point (3, -1) se trouve entre toutes les paires de noyaux ce qui peut être considéré comme une liaison chimique dans la chimie « classique ». On appelle alors l'axe reliant deux points critiques (3, -3) chemin de liaison.

On peut également tracer le champ vectoriel du gradient à l'aide de la densité électronique pour une molécule donnée. Pour cela, on représente la première dérivée $\nabla\rho(r)$ par rapport à la géométrie de la molécule étudiée ce qui va former des trajectoires que l'on nomme « chemins de gradient » (Figure 10).

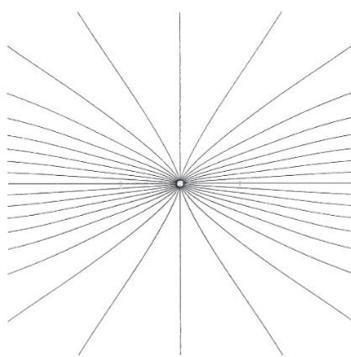


Figure 10 : Gradient du champ vectoriel.

Ces trajectoires sont formées par incrémentation d'une petite distance au point r dans la direction de vecteur gradient $\nabla\rho(r)$. Chaque trajectoire commence à un point où $\nabla\rho = 0$ et rejoint un autre point qui valide cette équation.

Le Laplacien de la densité électronique est un bon moyen pour connaître le type d'interaction que nous sommes en train d'analyser. En effet, selon, R. Bader, c'est le signe du Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho$ qui va nous indiquer si nous sommes en présence d'une interaction non covalente ou d'une interaction covalente. L'interprétation du signe du Laplacien se base sur l'équation suivante :

$$2G(r) + V(r) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r)$$

avec $G(r)$ la densité de l'énergie cinétique et $V(r)$ le potentiel énergétique électronique.

Si $\nabla^2\rho(r) < 0$, le potentiel énergétique domine car $G(r)$ est toujours positif. On parle alors d'une interaction partagée car il y a contraction de la densité électronique le long du chemin de liaison. On a donc une liaison covalente.

Si $\nabla^2\rho(r) > 0$, on dit alors que la densité électronique est appauvrie localement (c'est-à-dire au niveau du point critique de liaison) et donc la densité électronique croit rapidement quand on s'éloigne du BCP. Cette situation est similaire à l'interaction closed-shell comme les liaisons ioniques, les liaisons hydrogènes ou de van der Waals.

ii. ELF

La fonction ELF, pour Electron Localization Function, est introduite par Becke et Edgecombe en 1990⁵ mais son application pour étudier des molécules est discutée par Savin et Silvi⁶ quelques années plus tard. Elle se base sur les paires électroniques et plus précisément, sur la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ en une position r_2 alors qu'un électron en position r_1 possède le même spin. La fonction ELF s'écrit de cette manière :

$$\eta = (1 + \chi_\sigma^2)^{-1}$$

Où $\chi_\sigma = D_\sigma/D_\sigma^0$

avec $D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma}$ et $D_\sigma^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}$.

ρ_σ est la densité électronique d'un électron de spin σ , τ_σ est la densité d'énergie cinétique définie positive (Figure 11).

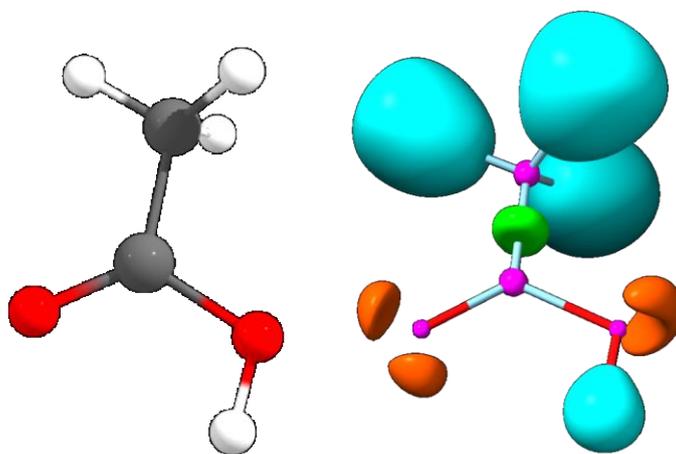


Figure 11: Schéma des bassins ELF dans la molécule d'acide acétique. En orange : les bassins $V(X)$. En magenta : les bassins $C(X)$. En vert : les bassins $V(X,Y)$ et en cyan : les bassins $V(X,H)$. La valeur ELF est de 0,89.

L'analyse topologique avec la fonction ELF permet de partitionner une molécule en différentes parties que l'on va appeler bassins. Il existe différents types de bassin :

- Les bassins de cœur, notés $C(X)$ et colorié en magenta
- Les bassins de valence, notés $V(X)$ ou $V(X,Y)$

Les bassins de valence $V(X)$ sont des bassins dit monosynaptiques et représentent les paires libres d'électrons. Dans notre figure il s'agirait des paires libres coloriées en orange sur les atomes d'oxygènes et les bassins de valence $V(X,Y)$ sont des bassins dit disynaptiques et représentent les doublets électroniques d'une liaison (en vert). Les bassins coloriés en cyan sont des bassins dit monosynaptiques protonés et englobent un atome d'hydrogène car l'électron d'un atome d'hydrogène est considéré comme un électron de valence et non un électron de cœur dans cette méthode.

L'analyse topologique avec ELF permet également d'obtenir des informations concernant la force d'une interaction non covalente à l'aide de l'outil CVBI^{63,64} (pour Core Valence Bifurcation Index). Cette valeur de CVBI est calculée comme ceci :

$$\vartheta(AHB) = \eta(r_{cv}) - \eta(r_{AHB})$$

où $\eta(r_{cv})$ correspond à la valeur la plus basse de l'ELF pour laquelle tous les bassins de cœur sont séparés de la valence et $\eta(r_{AHB})$ est la valeur au point selle entre les bassins $V(A,H)$ et $V(B)$.

Tout comme le Laplacien de la densité électronique, nous allons nous intéresser au signe de CVBI : si le signe est négatif, l'interaction hydrogène va être forte. En revanche, si le signe est positif, l'interaction va être faible. Pour obtenir la valeur du CVBI, on va tracer la valeur de la fonction ELF le long de l'interaction hydrogène A-H-B.

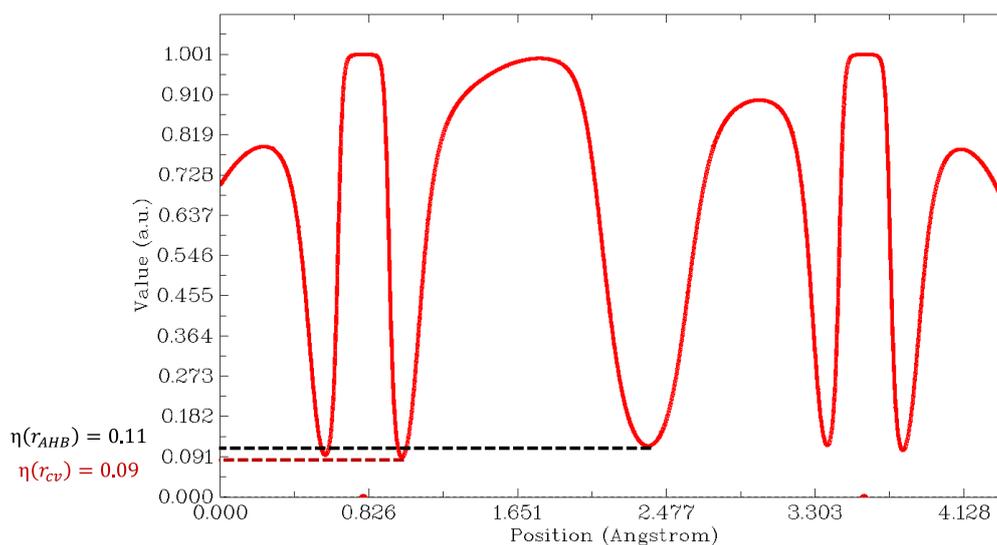


Figure 12: Evolution de la fonction ELF le long d'une interaction hydrogène O-H...O.

A titre d'exemple, la Figure 12 présente la valeur de la fonction ELF le long d'une interaction hydrogène de type O-H...O. La valeur de CVBI ici est donc de -0,02 u.a : on a donc une interaction hydrogène forte dans ce cas.

Cet outil, et ELF de manière générale, est très utile pour avoir des informations sur la force d'une interaction non-covalente⁶⁵ et est complémentaire avec l'analyse topologique QTAIM présentée précédemment.

iii. Complémentarité ELF/QTAIM

En effet, Grabowski et al.⁶⁶ ont montré la complémentarité entre une analyse topologique QTAIM et ELF. Dans leur étude, ils s'intéressent aux interactions hydrogènes et plus particulièrement à des systèmes qui présentent des RAHBs, pour resonance assisted hydrogen bonds. Dans ces systèmes, ils ont pu montrer de nombreuses corrélations entre des paramètres géométriques, ELF et QTAIM comme notamment la valeur d'ELF ou la valeur de CVBI avec la valeur de densité électronique ρ aux points critiques de liaison ou encore la distance hydrogène-point critique ELF et la distance hydrogène-point critique de QTAIM. Dans toutes ces courbes, nous avons un coefficient de détermination supérieur à 0,98. Dans ma thèse, j'utiliserai cette complémentarité mais particulièrement les courbes CVBI en fonction de la valeur de la densité électronique ρ .

iv. MESP

Le potentiel électrostatique moléculaire a été utilisé afin de déterminer les sites électrophiles et nucléophiles. Ce dernier, introduit par Murray⁶⁷, permet d'obtenir ces sites et de maximiser les interactions entre les sites nucléophiles et électrophiles. Le MESP est créé par l'ensemble des particules chargées dans l'espace de la molécule et obéit à la loi de Coulomb. De ce fait dans une molécule, il est possible de déterminer le potentiel électrostatique généré par le noyau et les électrons en tous points de l'espace moléculaire :

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr'$$

La contribution du noyau et des électrons se situe dans le premier et le deuxième terme respectivement.

Le potentiel électrostatique est alors projeté sur une surface d'iso-densité d'une valeur de 0.001 u.a et c'est pourquoi, nous parlons de potentiel électrostatique moléculaire. Cette valeur d'iso-densité n'est pas prise au hasard, en effet, elle contient généralement 95% de la charge du système et représente souvent la surface de la molécule⁶⁸.

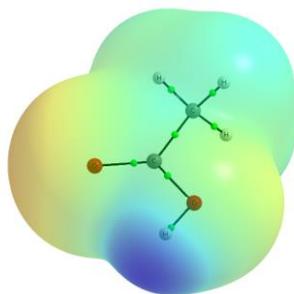


Figure 13: Projection du MESP sur une surface d'isodensité électronique de 0,001 u.a pour la molécule d'acide acétique.

Un exemple est présenté Figure 13. Le code couleur est le suivant : en rouge, les sites nucléophiles, accepteurs de liaison hydrogène ; en bleu, les sites électrophiles, donneurs de liaison hydrogène. On utilisera ce code couleur tout au long du manuscrit.

L'utilisation du MESP tout au long de ma thèse m'a permis d'identifier les sites électrophiles et nucléophiles de différentes molécules et d'ainsi, définir des directions d'approches privilégiées entre ces dernières. La méthodologie utilisée est résumée Figure 14 :

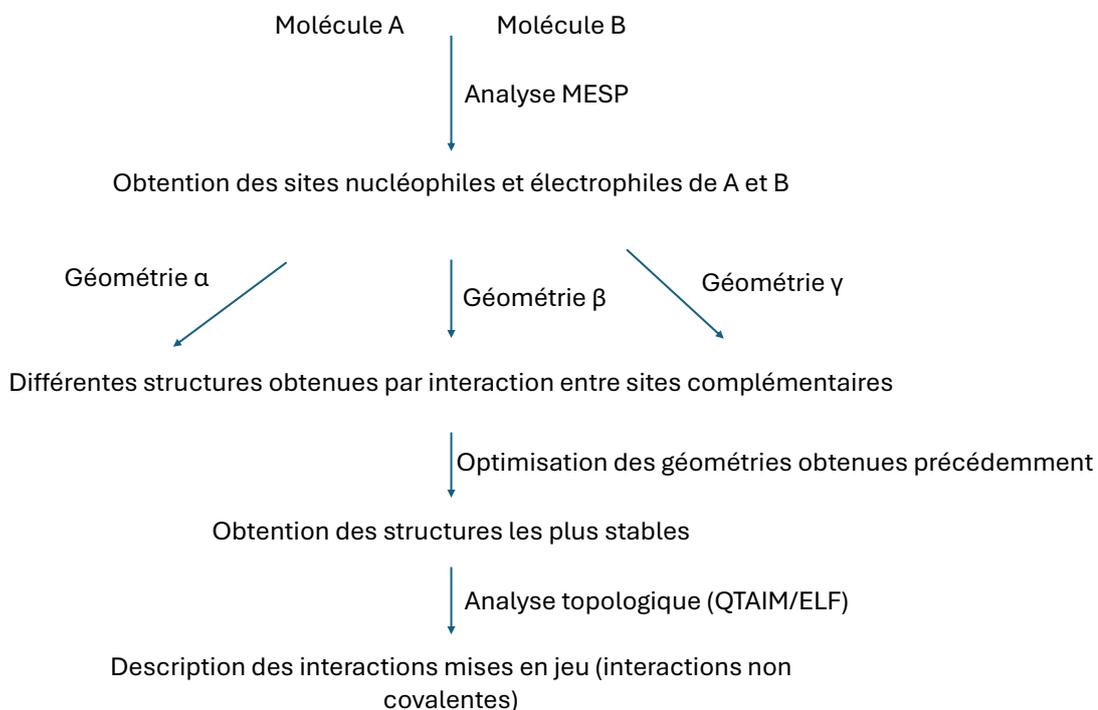


Figure 14: Schéma descriptif de la méthodologie utilisée lors de l'utilisation du MESP.

Dans un premier temps, nous allons identifier, grâce à l'analyse du MESP, les sites électrophiles et nucléophiles entre nos deux réactifs. Cela va nous permettre de construire différentes géométries d'approches entre nos deux partenaires dans le but de maximiser les

interactions entre les sites complémentaires. Ensuite, les calculs quantiques vont nous permettre d'obtenir les structures les plus stables et l'analyse topologique de ces structures va nous permettre de décrire les différentes interactions mises en jeu dans ces structures. Cependant, nous voulons pouvoir suivre l'évolution topologique de liaison au cours d'une réaction mais également l'influence d'un troisième corps au cours de cette réaction (Figure 15).

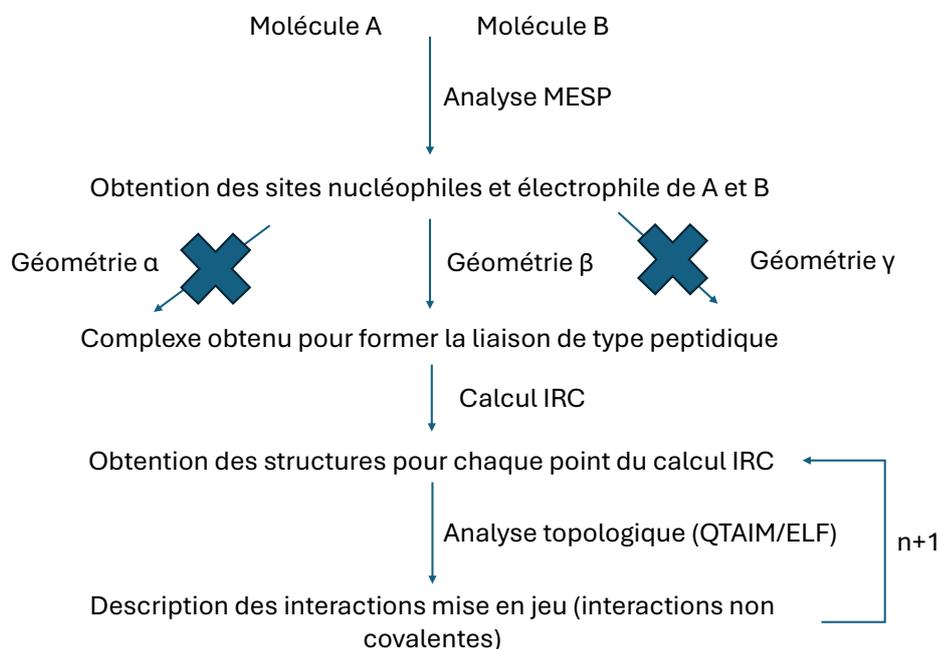


Figure 15: Schéma descriptif de la méthodologie utilisée pour l'analyse de l'évolution topologique au cours d'une réaction.

Cette fois-ci, nous recherchons un complexe permettant la formation d'une liaison de type peptidique. Un calcul IRC nous permettra par la suite d'obtenir l'évolution énergétique de la réaction le long du chemin réactionnel mais également une structure géométrique pour chaque point de la courbe IRC. Nous pourrions donc faire l'analyse topologique pour chaque point du calcul IRC et ainsi suivre l'évolution topologique des liaisons au cours du mécanisme réactionnel.

v. Débats et controverses

De nombreux articles ont remis en cause la théorie QTAIM. On peut citer celui de Wick et al⁶⁹ qui remet en question la définition exacte du chemin de liaison « bond path » selon Bader mais également des points critiques de liaison « bond critical point ». En effet, dans cet article,

les interactions faibles entre différents atomes sont étudiées, comme par exemple une interaction entre un atome de néon et un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau. L'énergie d'interaction entre ces deux atomes change fortement en fonction d'un champ électrique extérieur appliqué. Ce changement implique que l'on peut considérer ou non une liaison chimique en fonction du champ appliqué, ce qui remet en cause l'association entre liaison chimique et chemin de liaison. D'autres articles comme celui de Tognetti et Joubert⁷⁰ ou encore celui de Pendas et al⁷¹, proposent de définir un chemin de liaison comme étant un « canal d'échange » (exchange channel en anglais). Bader, pour répondre à ces différentes critiques, a donné la définition d'un chemin de liaison comme étant : « *a line of maximum density that denotes that the atoms it links are bonded to one another* ». Les critiques émises étant purement sur la définition exacte d'un chemin de liaison, l'interprétation et l'utilisation de la théorie QTAIM au cours de ma thèse ne semble pas impactées par ces différentes critiques car mon étude se porte sur des interactions non-covalentes entre deux partenaires et non des interactions intramoléculaires, ni des interactions sous champ électrique. A noter que dans l'article de Wick et al, les chemins de liaisons entre un radical CF₃ et l'ammoniac sont pris comme exemple pour critiquer l'analyse QTAIM, mais ces interactions sont très particulières et différentes de celles que j'ai étudiées au cours de ma thèse.

Il est aussi important de mentionner l'article d'Herbert⁷² en raison de ses critiques des interactions non-covalentes électrostatiques puisque j'ai utilisé le MESP. Dans son article, Herbert discute des interactions π - π en prenant l'exemple du dimère de benzène mais plus précisément des interactions électrostatiques induites par des moments multipolaires. Ces interactions sont donc également très différentes de celles que j'ai étudiées au cours de ma thèse, et à nouveau, la limite de la méthodologie ne s'applique pas aux cas que j'ai traités.

g. Force de la réaction

Il est possible, pour une réaction donnée, de suivre la variation de l'énergie le long d'une coordonnée intrinsèque de réaction. Par analogie avec les définitions de physique, Toro-Labbé a proposé en 1999 d'introduire le concept de force de réaction⁷³ : l'énergie est en général calculée comme une force sur un déplacement infinitésimal, la force de réaction est calculée

comme la dérivée de l'énergie potentielle par rapport à la coordonnée intrinsèque de réaction.

$$F(\xi) = - \frac{dE}{d\xi}$$

Cette équation permet de définir un cadre d'explication d'un mécanisme quelconque. Plus précisément, 3 régions peuvent être identifiées à l'aide de la force de la réaction :

- La région des réactifs, définie entre les réactifs et le minimum de la courbe de la force de la réaction,
- La région de l'état de transition, définie entre le minimum et le maximum de cette courbe,
- La région des produits, définie entre le maximum de la courbe et les produits.

Ces trois régions permettent une étude structurée du déroulement d'une réaction : dans la région des réactifs, les molécules s'arrangent géométriquement afin d'initier la réaction. Dans la région de l'état de transition, la plupart des formations ou ruptures de liaisons se déroule, souvent caractérisée par un réarrangement de la densité électronique. Enfin, la région des produits conduit à la finalisation de la réaction chimique étudiée et donc de la formation des produits (Figure 16).

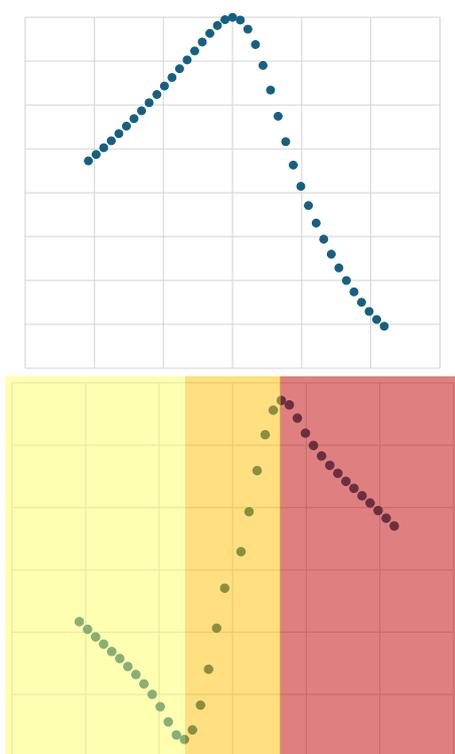


Figure 16: Evolutions typiques de l'énergie potentielle (en haut) et de la force de la réaction (en bas) en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction pour une réaction chimique en une étape. En jaune : région des réactifs ; en orange : région de l'état de transition et en rouge : région des produits.

Chapitre II : Micro-hydratation de petites molécules organiques

a. Introduction

L'étude de la microhydratation de petits solutés organiques reste un défi, tant expérimental que théorique : l'identification des structures les plus stables et des énergies d'interaction reste délicate, y compris pour des espèces monohydratées car des isomères proches en énergie peuvent souvent se former.

D'un point de vue théorique, l'identification ou non du minimum global sur la surface d'énergie potentielle dépend fortement de la structure initiale construite.

D'un point de point de vue expérimental, seuls des descripteurs indirects peuvent être identifiés dans la plupart des cas, tels que des données spectrales. Par exemple, il est possible de générer des complexes microhydratés dans un jet moléculaire puis d'enregistrer le décalage d'un mode de vibration par rapport au soluté seul ou de l'eau seule, à l'aide d'une diode. C'est ainsi que Martin Suhm a proposé d'utiliser l'élongation asymétrique ν_{OH} de la molécule d'eau comme un descripteur de complexes monohydratés de molécules organiques.^{74,75}

D'un point de vue théorique, de nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour ces études, y compris du « machine learning », comme cela a été montré dans le Challenge HyDRA⁷⁶. Cependant, pour des molécules inconnues, ce type d'approches par similitude avec des complexes connus impliquant d'autres solutés peut donner des résultats erronés, et les approches DFT restent des méthodes de choix pour ces études. Comme dit précédemment, dans la mesure où les structures initiales vont être déterminantes pour l'obtention ou non du minimum global, il est pertinent de coupler ces calculs avec une méthode de présélection des structures des complexes monohydratés, telle que l'analyse du MESP des partenaires isolés pour proposer des directions privilégiées d'approches, ou la DFT-B. Avant d'étudier l'influence de la microhydratation sur la réactivité dans les chapitres suivants, nous avons voulu valider notre approche pour des systèmes pour lesquels des données expérimentales étaient disponibles, et nous avons sélectionné 4 des 10 solutés qui ont fait l'objet du Challenge

HyDRA⁷⁶. Dans ce défi, des expérimentateurs et des théoriciens devaient, en un temps limité, caractériser les isomères les plus stables des complexes monohydratés impliquant les solutés suivants représentés sur la Figure 17.

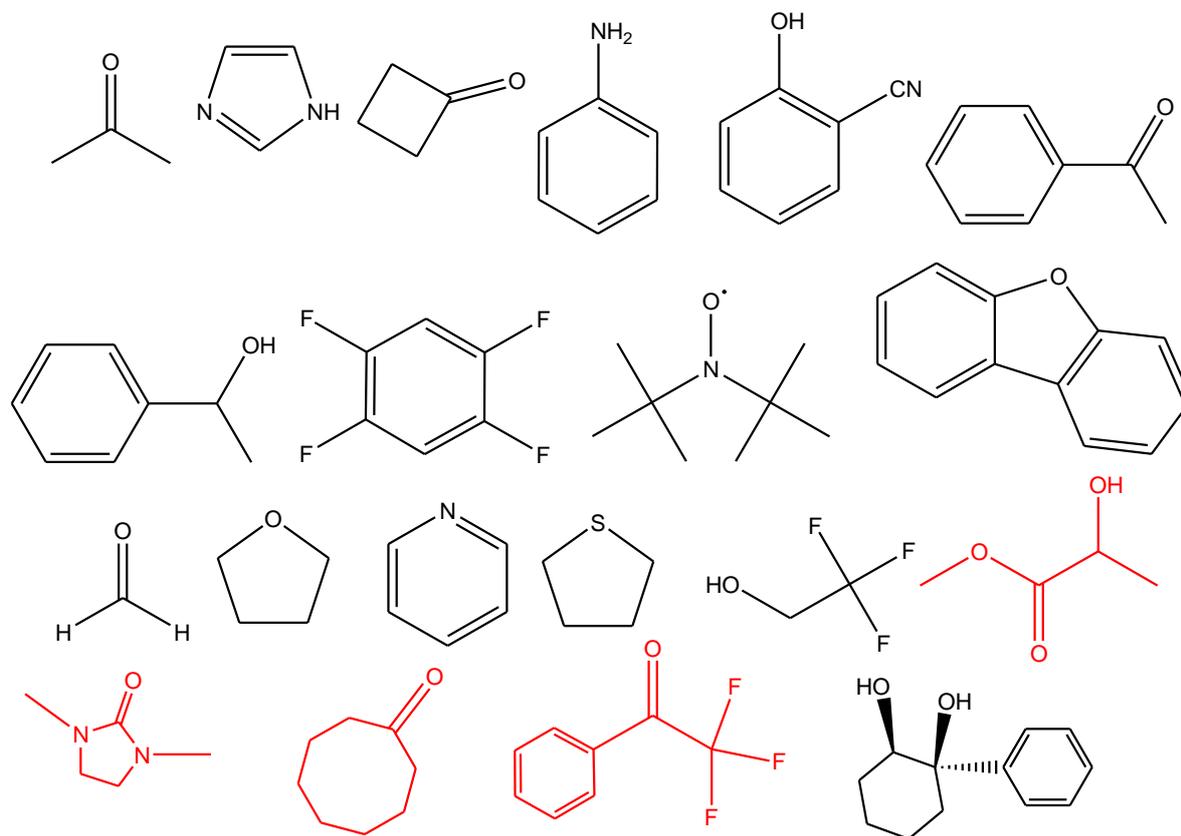


Figure 17: Solutés étudiés dans le premier challenge HYDRA. En rouge, les solutés auxquels nous nous sommes intéressés.

Nous avons travaillé sur les solutés marqués en rouge dans la figure ci-dessus (Figure 17).

b. Identifications des sites nucléophiles et électrophiles

Dans un premier temps, il est intéressant de procéder à une analyse du MESP des solutés afin de déterminer les différents sites nucléophiles et électrophiles des composés. La méthodologie discutée plus tôt reste la même : on identifie les sites électrophiles et nucléophiles des solutés isolés et ceux de l'eau pour proposer des directions privilégiées d'approche de l'eau sur le soluté afin de maximiser les interactions entre sites complémentaires. Les structures ainsi obtenues servent de point de départ à une optimisation totale de géométrie suivie d'un calcul de fréquence. Nous avons donc regroupé dans un

premier temps les sites nucléophiles de nos quatre solutés : le methyl lactate (MLA), le 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI), le cyclooctanone (CON), le 2,2,2-trifluoroacetophenone (TPH) ainsi que celui de l'eau dans la Figure 18.

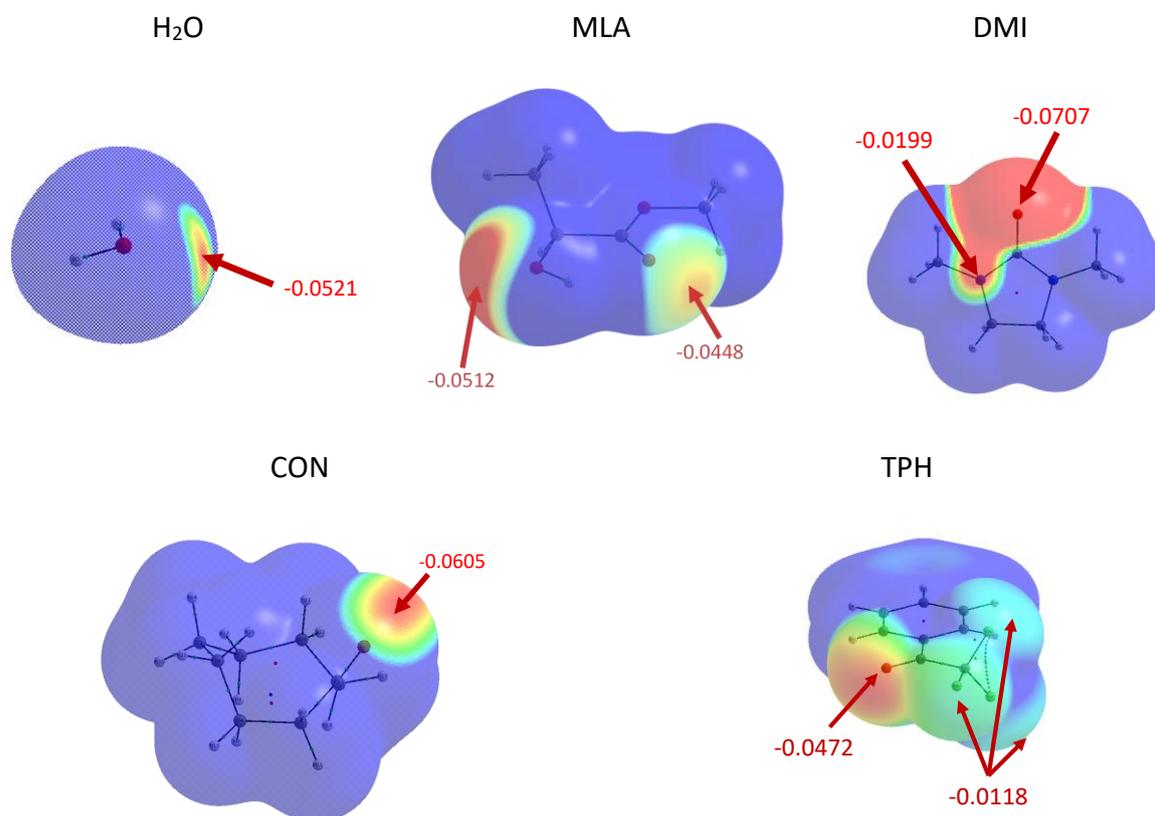


Figure 18: Identification des sites nucléophiles des différents solutés étudiés. Projection du MESP (valeurs en u.a.) sur une surface d'isodensité électronique $\rho = 0,001$ u.a.

Pour la molécule d'eau, on retrouve un site nucléophile d'une valeur de $-0,05$ u.a situé aux environs de l'atome d'oxygène. Ce site nucléophile était attendu puisqu'il correspond aux doublets non-liants de l'atome d'oxygène.

On retrouve également un site nucléophile à proximité de l'atome d'oxygène pour la molécule CON avec une valeur de $-0,06$ u.a.

Pour la molécule MLA, on retrouve cette fois-ci deux sites nucléophiles :

- Le plus nucléophile est situé sur l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle avec une valeur de $-0,05$ u.a
- Le second est situé sur l'atome d'oxygène mais qui est cette fois sur celui de la fonction carbonyle. Il possède une valeur de $-0,04$ u.a.

A nouveau, ces sites nucléophiles étaient attendus, puisqu'ils correspondent aux doublets non-liants des atomes d'oxygène.

On retrouve également trois sites nucléophiles pour la molécule DMI : l'atome d'oxygène est le site le plus nucléophile (-0,07 u.a). Le second correspond au doublet non-liant de chacun des deux atomes d'azote en position α de la double liaison C=O (-0,02 u.a).

Enfin, la molécule TPH possède quatre sites nucléophiles. Le premier est situé sur l'atome d'oxygène (-0,05 u.a) et les trois autres sur les atomes de fluor (-0,01 u.a). Ces différents sites nucléophiles étaient attendus en raison des doublets non-liants portés par ces atomes.

Maintenant que nous avons déterminé les différents sites nucléophiles de nos solutés, nous pouvons nous intéresser, cette fois-ci, aux sites électrophiles. (Figure 19)

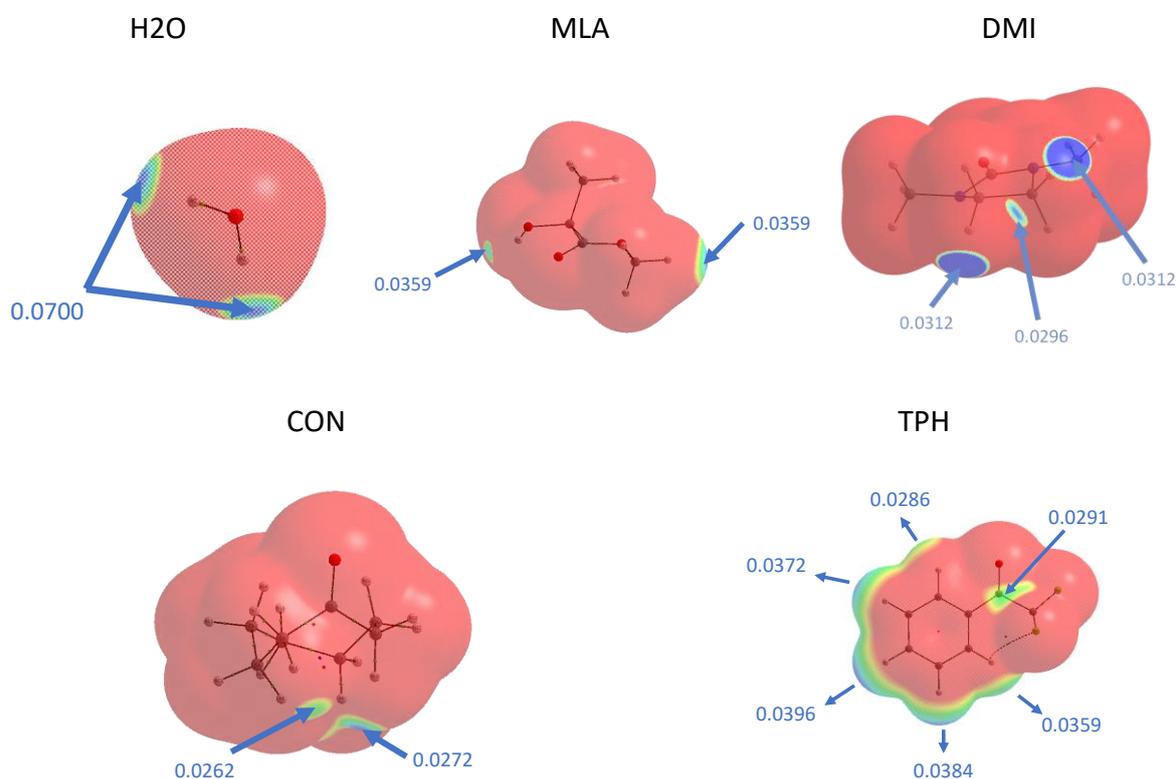


Figure 19: Identification des sites électrophiles des différents solutés étudiés. Projection du MESP (valeurs en u.a.) sur une surface d'isodensité électronique $\rho = 0,001$ u.a.

Commençons par la molécule d'eau : elle possède deux sites électrophiles ayant la même valeur de MESP de 0,07 u.a., sur les atomes d'hydrogène.

On retrouve également deux sites électrophiles présentant une même valeur de MESP et impliquant des atomes d'hydrogène pour la molécule MLA. L'un concerne l'hydrogène de la fonction alcool et le second le groupement métoxy (0,0359 u.a). Un troisième site, plus faiblement électrophile, se situe perpendiculairement au plan médian de la molécule, au niveau de la double liaison C=O. Ce site possède une valeur de 0,29 u.a de MESP et est communément appelé π -hole. (cf. Chapitre 1). L'analyse complémentaire du Laplacien de la densité électronique permet de mieux définir ce type de site (Figure 20).

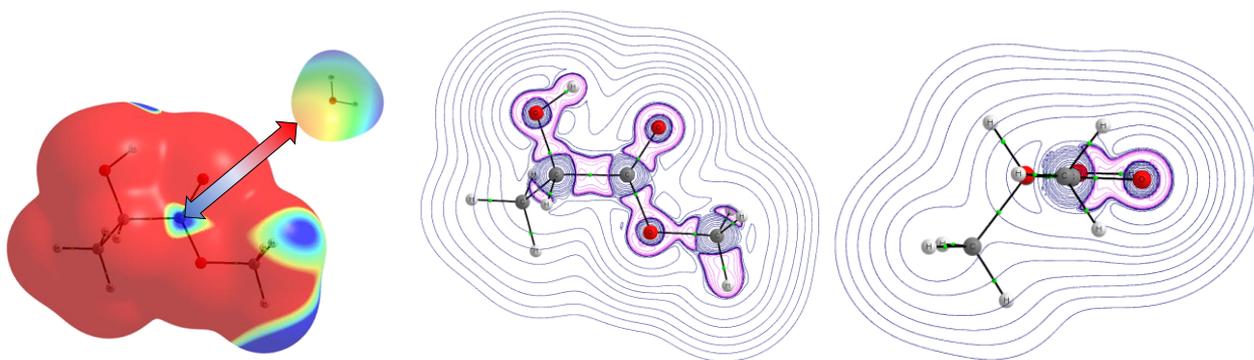


Figure 20: Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho$, coupe des plans perpendiculaires à la double liaison C=O et hypothèse d'approche de l'eau pour une interaction entre ce dernier et le π -hole pour MLA.

Pour la molécule DMI, trois sites électrophiles sont identifiés. Deux sites ont la même valeur de MESP (0,03 u.a) et sont situés sur les atomes d'hydrogène opposés à la double liaison C=O. Le dernier site est situé entre les carbones positionnés également à l'opposé de la double liaison C=O avec une valeur de 0,03 u.a.

On retrouve deux sites électrophiles dans la molécule CON. Le site le plus électrophile est situé sur un hydrogène positionné sur le carbone à l'opposé de la double liaison C=O. Le second site est situé sur un hydrogène qui est lié à un carbone voisin du premier site.

La molécule TPH possède six sites électrophiles. Cinq sont sur les atomes d'hydrogène du cycle phényl, le dernier est quant à lui un site π -hole. Les sites les plus électrophiles sont positionnés sur l'hydrogène en position para et méta de la fonction carbonyle avec une valeur de MESP de 0,04 u.a. Plus nous allons nous rapprocher de la fonction carbonyle, plus la valeur de MESP va diminuer, c'est pourquoi nous allons obtenir des valeurs inférieures en position ortho

(0,03 u.a). Pour finir, le dernier site est situé sur l'atome de carbone de la fonction carbonyle avec une valeur de MESP de 0,03 u.a.

La Figure 21 regroupe les différents sites nucléophiles et électrophiles discutés précédemment à gauche et à droite respectivement. On voit ainsi que, pour tous les complexes monohydratés, ce sont les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau qui constitueront les sites les plus électrophiles. Par ailleurs, les sites les plus nucléophiles des solutés correspondent systématiquement aux doublets non liants des atomes d'oxygène. On peut donc s'attendre à la formation de complexes impliquant des interactions de type liaisons hydrogènes, où l'eau jouera le rôle de donneur de liaisons hydrogènes.

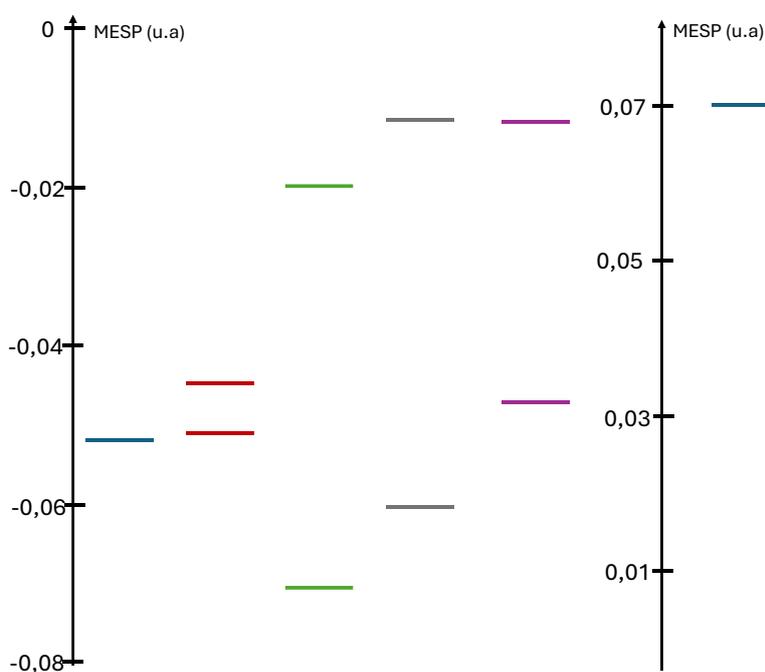


Figure 21: Echelle de nucléophilie (à gauche) et d'électrophilie (à droite) pour l'eau et les quatre solutés étudiés. Bleu pour l'eau, rouge pour MLA, vert pour DMI, gris pour CON et violet pour TPH.

Maintenant que nous avons obtenus tous les sites nucléophiles et électrophiles de nos solutés, nous pouvons déterminer les directions d'approches privilégiées de la molécule d'eau avec nos solutés pour ainsi obtenir des points de départ pour les optimisations de structures des complexes monohydratés.

Nous avons regroupé les différentes directions d'approches pour chaque molécule Figure 22.

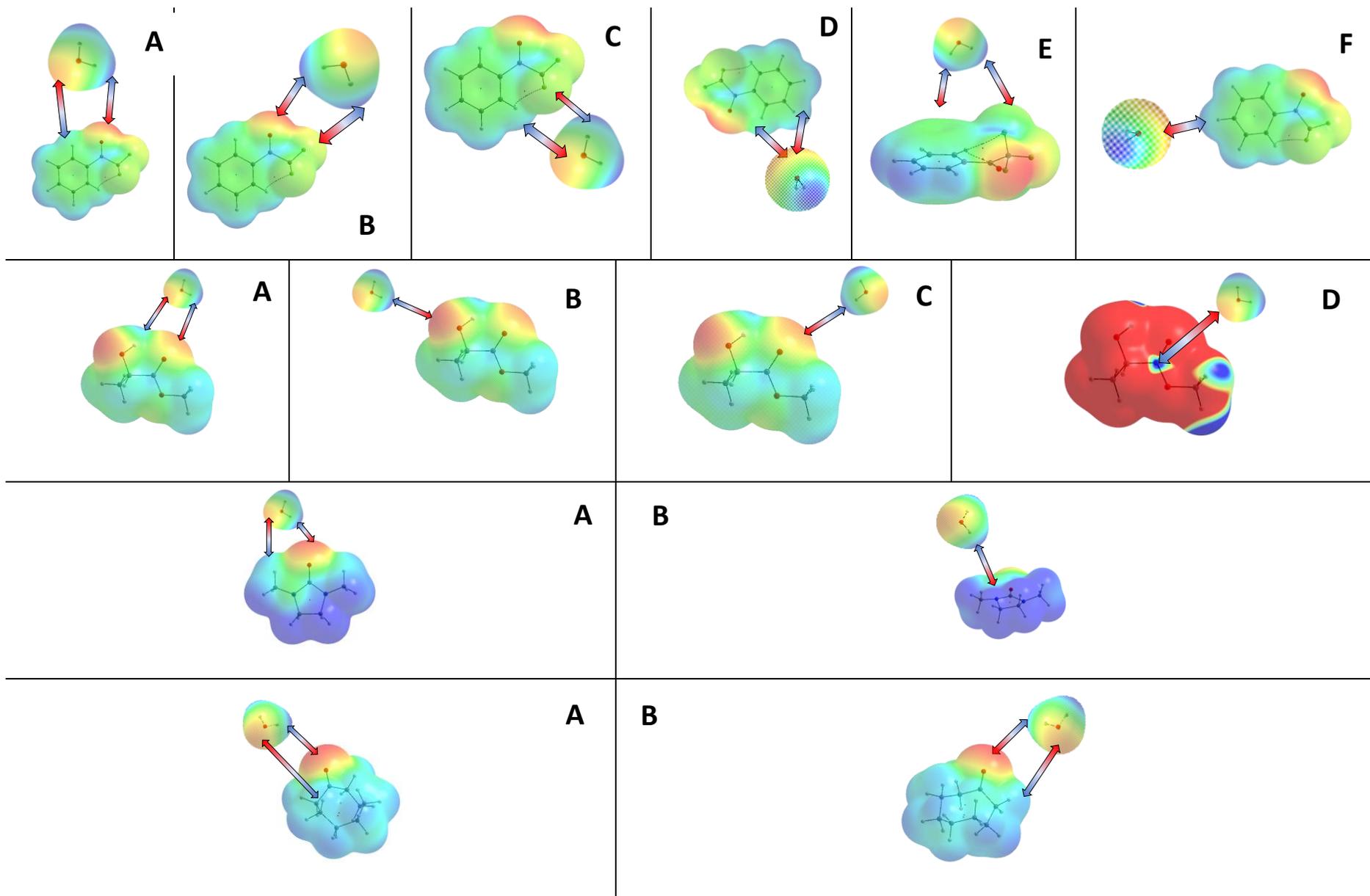


Figure 22: Proposition de directions d'approches privilégiées par maximisation des interactions entre sites complémentaires. De haut en bas : TPH, MLA DMI et CON.

C'est à partir de cette base que nous avons construit les structures initiales pour les optimisations de géométrie, ce qui nous a permis de trouver les différentes structures monohydratées possibles que je vais vous présenter dans la partie suivante.

A l'aide de l'utilisation du MESP, nous avons pu déterminer les différentes directions d'approches privilégiées pour la molécule d'eau et nos quatre solutés. Cette méthodologie nous a permis d'obtenir différentes structures monohydratées que l'on a résumées dans le Tableau 1.

TPH_1	TPH_2	TPH_3	TPH_4	TPH_5	TPH_6	TPH_7
A	B	C	C	D	E	F
MLA_1	MLA_2	MLA_3	MLA_4	MLA_5	MLA_6	MLA_Pi
A	A	A	B	C	B	D
DMI_1	DMI_2	DMI_3	DMI_4	DMI_5		
A	A	A	B	B		
CON_BC1_1	CON_TBC1_1	CON_CR_1	CON_BC2_1	CON_TBC2_1		
A	A	B	B	A		
CON_BC1_2	CON_TBC1_2	CON_CR_2	CON_BC2_2	CON_TBC2_2		
B	B	A	A	B		

Tableau 1: Tableau faisant le lien entre les directions d'approches privilégiées obtenues avec le MESP et les structures optimisées obtenues.

Chaque structure obtenue et présentée dans la Figure 23 découle d'une direction d'approches privilégiées en faisant interagir les sites nucléophiles et électrophiles de nos deux molécules, ce qui nous a permis de déterminer les structures des complexes monohydratés les plus stables pour nos quatre solutés.

c. Structures optimisées des complexes les plus stables

Dans cette partie, je vais présenter les différentes structures obtenues après optimisation de géométrie sur ce que l'on pourrait appeler des « guess structures », c'est-à-dire des structures obtenues par maximisation des interactions entre sites complémentaires obtenues à partir du MESP. Ces calculs Gaussian ont été réalisés avec la fonctionnelle hybride PBE0 et une base de

Dunning aug-cc-pVTZ, méthode qui a été utilisée dans des travaux antérieurs⁷⁶. Ces structures sont toutes regroupées dans la Figure 23.

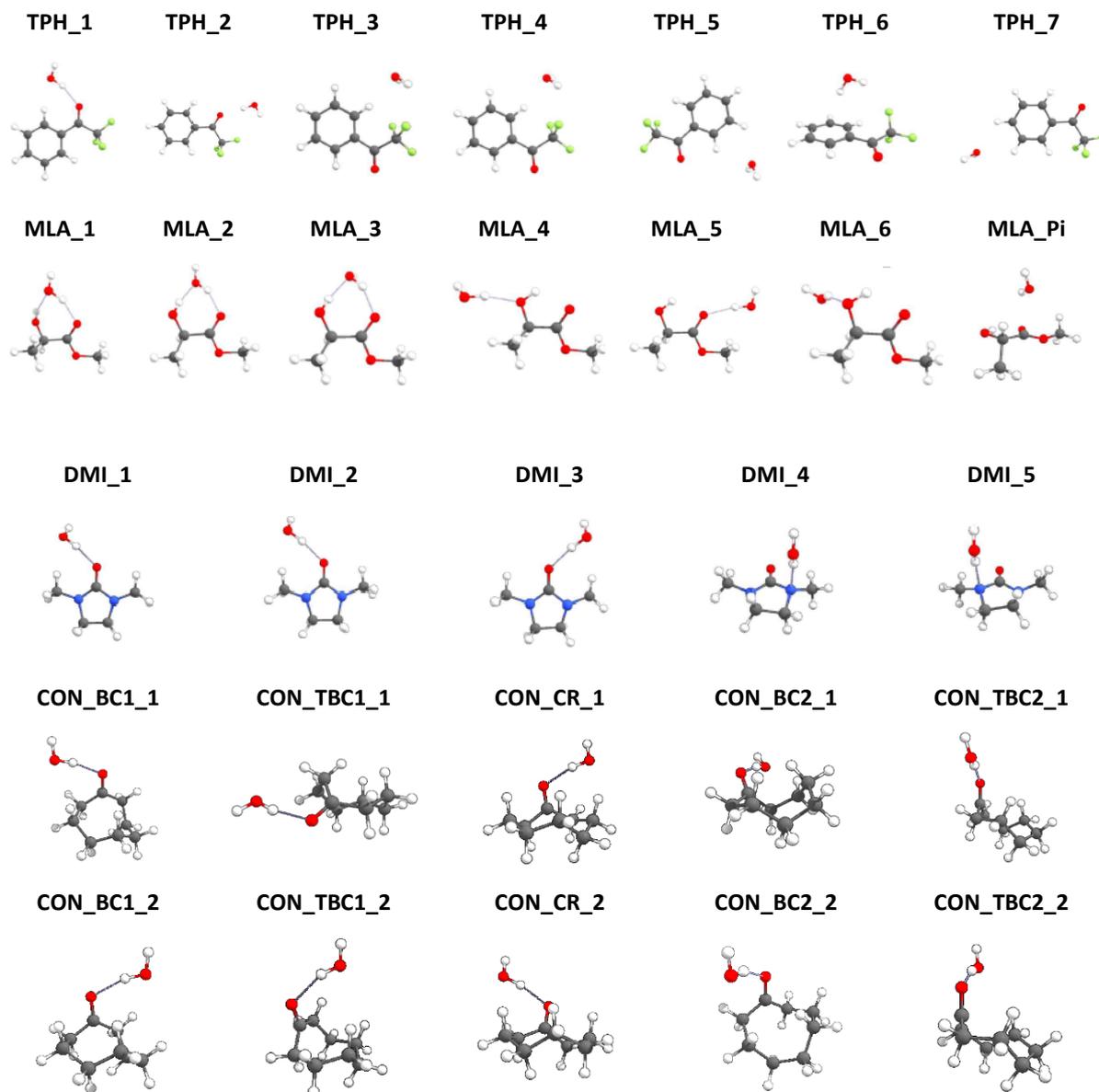


Figure 23: Différentes structures optimisées obtenues après l'utilisation du MESP et optimisation totale de géométrie. Les structures sont classées de la plus stable à la moins stable.

Nous avons également utilisé l'outil CREST présenté au chapitre 1 comme approche alternative à l'étude pour générer les structures à optimiser et les structures les plus stables ainsi obtenues sont les mêmes. (Figure 24)

L'utilisation du MESP pour obtenir les structures microhydratées les plus stables après optimisation et la confirmation par l'outil CREST nous permettent de valider à priori l'utilisation de cette méthodologie. Les directions d'approches privilégiées ainsi obtenues

nous ont permis d'obtenir plusieurs structures de complexes microhydratés plus ou moins stables.

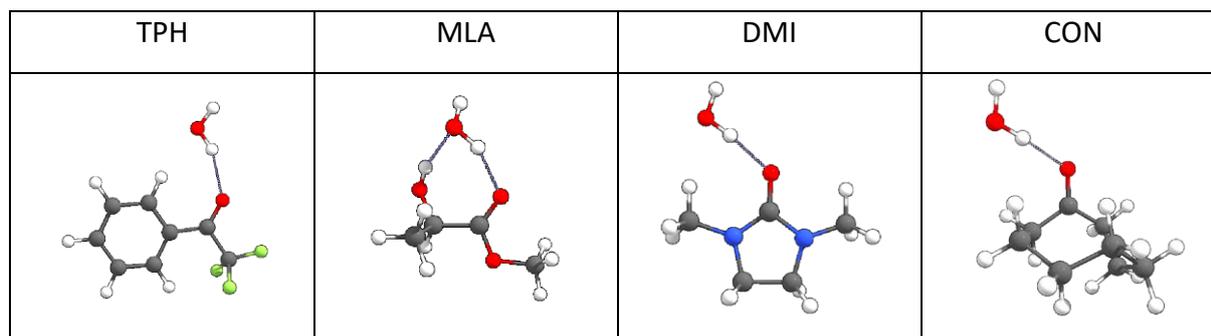


Figure 24: Structures les plus stables obtenues à l'aide de l'outil CREST. A noter que la conformation de CON est la plus stable (Boat-Chair).

Nous avons pu obtenir 7 structures monohydratées pour TPH. La structure la plus stable résulte de deux interactions non covalentes : une interaction entre l'oxygène de la fonction carbonyle du soluté avec un atome d'hydrogène de l'eau et une interaction entre l'oxygène de la molécule d'eau et un hydrogène du cycle benzène situé en ortho de la fonction carbonyle. La seconde structure la plus stable conserve cette interaction entre l'oxygène de la fonction carbonyle et l'hydrogène de l'eau mais perd la seconde, l'eau ne possède donc qu'un rôle ici, celui de donneur de liaison hydrogène. Dans les autres structures de TPH monohydratés c'est l'inverse, l'eau a le rôle d'accepteur de liaison hydrogène, les complexes sont donc moins stables car nous avons des interactions de type Van der Waals qui sont plus faibles que des interactions hydrogènes. Notons l'exception de TPH_6 qui possède une interaction de type π ce qui stabilise légèrement la molécule. Pour MLA, les trois premiers complexes les plus stables sont ceux où l'eau a un double rôle donneur et accepteur de liaison hydrogène. Ces interactions se font par rupture de l'interaction intramoléculaire entre la fonction carbonyle et le groupe hydroxyle. Dans les trois suivantes, l'eau ne possède que le rôle de donneur de liaison hydrogène sans casser cette liaison intramoléculaire. La dernière structure est une interaction entre l'oxygène de l'eau et le π -hole discuté précédemment. Pour DMI, le cas est similaire à celui de MLA à la différence que l'eau interagira avec les atomes d'azote dans les deux dernières structures les moins stables. Pour le cas de CON, la conformation du cycle ne change pas le type d'interaction que l'on va retrouver, l'eau aura le rôle de donneur de liaison hydrogène avec la fonction carbonyle et accepteur de liaisons hydrogènes avec un hydrogène situé en position α ou β de la double liaison C=O.

d. Comparaison théorie/expérience

Complexe	Energie de complexation (kJ/mol)	Energie d'interaction (kJ/mol)	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$ Calc	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$ Exp
TPH_1	-17,9	-25,32	3608,8	3611
TPH_2	-13,5	-19,38	3645,3	
TPH_3	-10,9	-15,40	3697,3	
TPH_4	-10,8	-15,40	3697,2	
TPH_5	-8,9	-12,13	3701,7	
TPH_6	-8,7	-12,76	3693,1	
TPH_7	-8,6	-12,01	3701,6	
DMI_1	-27,0	-36,68	3467,7	3492
DMI_2	-27,0	-36,67	3468,2	
DMI_3	-27,0	-36,62	3472,4	
DMI_4	-19,2	-28,36	3506,8	
DMI_5	-19,2	-28,37	3506,6	
CON_BC1_1	-25,8	-34,75	3471,0	3503
CON_BC1_2	-25,3	-33,94	3493,9	
CON_BC2_1	-25,9	-35,09	3473,4	
CON_BC2_2	-25,1	-33,73	3500,0	
CON_TBC2_1	-25,4	-34,26	3478,3	
CON_TBC2_2	-24,2	-32,93	3490,4	
CON_CR_1	-25,8	-34,72	3475,8	
CON_CR_2	-25,8	-34,72	3475,4	
CON_TBC1_1	-26,1	-32,93	3516,8	
CON_TBC1_2	-24,6	-35,20	3469,1	
MLA_1	-26,6	-47,23	3491,6	3524
MLA_2	-23,6	-49,91	3524,4	
MLA_3	-21,2	-41,39	3531,4	
MLA_4	-19,5	-27,92	3547,9	
MLA_5	-19,5	-27,62	3582,0	
MLA_6	-19,3	-27,68	3531,4	
MLA_Pi	-11,9	-11,89	3696,8	

Tableau 2: Valeur des énergies de complexation, des énergies d'interactions ainsi que de $v_{\text{sym}}(\text{O-H})$ calculés et ajustés avec un « scaling factor » de 0,9604⁷⁷

Le Tableau 2 récapitule les différentes énergies de complexation calculées comme :

$$E_{Complexation} = E_{(S...H_2O)} - [E_S - E_{H_2O}]$$

avec S le soluté, E_S et E_{H_2O} les énergies des molécules S et H_2O isolées et relaxées.

Nous avons également indiqué dans le tableau les énergies d'interaction pour les solutés et les différentes fréquences associées à l'étirement O-H symétrique ν_{sym} de la molécule d'eau calculées et expérimentales. Il est important de noter que ces valeurs de fréquences que nous avons calculées sont précises à $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$. On constate que les fréquences calculées pour les différents conformères de CON et DMI sont en adéquation avec celle obtenues expérimentalement. Le cas est différent pour les molécules MLA et TPH mais on peut cependant voir que les fréquences calculées pour les deux structures les plus stables pour TPH et les 4 structures les plus stables pour MLA sont en adéquation avec la valeur ν_{sym} expérimentale.

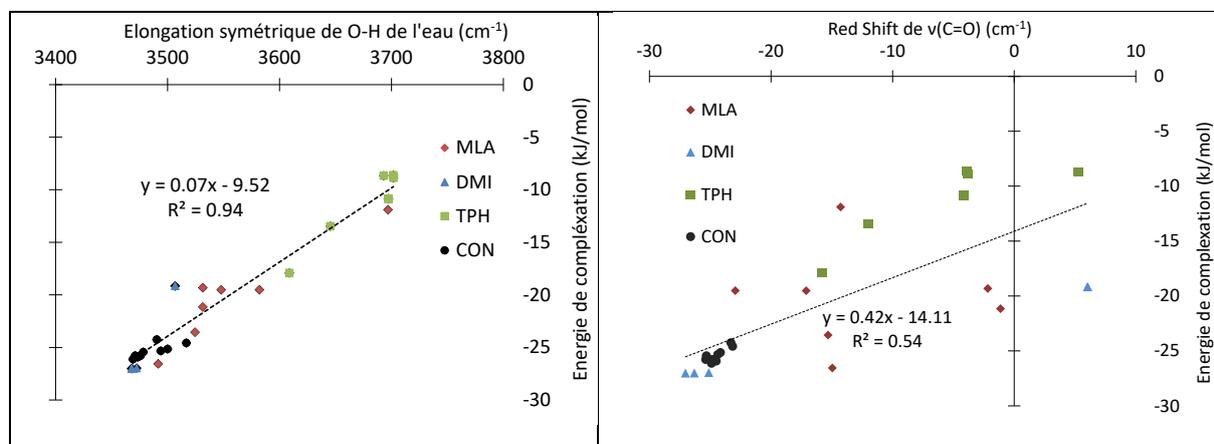


Figure 25: A gauche : Evolution de l'énergie de complexation en fonction de l'élongation symétrique de O-H la molécule d'eau calculée avec un « scaling factor » de 0,9604. A droite : Evolution de l'énergie de complexation en fonction du Red Shift de l'élongation de C=O.

Dans le challenge HyDRA, le « red shift » induit par la complexation associée à l'élongation symétrique de O-H de l'eau a été utilisé pour évaluer la fiabilité des calculs ou des prédictions par rapport aux données expérimentales. Implicitement, ce décalage vers le rouge a été considéré comme un descripteur représentatif de la structure des complexes microhydratés calculés. La Figure 25 montre que le « red shift » choisi est un bon indicateur de la stabilité des complexes microhydratés. Ainsi, la région autour de 3400 cm^{-1} semble assez adaptée pour caractériser ces complexes monohydratés. Cependant, ces bandes étant souvent larges, leur attribution pourrait donc être compliquée. De plus, la présence de molécules d'eau libres, d'agrégats d'eau et/ou de différents isomères monohydratés peut encore compliquer l'attribution précise des bandes dans cette région spectrale. C'est pourquoi il serait intéressant de rechercher d'autres régions spectrales, qui seraient également adaptées à l'identification de complexes monohydratés. Il semble assez naturel de s'intéresser à la bande d'élongation C=O des carbonyles qui se trouve dans une région spectrale non congestionnée et qui est particulièrement intense.

Le second graphique de la Figure 25 montre que ce choix est tout à fait adéquat : les déplacements induits par la complexation de l'élongation de C=O sont suffisamment discriminants pour pouvoir différencier les isomères monohydratés, même dans le cas de structures très proches en énergie. Ainsi, l'étude de cette région spectrale permettrait, en plus de l'étude des fréquences d'élongation OH des complexes carbonyle – eau, de confirmer les attributions des géométries des isomères monohydratés, et éventuellement d'identifier la présence simultanée de plusieurs isomères. Expérimentalement, l'élongation C=O, en plus de l'élongation symétrique O-H de l'eau, a été utilisée récemment par S. Blair et al pour distinguer les isomères de l'acide pyruvique en phase gazeuse isolés ou liés aux molécules d'eau, confirmant ainsi l'efficacité d'une telle procédure⁷⁸. Néanmoins, ces auteurs ont montré que sonder expérimentalement la bande C=O par spectroscopie IR nécessite un dispositif expérimental dédié aux molécules monohydratées et équipé de diodes laser adaptées, ce qui n'est pas forcément simple à mettre en œuvre. Alternativement, toute technique expérimentale, non basée sur la spectroscopie IR, qui permettrait de déterminer la structure de tels isomères monohydratés, en complément de calculs théoriques, est également très pertinente.

C'est dans ce cadre que nous nous sommes intéressés aux transitions électroniques qui peuvent être sondées par spectroscopie UV-Vis. Dans la littérature, S. Blair et J. Kroll ont montré que cette approche était tout à fait utilisable et pertinente, à l'aide d'un montage expérimental adapté, pour l'étude des complexes microhydratés^{78,79}. Nous avons donc cherché à prédire la modification des spectres UV-Vis des solutés dans le cas de la formation des complexes monohydratés les plus stables.

Complexe	$\lambda_{S_0 \rightarrow S_1}$	$\Delta\lambda_{S_0 \rightarrow S_1}$	$\lambda_{S_0 \rightarrow T_1}$	$\Delta\lambda_{S_0 \rightarrow T_1}$
TPH_1	310,0	-9,2	363,37	-31,3
TPH_2	310,9	-8,3	400,8	6,1
MLA_1	211,9	10,0	234,44	10,79
MLA_2	211,7	9,7	234,28	10,63
DMI_1	221,0	-3,9	225,27	-4,02
DMI_2	221,0	-3,9	225,28	-4,01
CON_BC1_1	279,2	-9,9	322,37	-15,53
CON_BC1_2	280,9	-8,1	324,77	-13,13
CON_TBC1_1	281,3	-10,2	324,6	-16,02
CON_TBC1_2	284,9	-6,6	329,73	-10,89
CON_CR_1	283,5	-9,9	327,22	-15,51
CON_CR_2	283,5	-9,9	327,22	-15,51
CON_BC2_1	284,2	-10,0	329,94	-16,02
CON_BC2_2	286,1	-8,1	332,45	-13,51
CON_TBC2_1	282,0	-10,0	327,43	-16,05
CON_TBC2_2	283,0	-9,0	328,69	-14,79

Tableau 3: Récapitulatif des transitions énergétiques possibles en cm^{-1} .

Dans le Tableau 3, nous avons regroupé les différentes valeurs de transition énergétique en nanomètre entre des niveaux S_0 et S_1 et également entre des niveaux S_0 et T_1 pour les deux complexes monohydratés les plus stables. De plus, nous avons également regroupé les valeurs de décalages calculés comme étant la différence entre le complexe monohydraté et le soluté isolé. Ces valeurs ont été obtenues par des calculs TD-DFT PBE/6-311++G(d,p). On constate que l'ajout d'eau décale la bande d'environ -10 nm pour TPH et CON et de +10 nm pour MLA pour les transitions S_0 et S_1 . Pour des transitions entre S_0 et T_1 , ce décalage est similaire à celui

observé précédemment pour la molécule DMI et MLA (environ -4,0 et +10,0 nm, respectivement). Il est plus important en moyenne pour la molécule CON (entre 8 et 16 nm) et également pour TPH (entre 8 et 22 nm). La Figure 26 montre que la molécule d'eau intervient légèrement par ses orbitales notamment dans le complexe avec TPH, MLA et CON ce qui semble expliquer le décalage des bandes UV-visibles.

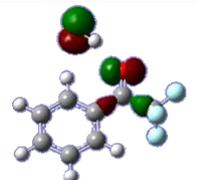
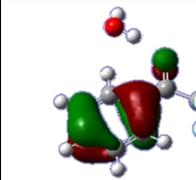
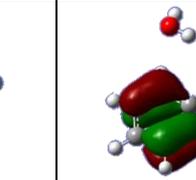
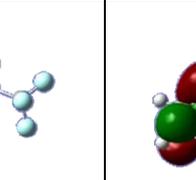
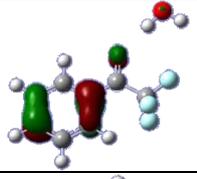
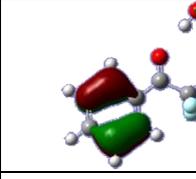
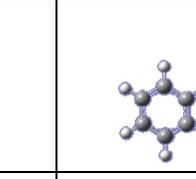
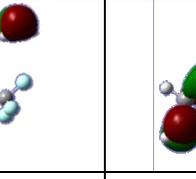
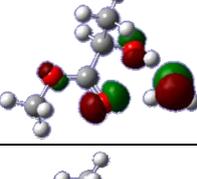
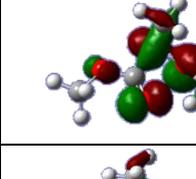
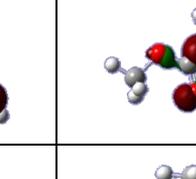
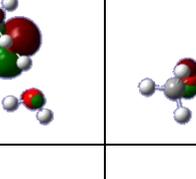
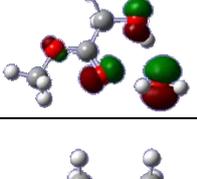
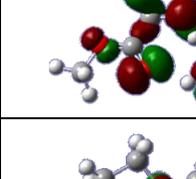
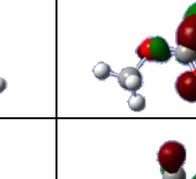
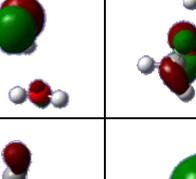
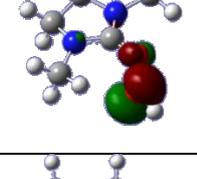
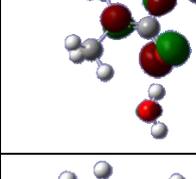
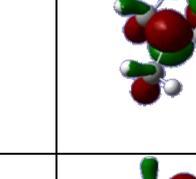
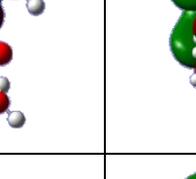
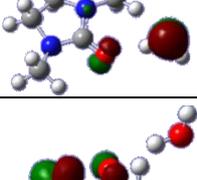
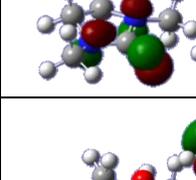
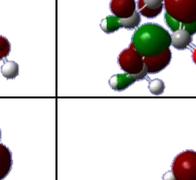
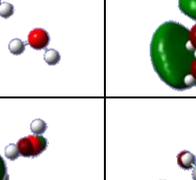
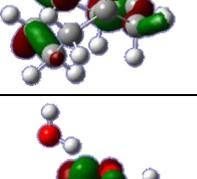
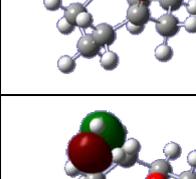
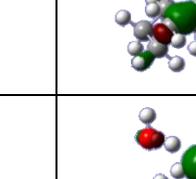
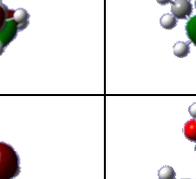
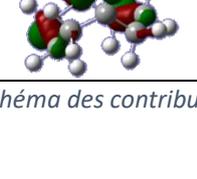
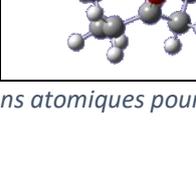
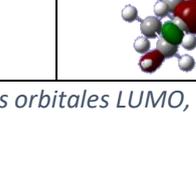
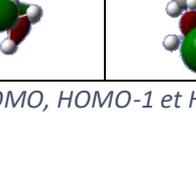
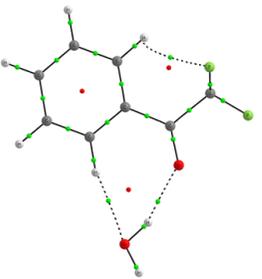
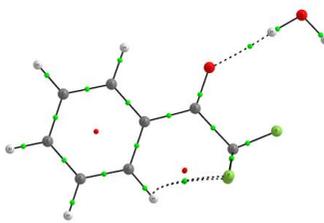
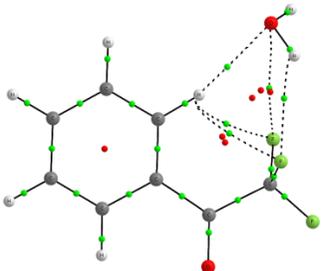
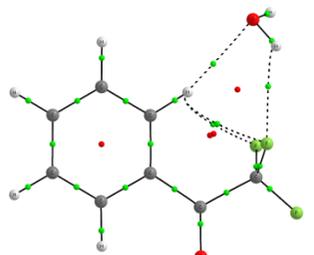
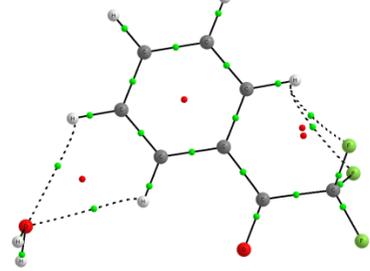
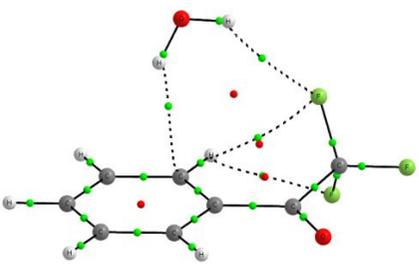
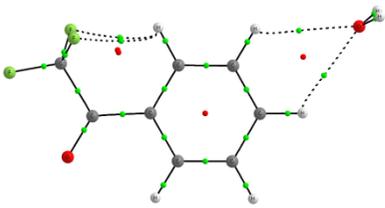
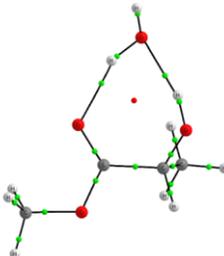
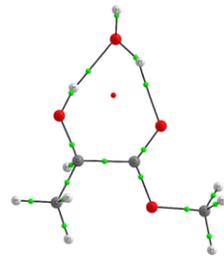
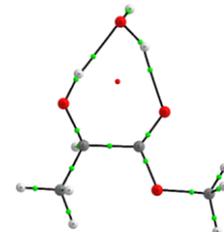
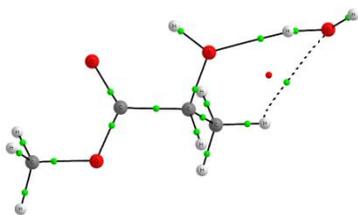
Complexes	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO
TPH_1				
TPH_2				
MLA_1				
MLA_2				
DMI_1				
DMI_2				
CON_BC2_1				
CON_BC2_2				

Figure 26: Schéma des contributions atomiques pour les orbitales LUMO, HOMO, HOMO-1 et HOMO-2.

e. Analyse QTAIM

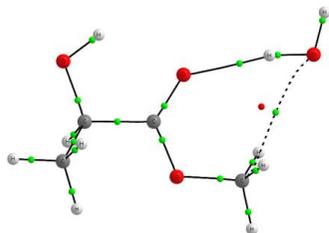
TPH_1					TPH_2					TPH_3					TPH_4					TPH_5				
																								
BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$
O-H(W)	0,02	3608	1727	O-H(W)	0,02	3645	1731	F-H(W)	0,007	3697	1738	F-H(W)	0,023	3697	1738	O(H)-H	0,006	3702	1739	O(W)-H	0,006	3702	1739	
O(W)-H	0,01				O(W)-H				0,01				O(W)-H				0,01				O(W)-H			0,007
O(W)-H	0,01	O(W)-H	0,01	O(W)-F	0,004	O(W)-H	0,01																	
																								
BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$	BCP		$\rho(r)$	$v_{sym}(O-H)$	$v C=O$
O(W)-H	0,006	3702	1738	O(W)-H	0,006	3491	1723	O-H(W)	0,03	3524	1723	O(H)-H	0,03	3524	1723	O(H)-H	0,03	3531	1737	O(W)-H	0,03	3531	1737	
O(W)-H	0,007				O(W)-H				0,007				O(W)-H				0,03				O(W)-H			0,03
F-H(W)	0,008	3693	1747	O(W)-H	0,03	O(W)-H	0,03																	

MLA_4



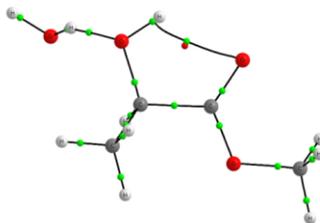
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3547	1721
O(W)-H	0,006		

MLA_5



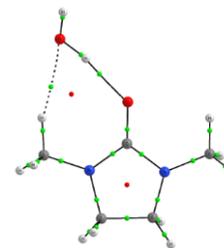
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,02	3582	1716

MLA_6



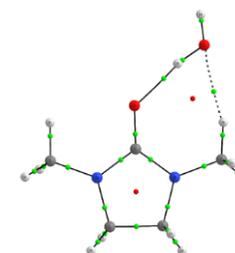
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3531	1736

DMI_1



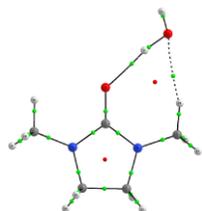
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3468	1712
O(W)-H	0,01		

DMI_2



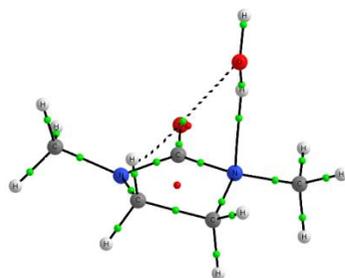
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3468	1712
O(W)-H	0,01		

DMI_3



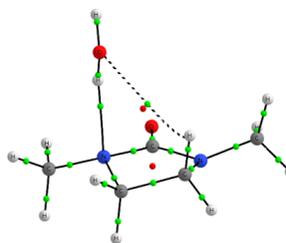
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3472	1713
O(W)-H	0,01		

DMI_4



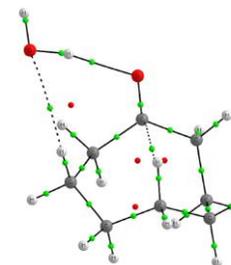
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
N-H(W)	0,02	3507	1743
O(W)-H	0,005		
O(H)-H	0,005		

DMI_5



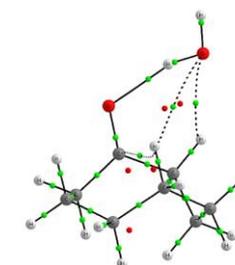
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
N-H(W)	0,03	3507	1743
O(W)-H	0,005		

CON_BC1_1



BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3471	1705
O(W)-H	0,006		

CON_BC1_2



BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$v \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3494	1706
O(W)-H	0,003		
O(W)-H	0,008		

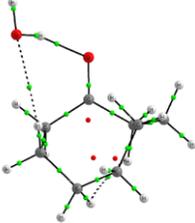
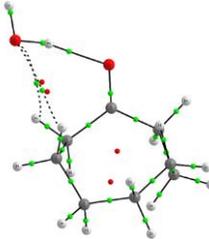
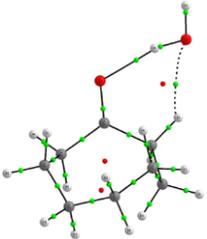
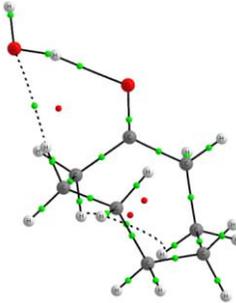
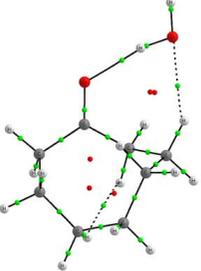
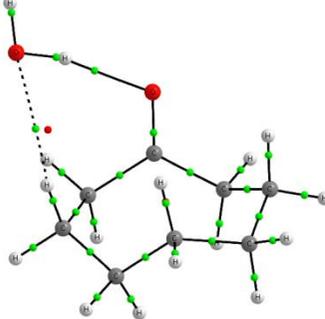
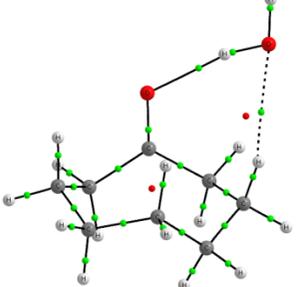
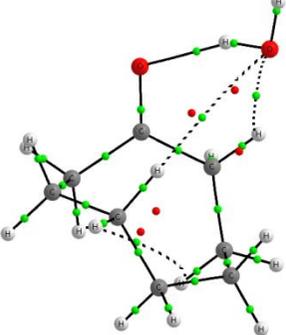
CON_BC2_2				CON_TBC2_1				CON_TBC2_2				CON_TBC1_2				CON_BC2_1			
																			
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$	BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$	BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$	BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$	BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$
O-H(W)	0,03	3500	1711	O-H(W)	0,03	3478	1707	O-H(W)	0,03	3490	1709	O-H(W)	0,03	3469	1706	O-H(W)	0,03	3473	1710
O(W)-H	0,005			O(W)-H	0,007			O(W)-H	0,01			O(W)-H	0,007						
		O(W)-H	0,004					O(W)-H	0,007										
																			
BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$	BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$	BCP	$\rho(r)$	$v_{\text{sym}}(\text{O-H})$	$\nu \text{ C=O}$								
O-H(W)	0,03	3476	1709	O-H(W)	0,03	3475	1709	O-H(W)	0,03	3517	1708								
O(W)-H	0,006			O(W)-H	0,006			O(W)-H	0,008										

Tableau 4: Analyse QTAIM des différents complexes monohydratés ainsi que les valeurs en cm^{-1} des fréquences calculées pour $v_{\text{sym}}(\text{O-H})$ et $\nu(\text{C=O})$

Les outils topologiques nous permettent de mieux caractériser les interactions intermoléculaires dans ces complexes. C'est pourquoi une analyse QTAIM a été réalisée pour tous les complexes et regroupée dans le Tableau 4. La Figure 27 présente l'évolution de la densité électronique au BCP intermoléculaire en fonction de la distance interatomique correspondante.

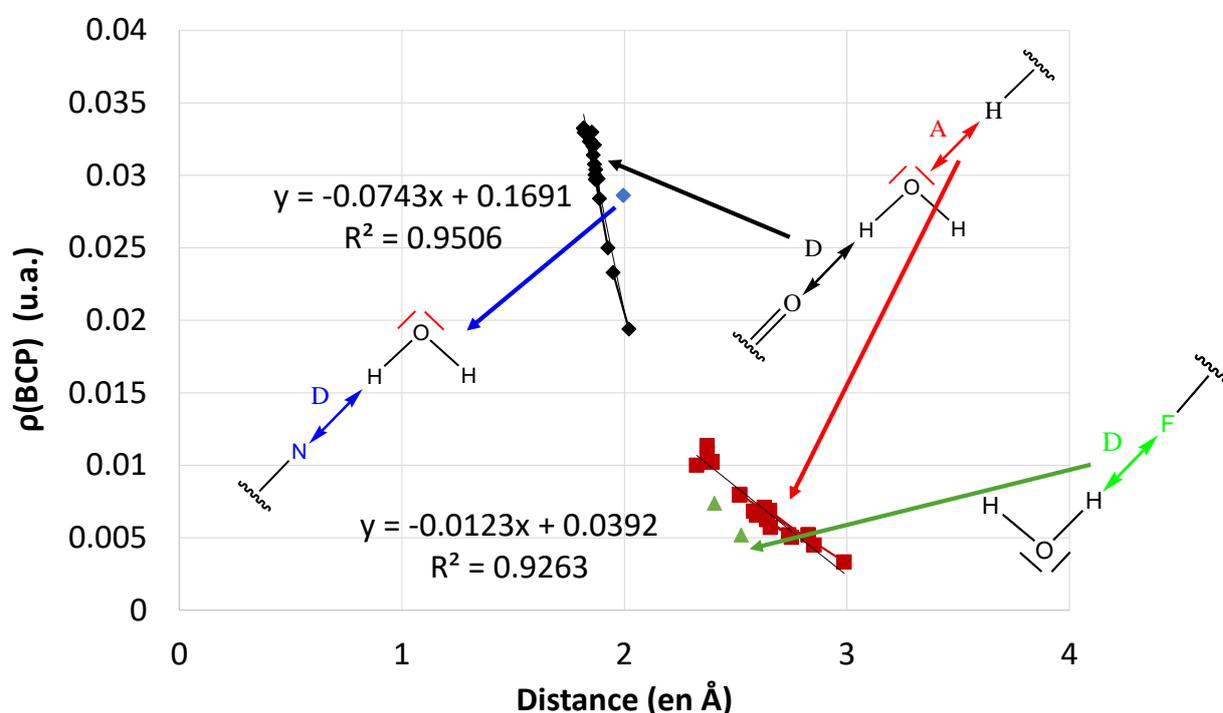


Figure 27: Variations de $\rho(\text{BCP})$ en fonction de la distance (en Å).

Ce graphique permet de quantifier les différentes interactions non-covalentes et de les comparer. Différents types d'interactions peuvent être ainsi identifiées : le premier type en noir est celui d'une interaction où la molécule d'eau joue le rôle de donneur de liaison hydrogène. Il s'agit des interactions eau-solutés les plus fortes, avec des densités électroniques au point critique de liaison comprises entre 0,02 et 0,035 u.a, pour des distances interatomiques comprises entre 2,1 et 1,8 Å. Le second type, en rouge, est celui d'une interaction où l'eau joue le rôle d'accepteur de liaison hydrogène. On distingue également deux autres familles : celle en bleu, proche des points noirs, est une interaction où l'eau joue le rôle de donneur de liaison hydrogène comme dans le cas des points noirs. Cette légère différence entre les familles représentées en bleu et en noir est dû à l'atome avec lequel l'eau interagit. En effet, l'atome d'hydrogène de l'eau interagit avec un atome d'azote dans le cas de la famille en bleu alors qu'il interagissait avec un atome d'oxygène dans le cas de la famille

en noir. C'est également le cas pour les points verts par rapport aux points en rouge : le rôle de l'eau est le même mais l'atome d'hydrogène de la molécule d'eau interagit cette fois-ci avec un atome de fluor dans le cas des points en vert, présent dans la molécule TPH. Cependant cela ne change pas la généralité que l'on peut tirer de ce graphique : lorsque l'eau a le rôle de donneur de liaison hydrogène, l'interaction sera plus forte que lorsque l'eau a le rôle d'accepteur de liaison hydrogène. Ceci est cohérent avec l'échelle des MESP présentée Figure 21 : les sites électrophiles de la molécule d'eau sont bien plus forts que ceux des différents solutés étudiés ici. Au contraire, DMI et CON présentent des sites nucléophiles plus forts que l'eau, et MLA et TPH présentent des sites nucléophiles de force similaire à ceux de l'eau.

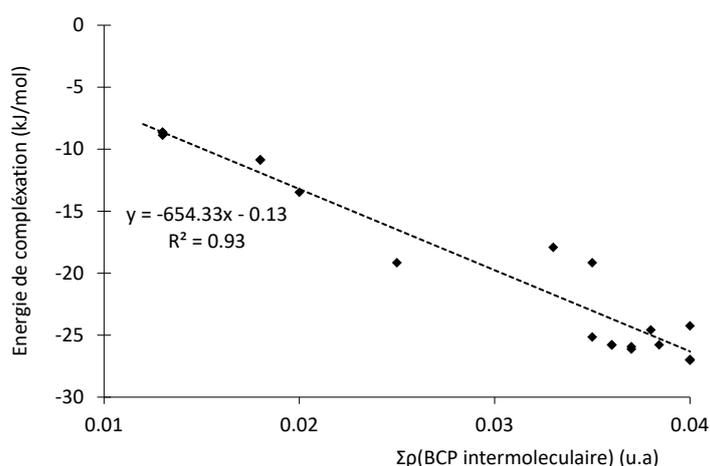


Figure 28: Evolution de l'énergie de complexation en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour TPH, DMI et CON.

Il est également intéressant de voir l'évolution de l'énergie de complexation en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour comprendre l'origine de la stabilisation des complexes monohydratés (Figure 28). On constate que pour TPH, DMI et CON, l'énergie d'interaction est proportionnelle à la somme des densités électroniques aux points critiques de liaisons intermoléculaires. Notons que pour ces solutés, les structures moléculaires des solutés et de la molécule d'eau sont peu affectées par la formation de complexes ce qui explique le résultat précédent. Pour MLA, la situation est différente en raison de la présence d'une liaison intramoléculaire entre le groupement hydroxyle et le groupement carbonyle. L'ajout d'une molécule d'eau peut en effet rompre cette liaison hydrogène intramoléculaire : c'est le cas pour les trois complexes monohydratés les plus stables de MLA.

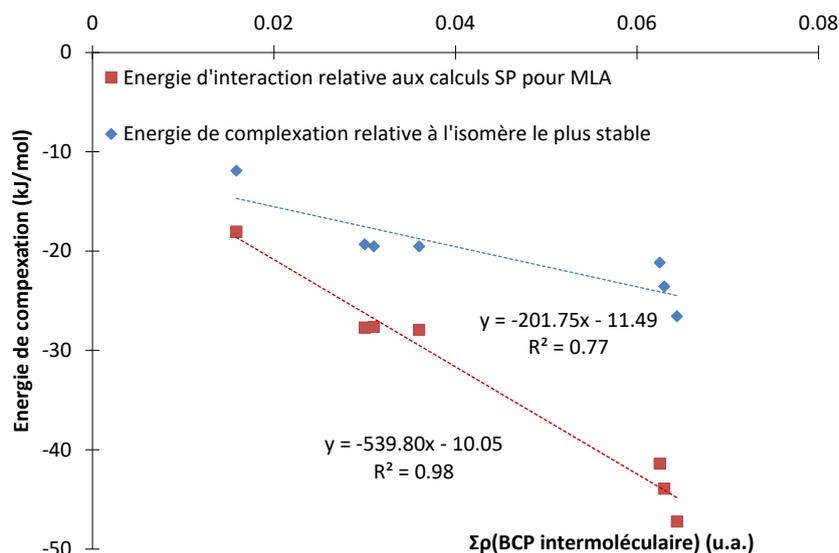


Figure 29: En rouge : l'énergie d'interaction relative au calcul SP pour MLA en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour MLA. En bleu : l'énergie de de complexation en fonction de la somme des densités électroniques au point critique de liaison intermoléculaire pour MLA.

On constate dans la Figure 29 que la corrélation est moins bien lorsque l'on utilise l'énergie de complexation. Le coefficient de détermination R^2 est de 0,77 alors qu'il est bien plus important (0,98) lorsque l'on utilise l'énergie d'interaction pour les complexes monohydratés MLA. Cela est dû à la rupture de la liaison intramoléculaire qui implique un changement de la géométrie de la molécule MLA la plus stable. Le calcul d'énergie de complexation étant basé sur l'isomère le plus stable, le résultat est donc faussé pour MLA. Dans le cas de CON, le calcul de l'énergie d'interaction se fait par rapport à la conformation à laquelle elle correspond et non à la conformation la plus stable.

En plus d'une analyse QTAIM pour connaître l'origine de la stabilisation des complexes monohydratés, s'intéresser à l'interaction non-covalente en elle-même pour aller plus loin semble être indispensable et c'est pourquoi, une analyse ELF et plus particulièrement, une analyse CVBI a été réalisée.

En plus de ces analyses ELF et QTAIM séparées, Grabowski et al⁶⁶ ont montré la pertinence de l'indicateur CVBI conjointement utilisé avec QTAIM comme cela a été présenté dans le Chapitre I. C'est cette approche que nous avons utilisée.

f. Analyse ELF/CVBI

Dans le cadre de l'analyse ELF et afin de visualiser au mieux les bassins d'appariements électroniques, la Figure 30 présente les différents bassins pour une valeur ELF.

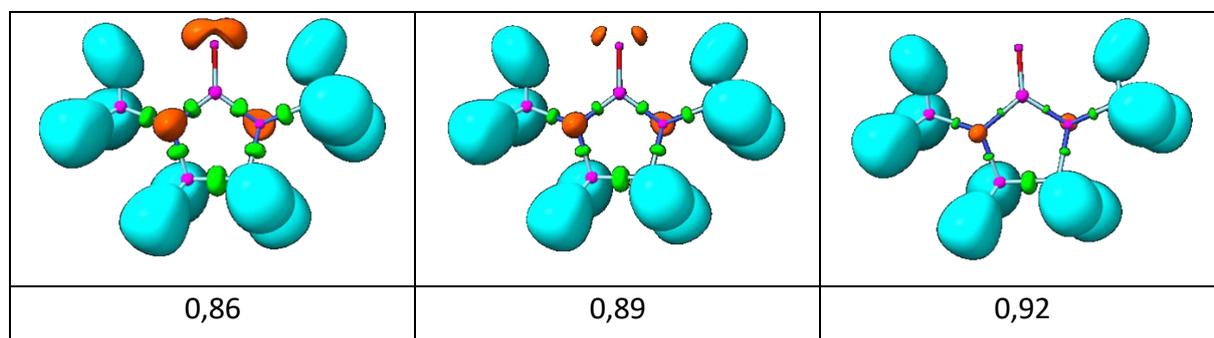


Figure 30: Image des bassins d'appariements électroniques pour différentes valeurs ELF données. La molécule d'exemple est DMI.

On remarque dans cette figure que la valeur d'ELF la plus adéquate est 0,89 u.a. En effet, pour une valeur d'ELF plus haute, ici 0,92 u.a., les bassins correspondants aux doublets non liants de l'atome d'oxygène disparaissent. Dans le cas où la valeur ELF est plus faible (0,86 u.a.), les bassins représentant les doublets non liant de l'atome d'oxygène sont fusionnés. C'est pourquoi, la valeur d'ELF de 0,89 u.a. semble être un bon compromis car les deux bassins des doublets non liants de l'oxygène apparaissent. La valeur d'ELF ayant été sélectionnée, nous pouvons comparer l'analyse topologique QTAIM avec celle obtenue avec ELF à l'aide de l'analyse de l'index de bifurcation cœur-valence (CVBI) que nous avons introduit au chapitre 1 (Figure 31).

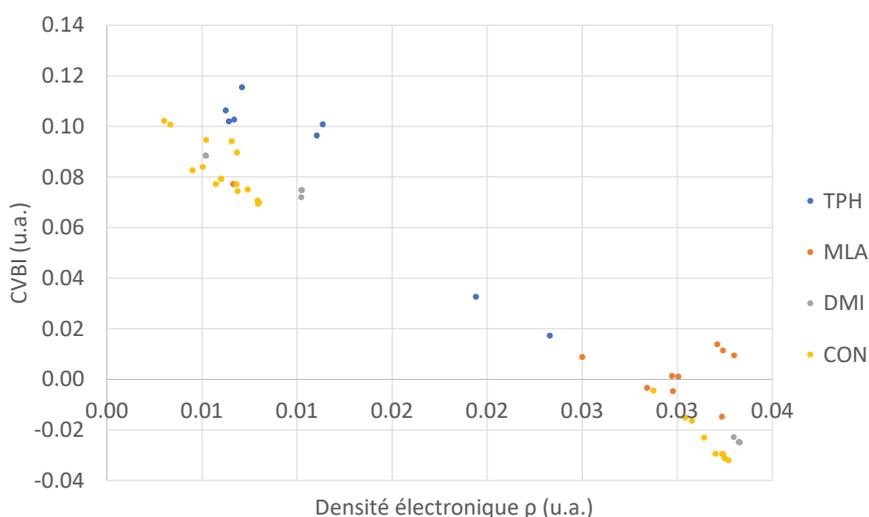


Figure 31: Analyse CVBI en fonction de la densité électronique via QTAIM.

Cette analyse a pour but de nous donner une indication sur la force des interactions hydrogènes mise en jeu et de pouvoir les classer en fonction des différents solutés. On peut distinguer deux familles d'interaction : la première présente pour des valeurs de CVBI fortes et des valeurs de densité électronique faibles. A l'inverse, la seconde a des valeurs de CVBI faibles et des valeurs de densité électronique fortes. Ces deux familles peuvent être donc considérées comme ceci : la première représente les interactions non-covalentes qui sont dite faibles puisque nous avons des valeurs de densité électronique faibles et de CVBI fortes et la seconde représente les interactions non-covalentes qui sont fortes car les valeurs de CVBI sont faibles et celles de densité électronique sont fortes. Le rôle de l'eau dans la première famille est celui d'accepteur de liaison hydrogène ce qui est en corrélation avec ce que l'on retrouve dans la littérature^{66,80}. Dans la seconde famille, le rôle de l'eau est celui de donneur de liaison hydrogène ce qui est logique car ce type de liaison est considéré comme forte. On note que l'on retrouve trois excentrés du côté de la deuxième famille correspondant à des points pour MLA. Ces trois points ont en moyenne une valeur de densité électronique de 0,03 u.a et de CVBI de 0,01 u.a et sont montrés dans la Figure 31.

Pour les trois structures monohydratées de MLA les plus stables, on remarque que le rôle de l'eau est à la fois celui d'accepteur et de donneur de liaison d'hydrogène avec le groupement hydroxyle présent sur MLA. En effet, nous allons dans ce cas avoir deux interactions de ce type O-H-O mais dans un cas, l'accepteur de la liaison hydrogène sera le groupement carbonyle C=O et dans l'autre cas, il s'agira de l'oxygène de la molécule d'eau. C'est pourquoi, nous allons voir deux interactions non-covalentes fortes peu importe le type de rôle de l'eau, accepteur ou donneur de liaison hydrogène.

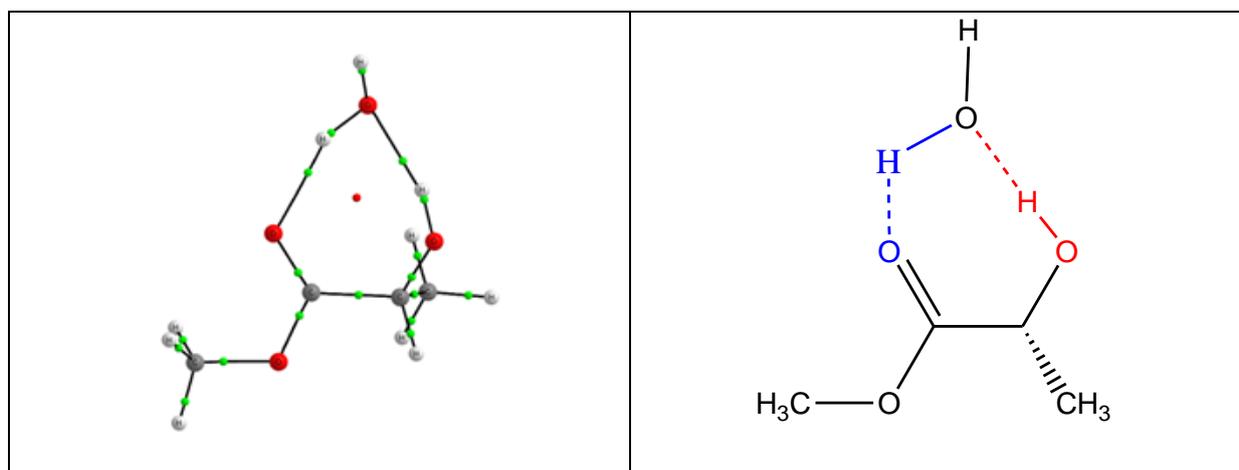


Figure 32: Exemple du rôle de l'eau dans le complexe MLA_1. En bleu, l'eau sera donneur de liaison hydrogène. En rouge, l'eau aura le rôle d'accepteur de liaison hydrogène.

Chapitre III : Réaction de l'acide acétique avec la méthylamine

L'étude de réactions impliquant des fonctions carbonyles et amines dans le milieu interstellaire reste un défi du fait des conditions extrêmes qu'implique ce milieu. Le milieu interstellaire est l'espace situé entre les différents systèmes planétaires, et il est caractérisé par des températures et des pressions extrêmement faibles (entre environ 10 et quelques centaines de Kelvin, et de l'ordre de 10^{-4} – 10^8 atomes/cm³)⁸¹. On a longtemps pensé que cet espace était vide, mais dès le début du XX^{ème} siècle, des espèces y ont été détectées. Ce fut tout d'abord le cas du méthylidyne, à la fois sous forme de cation et de radical^{82–84}. Au fur et à mesure du développement de nouveaux télescopes, ce sont des molécules de plus en plus nombreuses et complexes qui y sont identifiées régulièrement, allant de molécules diatomiques^{85–87} jusqu'aux fullerènes⁸⁸. Ces molécules sont détectées en phase gazeuse. Cependant, leur mécanisme de formation reste globalement incompris, avec deux grandes possibilités : soit des réactions qui se font à la surface de grains de glace, soit des réactions qui se font directement en phase gazeuse :

- Dans le premier cas, l'idée générale est que, à ces très basses températures, les molécules vont se condenser sur des grains de poussières, dans des glaces principalement formées d'eau et très poreuses à cause de la très faible densité de ces environnements. Les molécules piégées sur ces surfaces peuvent ensuite diffuser et réagir entre elles pour former des molécules de plus en plus complexes. En revanche, ces molécules doivent aussi désorber de ces glaces pour être détectées par les télescopes, en phase gazeuse, et il existe des débats dans la littérature sur cette possibilité de désorption étant données les pressions et températures environnantes.
- Dans le second cas, les molécules doivent se rencontrer et réagir en phase gazeuse, ce qui est également un sujet à controverse étant donné la très faible pression et le libre parcours moyen très grand des espèces présentes dans ces milieux.

Des réactions impliquant des espèces particulièrement réactives, telles que des superélectrophiles (dication)^{89–92}, des réactions ion-molécules^{93–95} ou radical-molécules^{96–98}

ont été proposées. Malgré tout, les mécanismes réactionnels impliqués dans la formation des différentes espèces identifiées dans ces milieux restent globalement très incomplets et incompris. Des études complémentaires sont donc indispensables pour interpréter les résultats obtenus avec les différents télescopes. Dans ce contexte, les études théoriques sont particulièrement pertinentes car elles permettent, entre autres, de simuler des réactions en phase gazeuse à très basse température. D'autres types de calculs peuvent être réalisés pour décrire les réactions à la surface des grains de glace, mais je ne m'y intéresserai pas dans ce manuscrit.

Plus particulièrement, je me suis intéressé à une réaction d'intérêt prébiotique qui consiste en la formation d'une liaison de type peptidique, à partir de l'acide acétique et de la méthylamine. Avant de rentrer dans le vif du sujet, je vais présenter un bref aperçu de la bibliographie liée de près ou de loin à la formation d'une liaison de type peptidique.

Par exemple, G. Bouchoux et al.⁹⁹ ont montré d'un point de vue théorique, dans le cadre de l'étude de la réaction de Strecker¹⁰⁰ et plus particulièrement des deux premières étapes de celle-ci (Figure 33), que l'ajout de molécule d'eau en tant que catalyseur actif ou passif, permet de favoriser la réaction de la formation de la glycine. Sans présence de molécule d'eau, la barrière énergétique de la réaction entre $\text{CH}_2=\text{O}$ et NH_3 est de 140 kJ/mol (Etape A) alors que l'ajout d'une seule molécule d'eau en tant que catalyseur passif abaisse la barrière énergétique d'environ 20 kJ/mol. Lorsque l'on ajoute une molécule d'eau en tant que catalyseur actif, la barrière énergétique est cette fois-ci abaissée d'environ 80 kJ/mol. Ces calculs ont été réalisés à l'aide de la fonctionnelle B3LYP et d'une base de Pople 6-31G(d).



Figure 33: Schéma simplifié de la première partie de la réaction de Strecker.

L. Foo et al.¹⁰¹ ont proposé une méthode permettant, à l'aide de la formule moléculaire d'une espèce, de retrouver des chemins réactionnels associés à cette dernière en retrouvant ses différents isomères de constitution. A l'aide de la méthode de calcul G3MP2B3¹⁰², ils ont pu identifier 91 structures, et ainsi déterminer que l'acétamide était l'espèce la plus stable. De plus, des états de transition et des barrières énergétiques impliquant la formation de

l'acétamide ont pu être caractérisés ce qui en fait un très bon point de départ pour de futures études sur la formation de l'acétamide dans le milieu interstellaire.

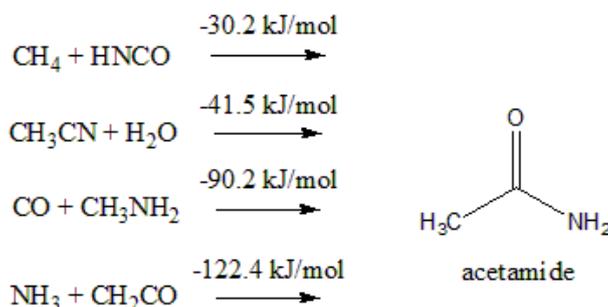


Figure 34: Différentes énergies d'enthalpie de réaction conduisant à la formation de l'acétamide.

En 2015, Z. Yang et al.¹⁰³ ont étudié la formation de l'acétamide impliquant des réactions ions-neutres à partir de 4 composés différents : C_6H_6 , CH_3CN , O_2 et un atome d'hydrogène (Figure 34). Cette étude a été réalisée à l'aide de calculs DFT et plus particulièrement de la fonctionnelle B3LYP avec une base de Dunning double ζ , aug-cc-pVDZ. Dans cette réaction, la molécule O_2 va se coordonner sur le cation C_6H_6^+ . Ensuite, l'acétonitrile va se lier en position ortho dans la molécule $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{H}$ pour ainsi, par une succession de réaction entre molécule chargée et neutre, former l'acétamide. L'enthalpie de cette réaction est de l'ordre de -113,1 kcal/mol (-473 kJ/mol).

S. Neelamraju et al.¹⁰⁴ ont montré que la formation de l'acétamide pouvait se faire de deux manières (Figure 35) : la première serait un mécanisme concerté, la seconde se ferait en deux étapes où la première impliquerait la formation d'un diol. Cette étude théorique a été réalisée à l'aide de la DFT : la fonctionnelle B3LYP ainsi qu'une base de Pople ont été utilisées ici. Les barrières énergétiques associées à cette réaction sont de l'ordre de 33,1 et 32,2 kcal/mol (138,1 et 133,9 en kJ/mol respectivement) pour la première et la deuxième étape du mécanisme en deux étapes, respectivement, et de 34,9 kcal/mol (142,2 kJ/mol) pour le mécanisme en une étape. Il semblerait donc que la réaction en deux étapes soit énergétiquement favorisée. Cependant, la réaction en une étape est également intéressante car l'évolution des quatre liaisons d'intérêt se fait dans le même plan.

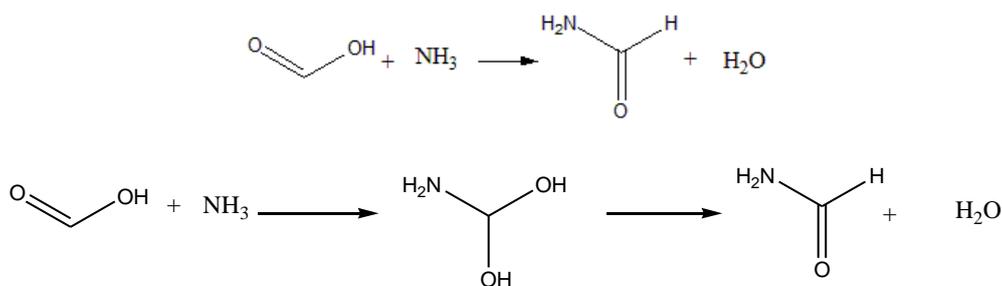


Figure 35: Schéma de la réaction étudiée par Neelamraju et al.

Pour résumer, le Tableau 5 présente les principales études théoriques de réactions conduisant à la formation d'une liaison C-N dans le contexte interstellaire, et les barrières énergétiques associées.

Auteur	Réaction en jeu	ΔE (kJ/mol) ;	Méthode
Bouchoux et al.	$\text{CH}_2=\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HO-CH}_2\text{-NH}_2$	140 sans eau ; 119 avec 1 H ₂ O est un catalyseur passif ; 60 avec 1 H ₂ O est un catalyseur actif	B3LYP/6-31G(d)
Foo et al.	$\text{CH}_4 + \text{HNCO}$	-30,2	G3MP2B3
	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	-41,5	
	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{NH}_2$	-90,2	
	$\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{CO}$	-122,4	
Yang et al.*	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{O}_2 + 2\text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{C-C(O)-NH}_2 + \text{O}$	-473,2	B3LYP/aug-cc-pVDZ
Neelamraju et al.	$\text{HCOOH} + \text{NH}_3$	138,1 et 133,9	B3LYP/6-31G(d,p)

Cette réaction est catalysée par [C₆H₆]⁺

Tableau 5: Tableau récapitulatif des énergies d'enthalpie de formation de molécule et de barrière énergétique impliquant la formation d'une liaison C-N.

A l'exception des travaux de S. Neelamraju et G. Bouchoux, assez peu d'études concernant l'impact d'interactions non covalentes et plus particulièrement des liaisons hydrogènes dans la réactivité ont été réalisées, car la tâche s'avère complexe par le défi que cela peut engendrer.

C'est pourquoi, je me suis intéressé à la réaction de formation de la méthylacétamide, réaction impliquant deux molécules : l'acide acétique et la méthylamine qui ont, toutes deux, été détectées dans le nuage interstellaire Sagittarius B2^{105,106}. Par analogie avec l'étude réalisée par S. Neelamraju, deux mécanismes principaux peuvent être envisagés : un mécanisme en une étape et un mécanisme en deux étapes, impliquant la formation d'un diol. Comme on le montrera par la suite, la situation est un peu plus complexe, puisque deux chemins réactionnels peuvent être envisagés dans le cas du mécanisme en une seule étape. Par ailleurs, le mécanisme en deux étapes peut impliquer un réarrangement intermédiaire. Dans tous les cas, je m'intéresserai à l'influence de la présence d'une à quatre molécules d'eau sur le mécanisme réactionnel.

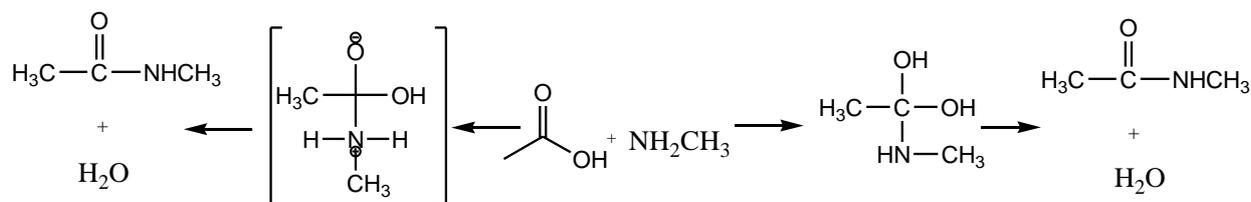


Figure 36: Schéma des deux mécanismes réactionnels possibles.

Dans un premier temps, nous allons discuter de la réaction en une étape. Puis dans un second temps, nous nous intéresserons au déroulement de cette réaction mais cette fois-ci, en deux étapes¹⁰⁷. Enfin, nous ferons une comparaison entre ces deux mécanismes. (Figure 36)

a. Mécanisme en une étape

i. Recherche de différents chemins réactionnels

Pour cette étude, nous avons caractérisé le MESP de chacun des réactifs, à savoir l'acide acétique et la méthylamine. Cette étude permet de mettre en évidence, qualitativement et quantitativement, les différents sites électrophiles et nucléophiles, comme cela est présenté sur les échelles d'électrophilicité et de nucléophilicité présentées (Figure 37).

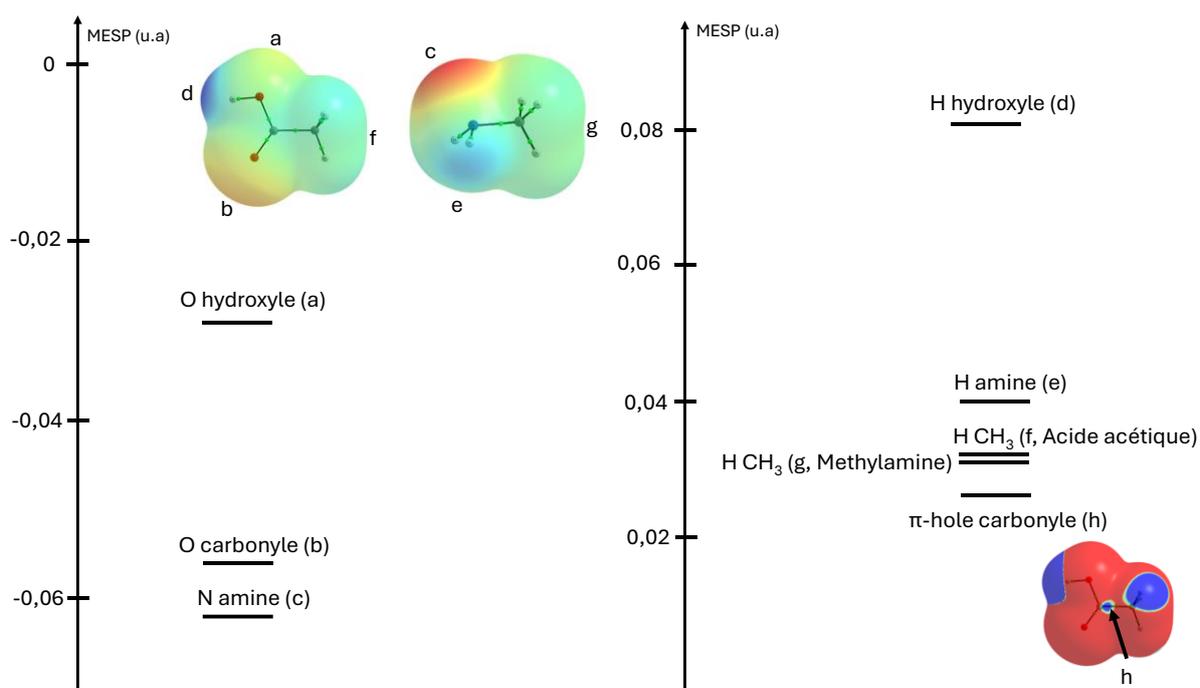


Figure 37: Echelle de nucléophilicité et d'électrophilicité des sites sur l'acide acétique et la méthylamine.

L'approche la plus probable des deux réactifs, va conduire, sans surprise, à une réaction de type acido-basique, avec transfert d'un proton de l'acide acétique vers la méthylamine. Cependant, un faible site électrophile situé sur l'atome de carbone de la fonction carbonyle, et perpendiculaire à celle-ci, permet d'envisager la formation d'un complexe non-covalent pouvant conduire à la formation d'une liaison de type peptidique. Ce type de site électrophile est appelé π -hole. La formation de ce complexe non-covalent apporte une stabilisation de -14,22 kJ/mol. On passe ensuite par un état de transition situé à 147,42 kJ/mol pour former la méthylacétamide en libérant une molécule d'eau. L'enthalpie de la réaction est de -55,88 kJ/mol.

Dans une précédente thèse (Derbali I.)¹⁰⁸, la recherche d'un chemin réactionnel dans la formation de la méthylacétamide a été effectuée dans le cadre de la réaction en une étape sans présence de molécule d'eau. (Figure 38)

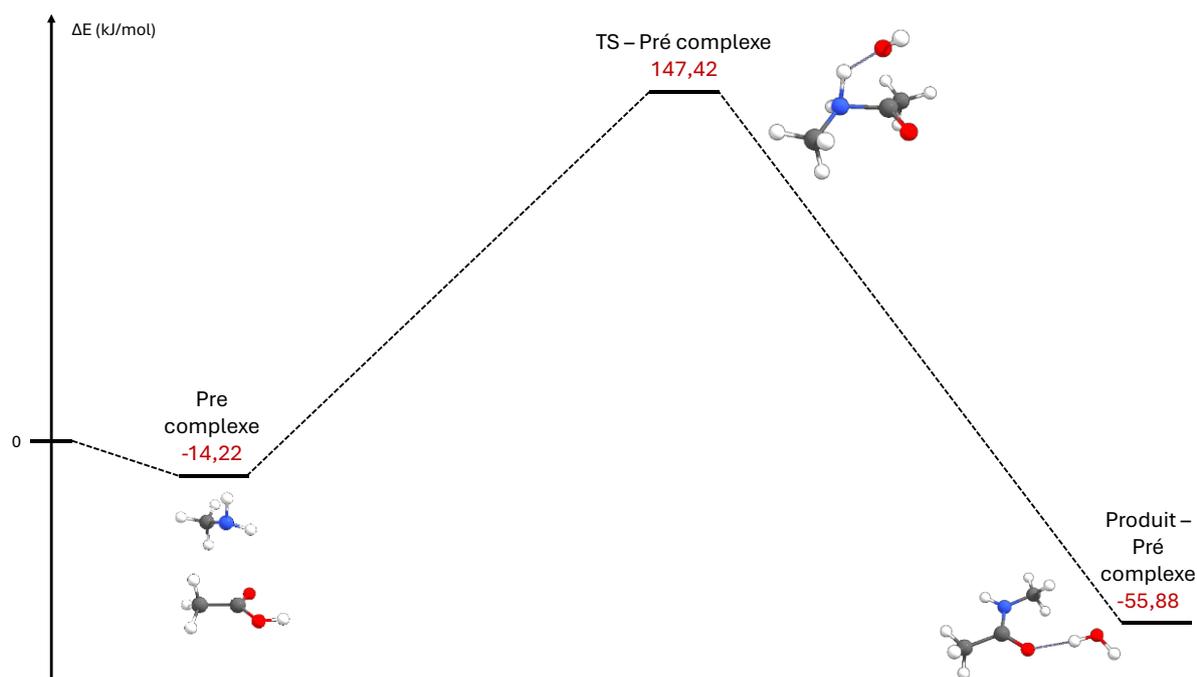


Figure 38: Identification d'un mécanisme réactionnel en une étape pour la formation de l'acétamide à partir de la méthylamine et de l'acide acétique.

Ensuite, on cherche à diminuer la barrière énergétique de cette réaction par microhydratation. Deux possibilités s'offrent à nous : stabiliser les réactifs (ce qu'on a appelé le « pré-complexe » et qui sera noté par la suite SR), ou stabiliser l'état de transition (ce qui sera noté par la suite STS).

C'est dans la première approche que l'on va chercher à microhydrater l'un des deux réactifs, à savoir l'acide acétique ou la méthylamine. Il a été montré dans la thèse précédente que la micro-hydratation de l'acide acétique favorisait la formation de la liaison de type peptidique et c'est pourquoi, il était important dans un premier temps d'identifier les complexes d'acide acétique micro-hydratés les plus stables pour des complexes comprenant une à quatre molécules d'eau. Dans la littérature, ceci a été étudié par P. Krishnakumar et al. à l'aide d'une méthode de calcul plus élevée que la nôtre (ω B97X-D/aug-cc-pVDZ et CCSD(T)/6-311++G(d,p))¹⁰⁹. A noter que nous avons retrouvé les mêmes structures que ce dernier. (Tableau 6)

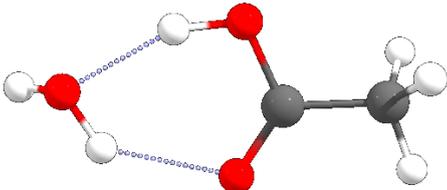
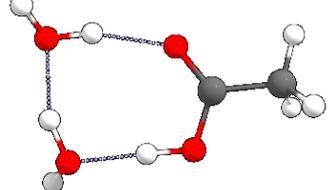
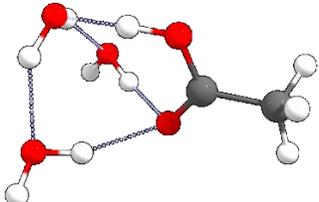
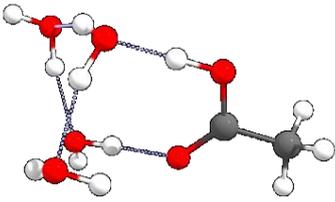
 <p>$E_{\text{complexation}} = -38,00 \text{ kJ/mol}$</p>	 <p>$E_{\text{complexation}} = -81,55 \text{ kJ/mol}$</p>
 <p>$E_{\text{complexation}} = -107,55 \text{ kJ/mol}$</p>	 <p>$E_{\text{complexation}} = -146,24 \text{ kJ/mol}$</p>

Tableau 6: Structure des complexes d'acide acétique micro-hydratés. Les énergies de complexations sont calculées comme $E_{\text{complexation}} = E_{[\text{CH}_3\text{COOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}]} - [E_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n \times E_{\text{H}_2\text{O}}]$

Dans la seconde approche, nous avons fait une analyse du MESP de la structure de l'état de transition pour maximiser les interactions entre les sites les plus électrophiles et nucléophiles de l'eau et de l'état de transition. Cette analyse nous a permis d'obtenir les chemins réactionnels présentés Figure 39.

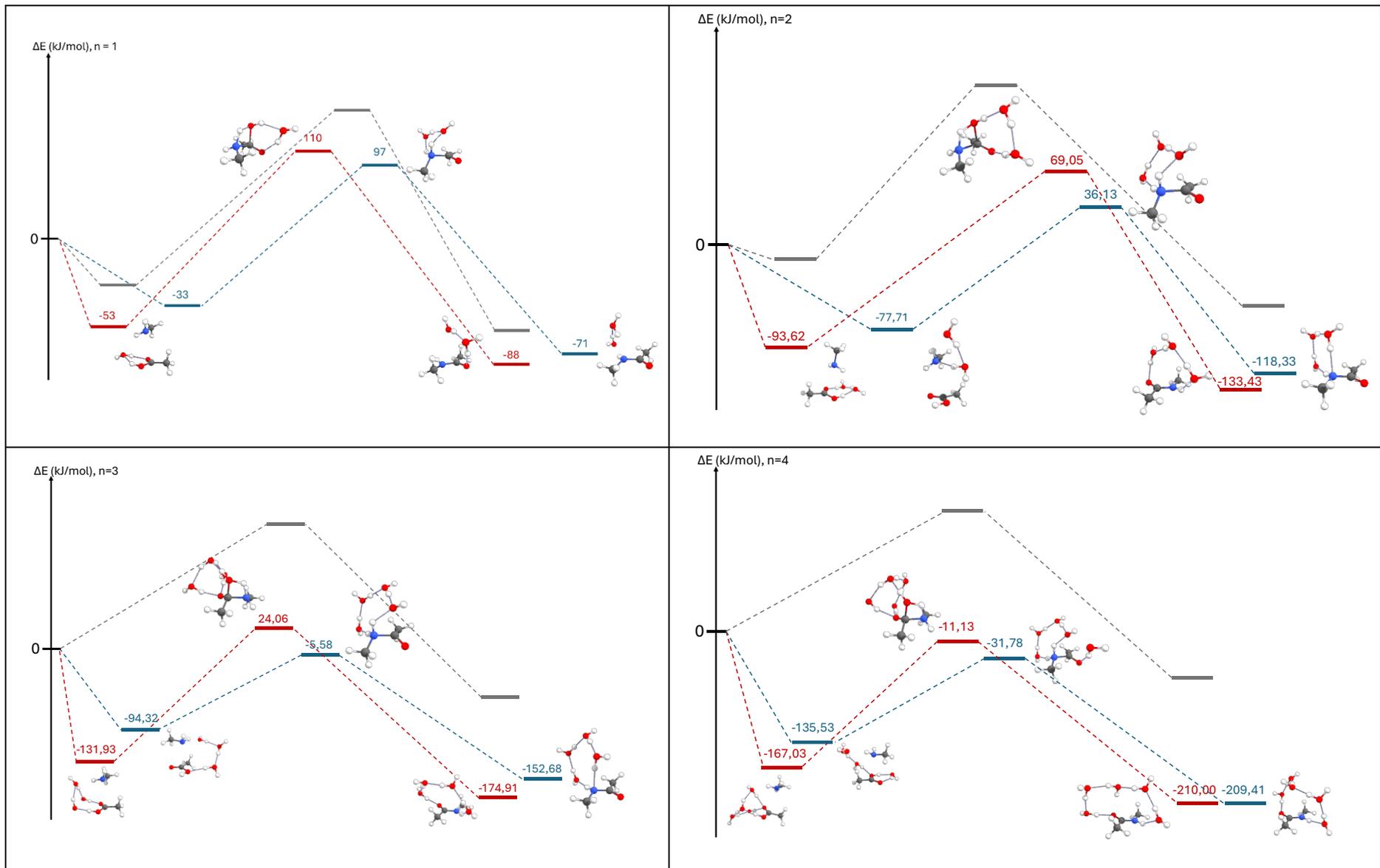


Figure 39: Schéma des différents chemins réactionnels pour les approches SR (en rouge) et STS (en bleu) avec n le nombre de molécules d'eau présentes dans le système. Les chemins réactionnels en noir,

Nombre de molécules d'eau	Stabilisation de l'état de transition (STS)	Stabilisation des réactifs (SR)
	Energie en kJ/mol	
n = 1	$E_{TS} = 96,94$ $E_{produit} = -71,31$	$E_{TS} = 110,04$ $E_{produit} = -87,66$
n = 2	$E_{TS} = 36,13$ $E_{produit} = -118,33$ $E'_{TS} = 52,26$ $E'_{produit} = -102,2$	$E_{TS} = 69,05$ $E_{produit} = -133,43$ $E'_{TS} = 85,18$ $E'_{produit} = -117,30$
n = 3	$E_{TS} = -5,58$ $E_{produit} = -152,68$ $E'_{TS} = 48,25$ $E'_{produit} = -98,85$	$E_{TS} = 24,06$ $E_{produit} = -174,91$ $E'_{TS} = 77,89$ $E'_{produit} = -121,08$
n = 4	$E_{TS} = -31,78$ $E_{produit} = -209,41$ $E'_{TS} = 68,41$ $E'_{produit} = -109,221$	$E_{TS} = -11,13$ $E_{produit} = -210,00$ $E'_{TS} = 89,05$ $E'_{produit} = -109,81$

Tableau 7: Tableau récapitulatif des différentes énergies des états de transitions et des produits. Les énergies E_{TS} sont calculées comme : $E_{TS} = E_{TS} - [E_{CH_3COOH} + E_{NH_2CH_3} + n \times E_{H_2O}]$. Les énergies $E'_{TS} = E_{TS} - [E_{CH_3COOH} + E_{NH_2CH_3} + (E_{H_2O})_n]$ avec $(E_{H_2O})_n$ le complexe d'eau le plus stable.

Globalement, on retrouve une même tendance : la barrière énergétique associée à l'approche STS est plus faible que celle associée à l'approche SR (Tableau 7). Cependant, le réseau de liaisons hydrogènes obtenu au niveau des produits est énergétiquement plus favorable dans le cas de la réaction par stabilisation des réactifs, d'environ 15 kJ/mol pour n=2 et 20kJ/mol pour n=3. En présence de 4 molécules d'eau, les produits obtenus par les deux mécanismes sont isoénergétiques.

Pour mieux comprendre ces réactions, il est nécessaire d'étudier plus précisément l'évolution de l'énergie le long de la coordonnée intrinsèque de réaction et non uniquement sur les points stationnaires.

ii. Evolution de l'énergie et de la force de réaction

Les diagrammes énergétiques pour les différents mécanismes réactionnels SR et STS ainsi que leurs courbes de la force de la réaction associée sont montrés dans le Tableau 8.

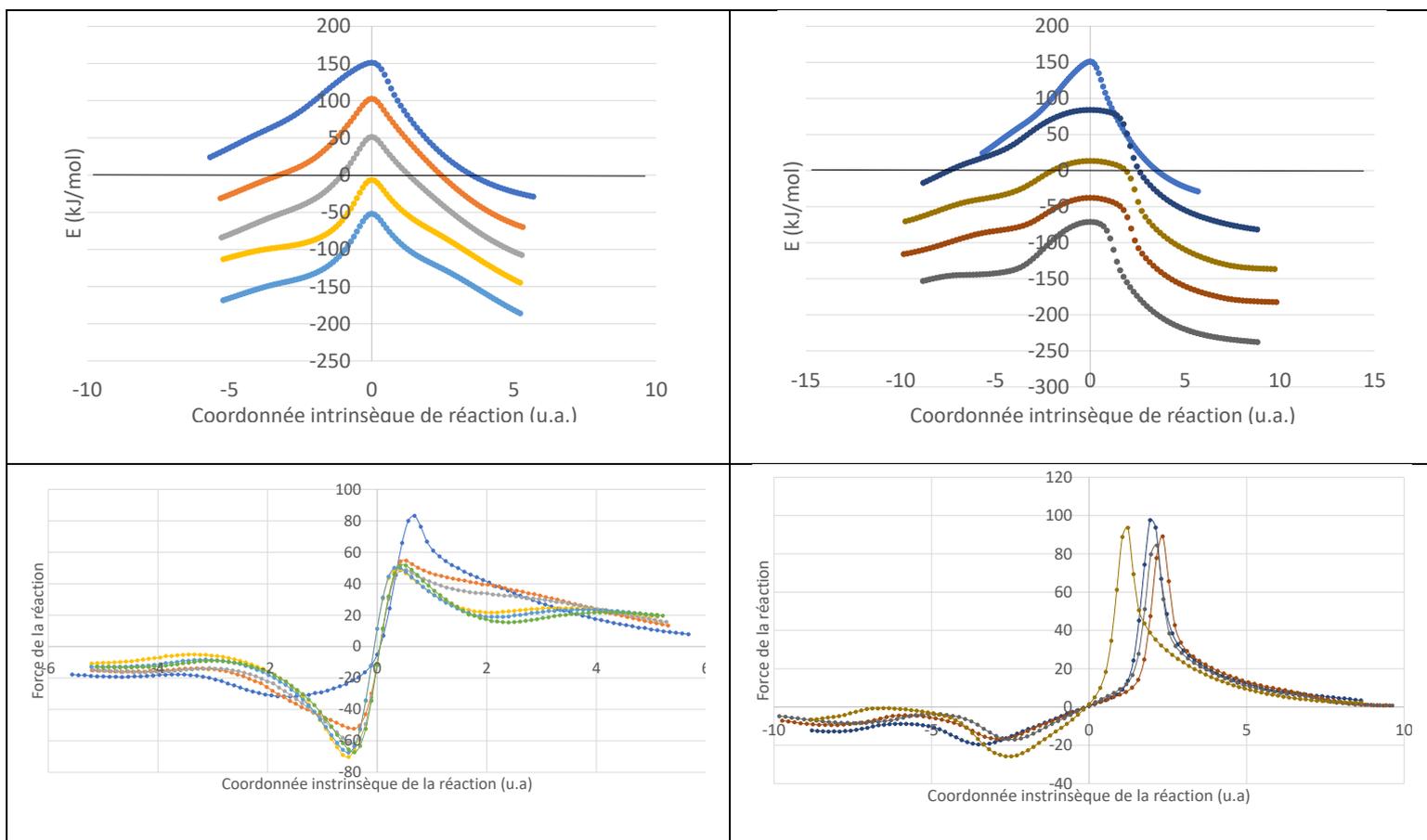


Tableau 8: Evolution de l'énergie en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. Les énergies d'interactions sont calculées par rapport aux réactifs pris isolément.

D'un point de vue énergétique, pour l'approche de stabilisation du pré-complexe, on constate une diminution de la barrière énergétique avec l'ajout de molécules d'eau dans la réaction. En effet, on passe par exemple d'une valeur de 151,09 kJ/mol pour la réaction entre l'acide acétique et la méthylamine sans présence de molécule d'eau à une valeur de 102,70 kJ/mol pour cette même réaction avec cette fois-ci la présence d'une molécule d'eau. Cette diminution d'environ 50 kJ/mol (48,39 exactement) par molécule d'eau ajoutée est une tendance que l'on retrouve avec l'ajout de 2,3 ou 4 molécules d'eau. La barrière énergétique pour la réaction de la formation de la méthylacétamide en présence de 2 molécules d'eau est de 51,31 kJ/mol soit une différence de 51,39 kJ/mol. Pour la réaction en présence de 3

molécules d'eau, la barrière énergétique est de -6,50 kJ/mol soit une différence de 44,80 kJ/mol. Pour finir, on retrouve une barrière énergétique de -51,96 kJ/mol pour la réaction avec 4 molécules d'eau soit une différence de -58,46 kJ/mol. On constate bien une tendance concernant la diminution de la barrière énergétique avec l'ajout de molécules d'eau, tendance d'en moyenne 50 kJ/mol.

Pour l'approche par stabilisation de l'état de transition, on constate une différence de 70,66 kJ/mol entre la barrière énergétique de la réaction avec une molécule d'eau (84 kJ/mol) et celle de la réaction avec 2 molécules d'eau (13,34 kJ/mol). On retrouve également une différence de 24,46 kJ/mol pour la réaction avec 3 molécules d'eau et de 33,34 kJ/mol pour la réaction avec 4 molécules d'eau. La tendance retrouvée avec la diminution d'environ 50 kJ/mol pour l'approche avec stabilisation du pré-complexe ne s'applique pas pour l'approche avec stabilisation de l'état de transition.

Il est intéressant, maintenant, après avoir vu l'évolution énergétique des différents chemins réactionnels de pouvoir suivre l'évolution des liaisons chimiques au cours d'une réaction. Par analogie avec la physique, il a été proposé d'étudier l'évolution de la dérivée de l'énergie au cours de la réaction : en effet, l'analyse de la force de la réaction présentée dans le chapitre 1 permet de structurer le déroulement de la réaction en trois régions. La première région est celle des réactifs, c'est dans cette région que les réactifs (ici l'acide acétique et la méthylamine) se positionnent afin que la réaction se produise. Elle est définie comme étant la région entre le premier point de la courbe et le minimum de la force de réaction.

En l'absence de molécule d'eau, la région des réactifs est située entre $-5,56 < \xi < -1,82$ u.a, la région de l'état de transition est entre $-1,82 < \xi < 0,68$ u.a et la région des produits est, quant à elle, située entre $0,68 < \xi < 5,68$ u.a.

Dans le cas des mécanismes par stabilisation des réactifs, on observe globalement des courbes symétriques, ce qui correspond à l'allure généralement obtenue pour des mécanismes modèles. Le minimum de la courbe, définissant le passage de la région des réactifs à la région de l'état de transition est assez proche quel que soit le nombre de molécules d'eau : il correspond à $\zeta = -0,42$ u.a pour 1 et 2 molécules d'eau et $\zeta = -0,52$ u.a pour 3 ou 4 molécules d'eau. De plus, la valeur de la force de réaction associée à ce minimum est de -31 pour 1 molécule d'eau et -52 à -70 pour 2 à 4 molécules d'eau. Le maximum de la force de réaction,

valeur définissant le passage de la région de l'état de transition à celle des produits est très proche pour 1 et 2 molécules d'eau ($\zeta = 0,53$ et $0,52$ respectivement). Cependant, la position de ce minimum est légèrement décalée en présence de 3 et 4 molécules d'eau ($\zeta = 0,41$ et $0,31$ respectivement).

Dans le cas des mécanismes par stabilisation des TS, les courbes d'évolution de la force de réaction en fonction de ζ sont particulièrement dissymétriques. A nouveau, comme dans le cas précédent, on note des évolutions globalement très similaires quel que soit le nombre de molécules d'eau. Le passage entre la région des réactifs et celle de l'état de transition est de $\zeta = -0,52$ u.a avec une valeur de la force de réaction de -19 pour une molécule d'eau. Cette valeur est très proche concernant les réactions avec 2, 3 et 4 molécules d'eau (valeur de ζ entre -2,3 et -2,9). La valeur de la force de la réaction est proche de celle avec une molécule d'eau pour 2 et 3 molécules d'eau (-16) mais est différente pour 4 molécules d'eau (-25). Le passage de la région de l'état de transition à la région des produits est similaire en présence d'une, deux et trois molécule d'eau ($\zeta = 1,94$, $2,33$ et $2,16$) mais est un peu moins élevé lorsque nous avons quatre molécules d'eau ($\zeta = 1,23$). La valeur de la force de réaction est cependant assez proche pour 1 et 4 molécules d'eau (97 et 93). Elle est également proche entre 2 et 3 molécules d'eau (89 et 84). Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 9.

n	Type de mécanisme	Région des réactifs	Région de l'état de transition	Région des produits
0		$\zeta < -1,82$	$-1,82 < \zeta < 0,68$	$0,68 < \zeta$
1	SR	$\zeta < -0,42$	$-0,42 < \zeta < 0,53$	$0,53 < \zeta$
	STS	$\zeta < -3,51$	$-3,51 < \zeta < 1,94$	$1,94 < \zeta$
2	SR	$\zeta < -0,42$	$-0,42 < \zeta < 0,53$	$0,53 < \zeta$
	STS	$\zeta < -2,92$	$-2,92 < \zeta < 2,33$	$2,33 < \zeta$
3	SR	$\zeta < -0,52$	$-0,52 < \zeta < 0,42$	$0,42 < \zeta$
	STS	$\zeta < -2,36$	$-2,36 < \zeta < 2,16$	$2,16 < \zeta$
4	SR	$\zeta < -0,52$	$-0,52 < \zeta < 0,31$	$0,31 < \zeta$
	STS	$\zeta < -2,65$	$-2,65 < \zeta < 1,23$	$1,23 < \zeta$

Tableau 9: Position des différentes régions des réactifs, de l'état de transition et des produits pour les deux approches étudiées.

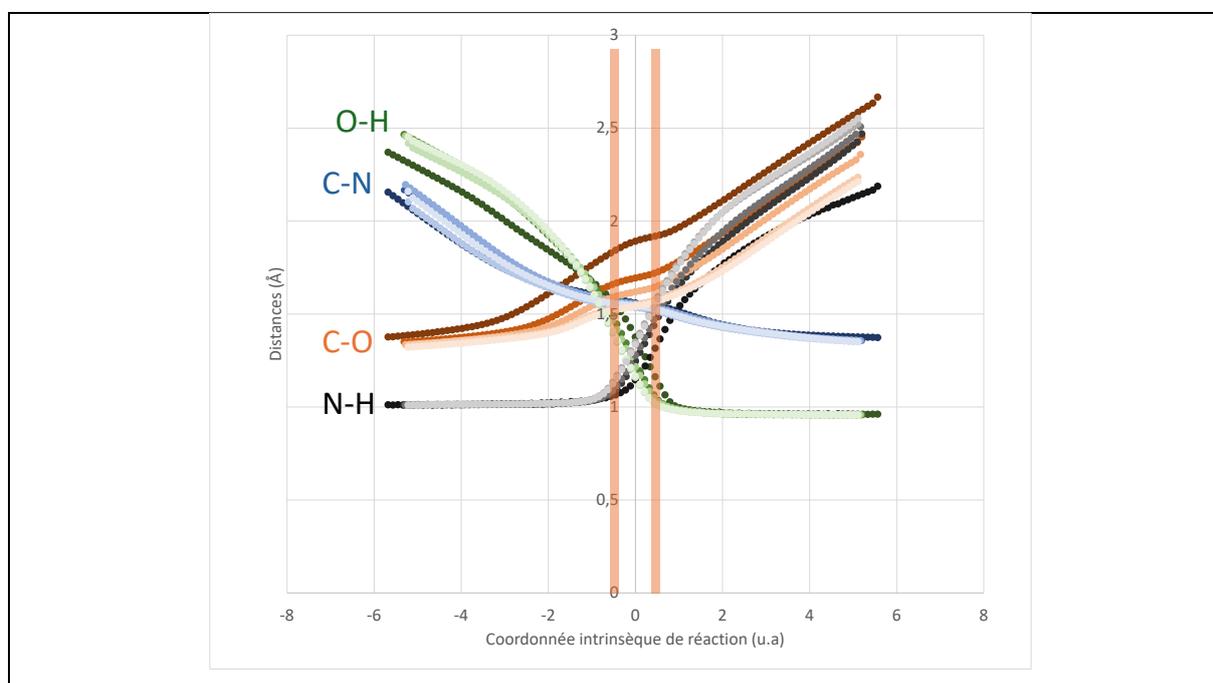
Après avoir divisé les chemins réactionnels en différentes régions, il est intéressant d'étudier les variations géométriques et topologiques qui vont nous permettre de mieux identifier les différents processus (formation et rupture de liaisons et réorganisation de la densité électronique) qui se produisent dans chacune de ces régions, et de voir l'influence de la micro-hydratation.

iii. Evolution des différentes liaisons chimiques

On va se focaliser sur les 4 liaisons du système évoluant lors de la réaction à savoir la liaison de type peptique C-N, la liaison C-O, la liaison N-H et la liaison O-H. (Figure 40)

A nouveau, on retrouve des tendances très similaires, pour un même type de mécanisme, quel que soit le nombre de molécules d'eau : dans la région des réactifs, ce sont les distances O---H et C---N qui évoluent en premier, ce qui correspond bien à un rapprochement des deux réactifs. Cette tendance est observée pour les deux types de mécanisme.

De façon générale, pour faciliter la lecture de ce manuscrit, nous avons choisi d'utiliser le même code couleur pour toutes les figures : la liaison C-N en bleu, la liaison C-O en rouge, la liaison O-H de l'hydroxyle en vert et la liaison N-H en noir. De plus, nous avons utilisé un dégradé du plus sombre (0 molécule d'eau) au plus clair (4 molécules d'eau).



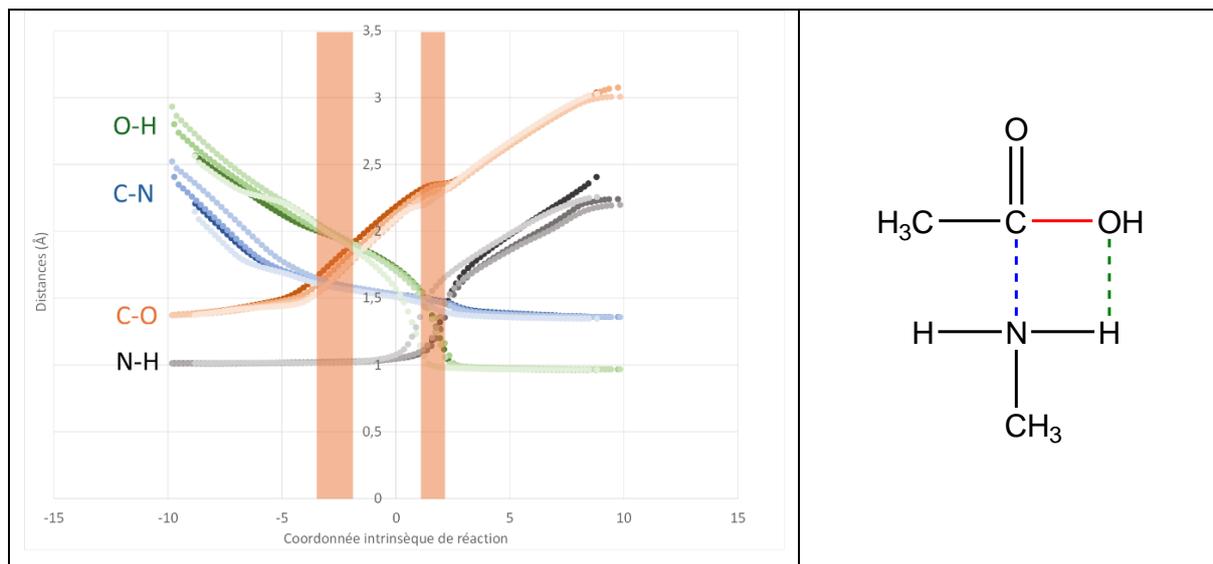


Figure 40: Evolution des distances des quatre liaisons d'intérêt (C-N en bleu, C-O en rouge, O-H en vert et N-H en noir). En haut : approche par stabilisation du pré-complexe (SR). En bas : approche par stabilisation de l'état de transition (STS).

Dans le cas du mécanisme SR, les distances C---N et O---H évoluent de façons très similaires tout au long du mécanisme réactionnel quel que soit le nombre de molécules d'eau. Ces évolutions sont également quasi-identiques à celles observées sans molécule d'eau. Nous notons cependant que la distance O---H est légèrement plus courte dans la région des réactifs sans molécule d'eau ; autrement dit, la présence de molécules d'eau semble activer cette liaison. Les distances N---H sont également très similaires en présence d'eau. Tout comme la distance O---H, la distance N---H sera plus courte en l'absence de molécules d'eau dans la région des réactifs. C'est dans l'évolution de la distance C---O que l'on voit le plus de différence : en effet, l'ajout de molécule d'eau se traduit par un raccourcissement de la liaison C---O tout au long du mécanisme réactionnel. On constate un raccourcissement plus important lorsque que l'on ajoute une molécule d'eau dans le système mais également une évolution similaire à partir de 3 molécules d'eau.

Concernant le mécanisme STS, l'ajout de molécules d'eau n'a pas d'influence sur l'évolution des distances C---N et C---O. Les évolutions de ces deux liaisons sont similaires peu importe le nombre de molécules d'eau dans le système. Cependant, en présence de 3 molécules d'eau, la liaison C---N semble plus grande dans la région des réactifs. Pour les liaisons O---H et N---H, les distances évoluent de la même manière pour des systèmes ayant 1 à 3 molécules d'eau. En revanche, en présence de quatre molécules d'eau, la liaison est plus courte pour O---H et plus longue pour N---H dans la région de l'état de transition.

Tous ces changements sont en adéquation avec ce que l'on attend pour ce mécanisme réactionnel (Figure 41). A savoir, la formation d'une liaison de C-N et la rupture d'une liaison C-O puis la formation d'une liaison O-H et la rupture d'une liaison N-H. En effet, la diminution d'une distance interatomique signifie la formation de celle-ci, c'est le cas des liaisons C-N et O-H. L'augmentation de la distance interatomique, quant à elle, est synonyme de la rupture de cette dernière, c'est le cas des liaisons C-O et N-H.

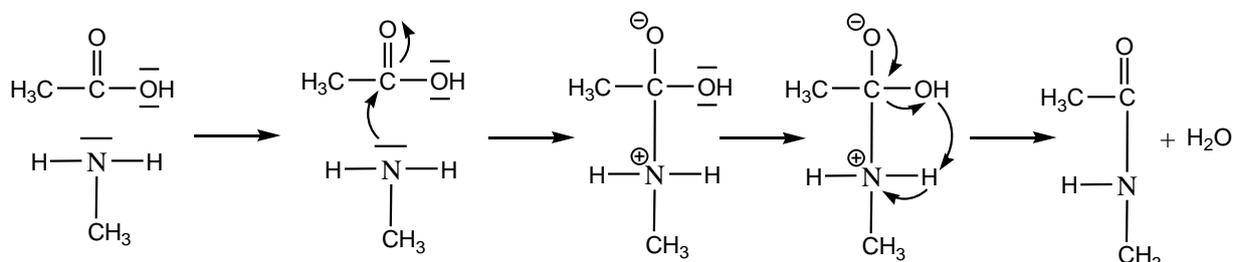


Figure 41: Schéma du mécanisme réactionnel de la réaction entre l'acide acétique et la méthylamine.

De façon complémentaire à l'étude géométrique effectuée précédemment, nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la densité électronique et celle du Laplacien de la densité électronique toujours au niveau de nos quatre liaisons d'intérêts.

Dans un premier temps, il est intéressant d'étudier les variations des densités électroniques aux différents points critiques de liaisons en fonction de l'évolution des distances interatomiques (Figure 42). Les évolutions obtenues sont en accord avec ce que nous attendons : plus la distance interatomique est courte, plus l'interaction est forte et plus la densité électronique au point critique de liaison est forte. Nous pouvons donc étudier de façon plus approfondie les caractéristiques topologiques de la densité électronique lors de ce mécanisme réactionnel.

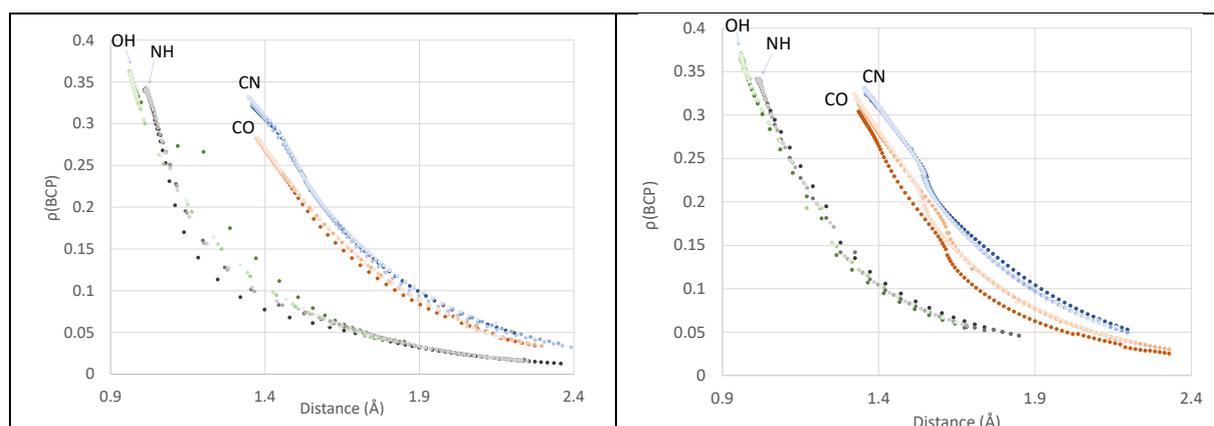


Figure 42: Evolution des densités électroniques aux différents points critiques de liaisons en fonctions de l'évolution des distances interatomiques : à gauche pour le mécanisme SR et à droite pour le mécanisme STS.

La Figure 43 montre l'évolution des densités électroniques aux 4 points critiques de liaisons, pour les mécanismes par stabilisation des réactifs, SR, en présence de 0 à 4 molécules d'eau.

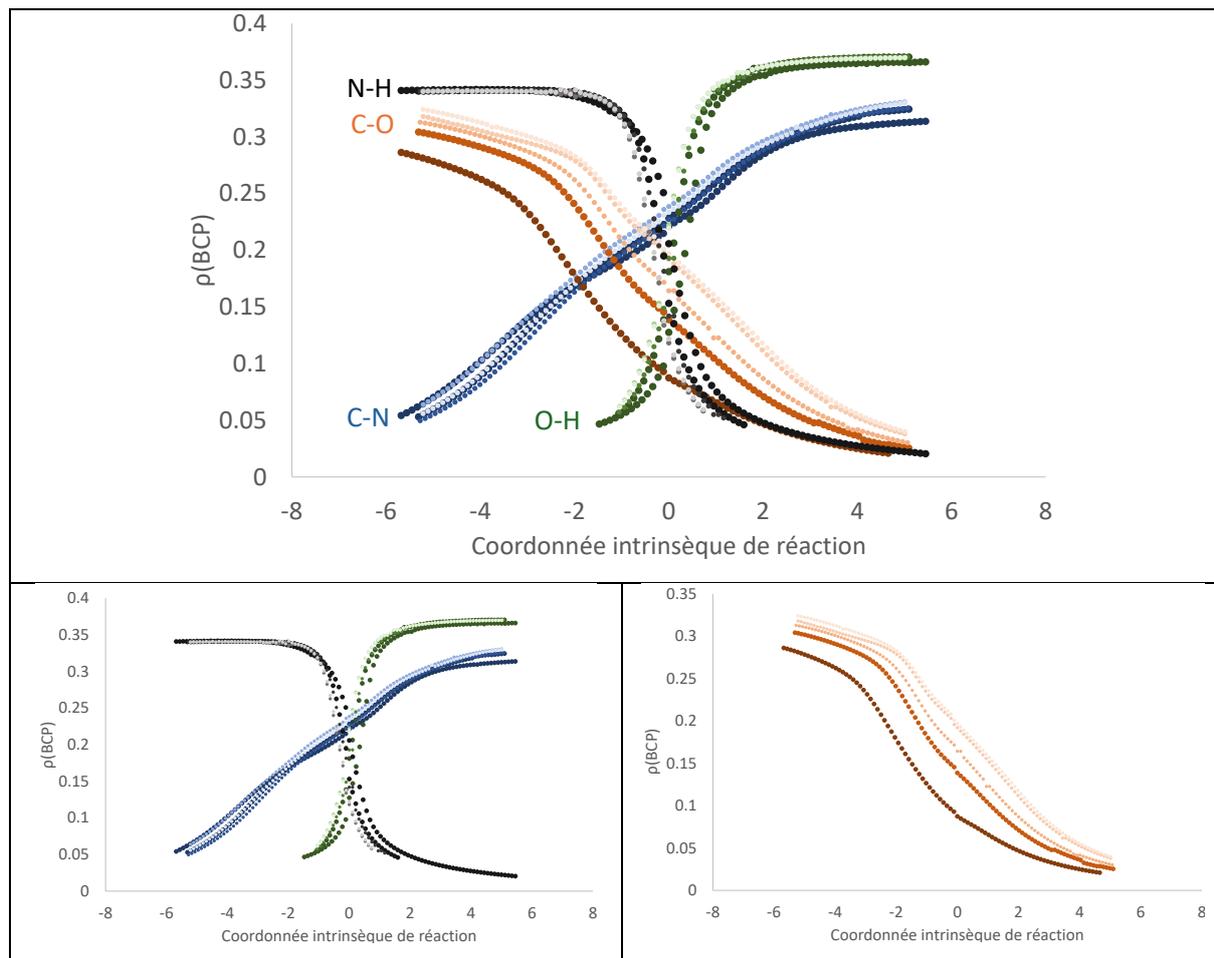


Figure 43: Evolution de la densité électronique le long de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu : liaison C-N ; en rouge : liaison C-O ; en vert : liaison O-H et en noir : liaison N-H.

Concernant l'approche SR, on constate que l'ajout de molécule d'eau exerce une influence sur l'évolution de la densité électronique au niveau de la liaison C-O. Regardons dans un premier temps les trois autres liaisons d'intérêts.

L'allure des courbes pour les liaisons C---N, O---H et N---H est similaire quel que soit le nombre de molécules d'eau présentes dans le système. Elle est également identique à celles sans présence d'eau. L'ajout d'eau n'a pas de réelle influence sur l'évolution de la densité électronique sur ces trois liaisons. On peut également noter que ces évolutions sont en adéquation avec l'évolution des distances le long du chemin réactionnel. En effet, pour les liaisons C---N et O---H, la densité électronique augmente tout le long, synonyme de formation de ces dernières. En revanche, pour les liaisons C---O et N---H, nous avons une diminution de la densité électronique synonyme de rupture de ces deux liaisons.

C'est sur la liaison C-O que l'influence des molécules d'eau se fait ressentir le plus. En effet, on constate un décalage des courbes en coordonnée intrinsèque de réaction vers la droite plus on ajoute de molécule d'eau dans le système. Cependant, l'évolution de la densité électronique sera similaire en présence de 3 et 4 molécules d'eau, possiblement en raison d'un effet de saturation.

	Valeur de ξ pour une même densité électronique de $\rho_{\text{BCP}}(\text{C-O})$				
Valeur de $\rho_{\text{BCP}}(\text{C-O})$	0 H ₂ O	1 H ₂ O	2 H ₂ O	3 H ₂ O	4 H ₂ O
0,2	-2,49	-1,38	-0,84	-0,20	-0,10
0,1	-0,34	1,06	1,58	2,18	2,39
0,05	1,7	2,86	3,48	4,06	4,27

Tableau 10: Valeur de ξ pour une même densité électronique de $\rho_{\text{BCP}}(\text{C-O})$.

Dans le Tableau 10, des valeurs de coordonnée intrinsèque de réaction sont recueillies pour une valeur de densité électronique au BCP de la liaison C-O donnée. On constate qu'en présence d'une molécule d'eau, le shift en coordonnée intrinsèque de réaction est en moyenne de 1,2 u.a. Pour 2, 3 et 4 molécules d'eau, ce dernier sera de 1,8, 2,4 et 2,6 u.a respectivement, par rapport au système sans molécule d'eau.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le point de croisement des courbes correspondantes à l'évolution des densités électroniques O-H et N-H est toujours situé dans la région de l'état de transition. En revanche, en l'absence de molécules d'eau, le point de croisement des courbes de densité électronique C-O et C-N se produit dans la région des réactifs. Plus le nombre de molécules d'eau augmente, plus ce point de croisement se rapproche du précédent. On peut ainsi dire que le mécanisme devient synchrone¹¹⁰.

Passons maintenant au mécanisme par stabilisation de l'état de transition, STS. La Figure 44 présente l'évolution des densités électroniques aux 4 points critiques de liaisons, pour les mécanismes STS en présence de 0 à 4 molécules d'eau.

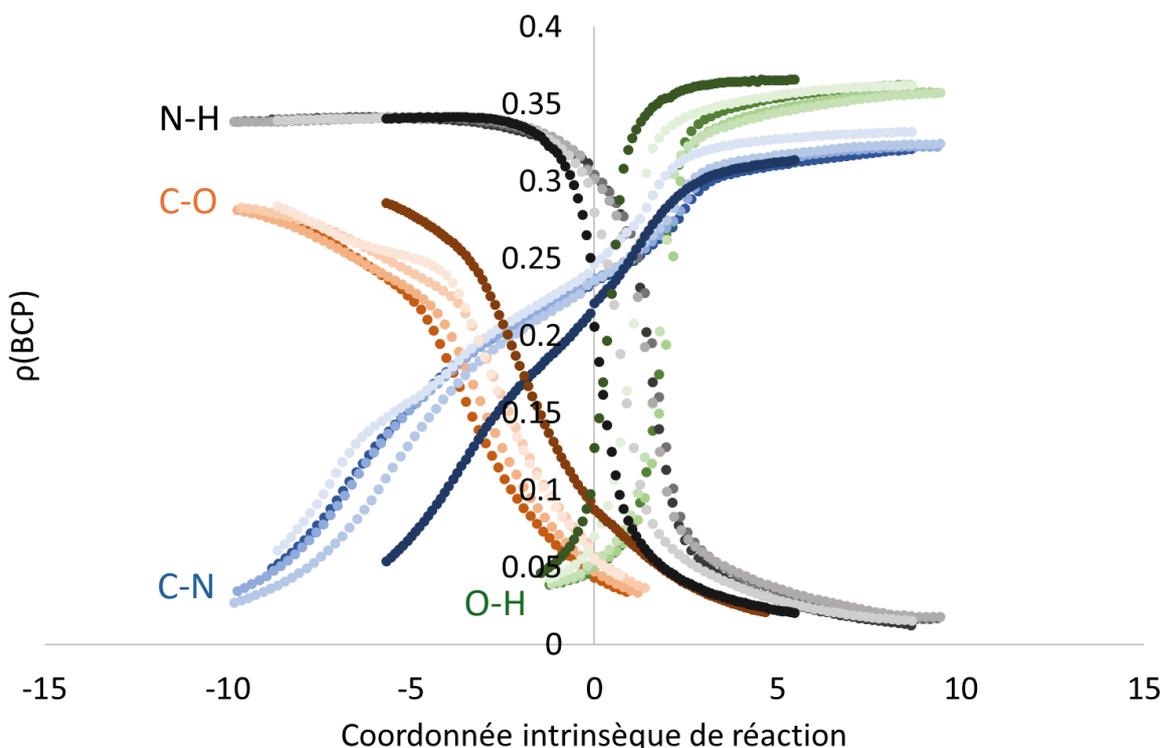


Figure 44: Evolution de la densité électronique aux BCPs le long de la coordonnée intrinsèque de réaction (Stabilisation de l'état de transition).

Les densités électroniques les plus fortes correspondent aux interactions les plus fortes, et donc aux liaisons les plus courtes. Les évolutions des densités électroniques observées sont donc en totale adéquation avec les évolutions des distances interatomiques présentées Figure 40. De plus, on peut noter qu'avec l'ajout de molécule d'eau, le point de croisement des courbes est différent de l'approche SR. En effet, le point de croisement des courbes C-N et C-O se trouve dans la région des réactifs.

Voyons maintenant l'évolution du Laplacien de la densité électronique en complémentarité avec l'analyse de l'évolution de la densité électronique (Figure 45). Comme exposé précédemment, il est particulièrement intéressant d'étudier les variations du signe du Laplacien de la densité électronique, car c'est un marqueur du passage d'une liaison covalente ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$) à une interaction non covalente ($\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$), ou inversement. De façon générale, on note le passage d'une liaison covalente à une interaction non covalente dans le cas de C-O et N-H. Ce résultat était bien sûr attendu puisque ces deux liaisons sont rompues au cours de la réaction. Inversement, le Laplacien de la densité électronique des liaisons C-N et O-H, initialement positif, évolue vers des valeurs négatives, ce qui est cohérent avec la formation de ces liaisons.

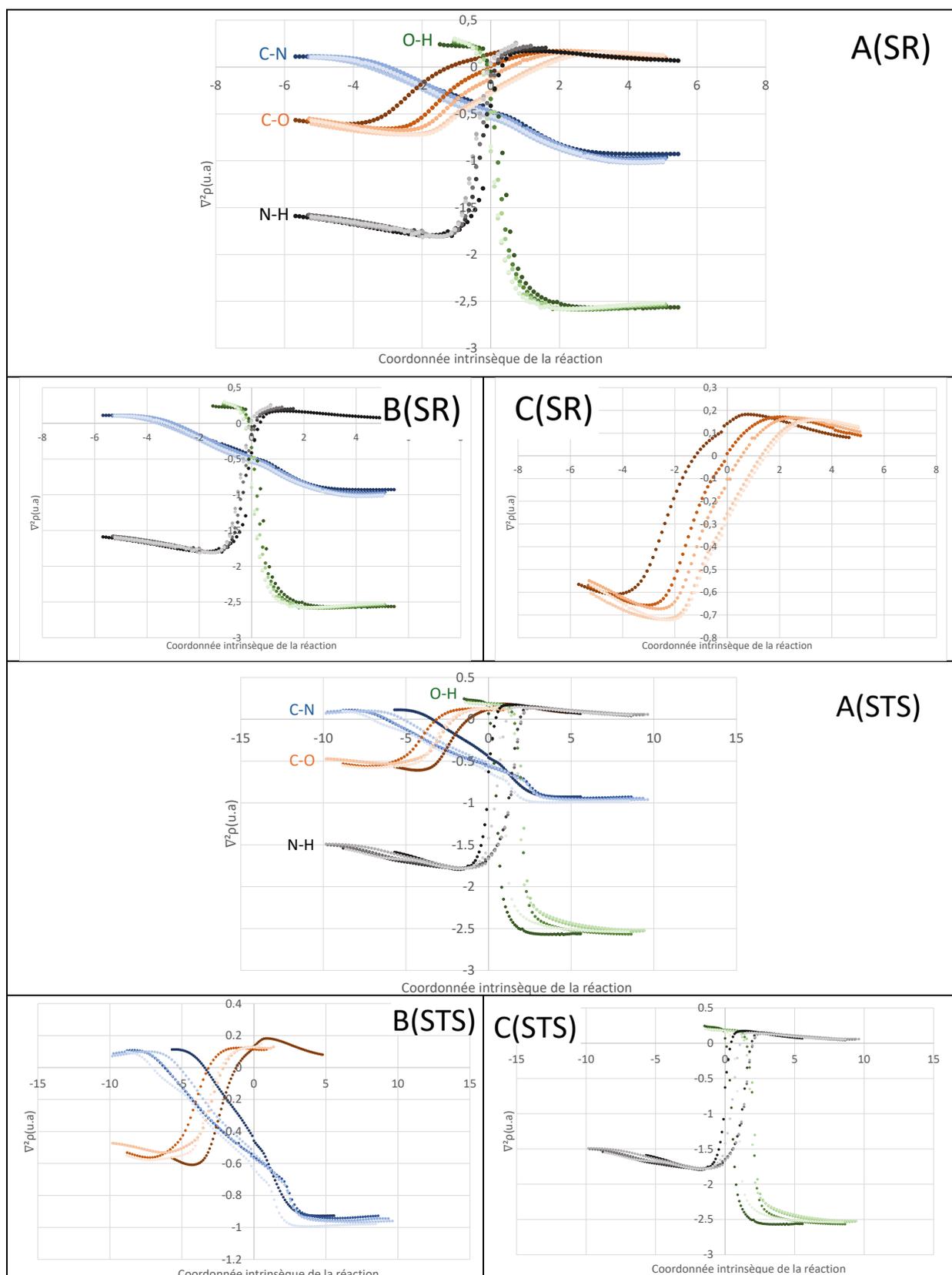


Figure 45: Evolution du Laplacien de la densité électronique le long de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu : liaison C-N ; en rouge : liaison C-O ; en vert : liaison O-H et en noir : liaison N-H. Les deux premières lignes correspondent à l'approche SR, les deux dernières lignes correspondent à l'approche STS.

Pour l'approche SR, on constate que l'ajout de molécule d'eau exerce une influence sur l'évolution de la liaison C---O.

Pour les liaisons C---N et O---H le passage de valeur positive à négative est similaire à celui sans présence de molécules d'eau. Pour la liaison N---H, l'évolution du Laplacien est le même quel que soit le nombre de molécule d'eau également. Le passage d'une liaison covalente à une liaison non covalente, caractérisé par le changement de signe $\nabla^2\rho < 0 \rightarrow \nabla^2\rho > 0$ se produit pour une valeur de ξ comprise entre 0 et 0,2.

Pour la liaison C---O, comme ce que l'on a pu voir auparavant, le constat est le même : nous avons un décalage des courbes d'évolution du Laplacien de la densité électronique. On constate toujours également l'effet de saturation lorsque l'on a 3 et 4 molécules d'eau.

Nb molécules d'eau	0	1	2	3	4
Valeurs de ξ pour lesquelles $\nabla^2\rho_{BCP}$ (C-O) change de signe	-1,1	0	0,5	1,5	1,5

Tableau 11: Valeur de ξ pour lesquelles le Laplacien de la densité électronique change de signe.

Dans le Tableau 11, nous avons recueilli les valeurs de coordonnée intrinsèque de réaction lorsque l'on passe de valeurs négatives à des valeurs positives de Laplacien de la densité électronique, synonyme d'un passage d'une liaison covalente à une liaison non covalente. Le shift est de 1,1 u.a en coordonnée intrinsèque de réaction en présence d'une molécule d'eau et de 1,6 u.a en présence de 2 molécules d'eau. Quant à la réaction avec 3 et 4 molécules d'eau, le shift sera de 2,6 u.a.

Concernant l'approche STS, on retrouve les évolutions attendues et présentées ci-dessus, avec la rupture des liaisons C-O et N-H, et la formation des liaisons C-N et O-H. On retrouve également que l'ajout de molécule d'eau influe sur la formation de la liaison C-N qui se fait en amont de la rupture de la liaison C-O, dans la région des réactifs. Ceci est en totale cohérence avec les tendances déjà observées lors de l'étude des variations des distances et des densités électroniques.

iv. ELF

La méthode ELF que l'on a présentée en chapitre 1 nous permet de voir l'évolution des bassins d'appariements électroniques au cours du chemin réactionnel mais également d'utiliser la méthode BET pour déterminer les principales évolutions chimiques au cours d'une réaction. Nous allons présenter dans la Figure 46 la population des bassins d'appariement électronique aux points d'intérêts que l'on a pu identifier avec l'étude de la force de la réaction. L'évolution des bassins étant globalement la même quel que soit le nombre de molécules d'eau, nous allons présenter cette dernière pour la réaction en présence d'une molécule d'eau.

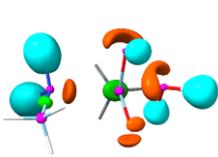
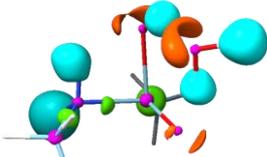
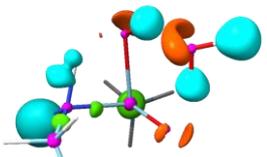
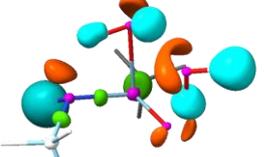
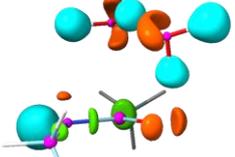
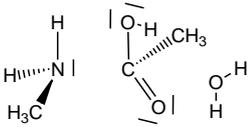
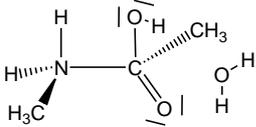
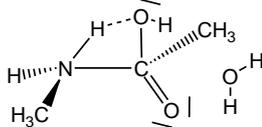
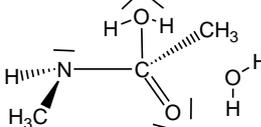
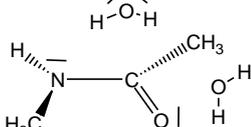
NbH ₂ O	Pré-complexe	Minimum de la force de réaction	Etat de transition	Maximum de la force de réaction	Produit
1					
					

Figure 46: Représentation des différents bassins d'appariements électroniques ELF ainsi que le schéma associé pour différents points. Réaction en une étape avec une molécule d'eau.

On constate la disparition du bassin associé au doublet non liant de l'atome d'azote entre le premier point de l'IRC, appelé « pré-complexe », et le minimum de la force de la réaction. Ce dernier réapparaît cependant à l'état de transition et au maximum de la force de la réaction. L'apparition d'un bassin disynaptique se fait également lors du passage entre le « pré-complexe » et le minimum de la force de la réaction, cela correspond à la formation de la liaison C-N. On constate également la disparition du bassin hydrogène associé à la liaison N-H entre l'état de transition et le maximum de la force de réaction mais on voit également l'apparition d'un bassin cette fois-ci associé à la liaison O-H toujours entre ces deux points. On

note également la réapparition d'un bassin monosynaptique sur l'atome d'azote correspondant à son doublet non liant.

L'étude de l'apparition et la disparition des bassins en lien avec la théorie des catastrophes et BET permet de décrire les différents processus chimiques au cours d'une réaction, c'est-à-dire la formation et la rupture de liaison chimique. C'est donc tout naturellement de cette méthode que nous allons discuter par la suite.

v. BET

Nous avons discuté précédemment de l'intérêt de la méthode BET concernant l'évolution des liaisons au cours d'une réaction. Nous avons donc dans un premier temps procédé à cette analyse en l'absence de molécule d'eau dans le système (Figure 47).

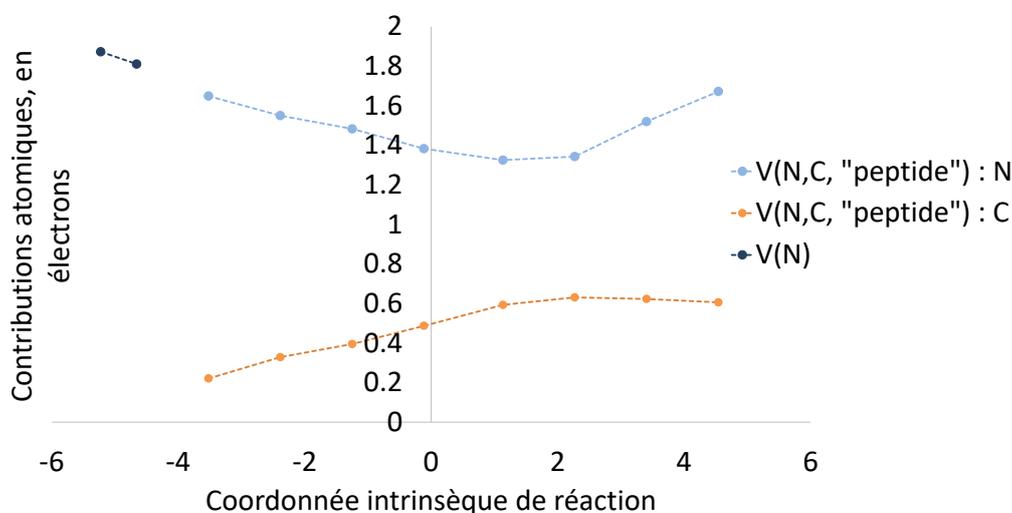


Figure 47: Contributions atomiques dans les bassins de valence $V(N,C)$ et $V(N)$ des atomes C et N.

Dans un premier temps, intéressons-nous à la formation de la liaison C-N. On constate dans ce graphique une première catastrophe située à -4 u.a correspondant à la disparition du bassin monosynaptique de l'azote et à l'apparition d'un bassin disynaptique ayant pour contribution un atome de carbone du groupement carbonyle et l'atome d'azote : ceci indique que nous avons la formation de la liaison C-N.

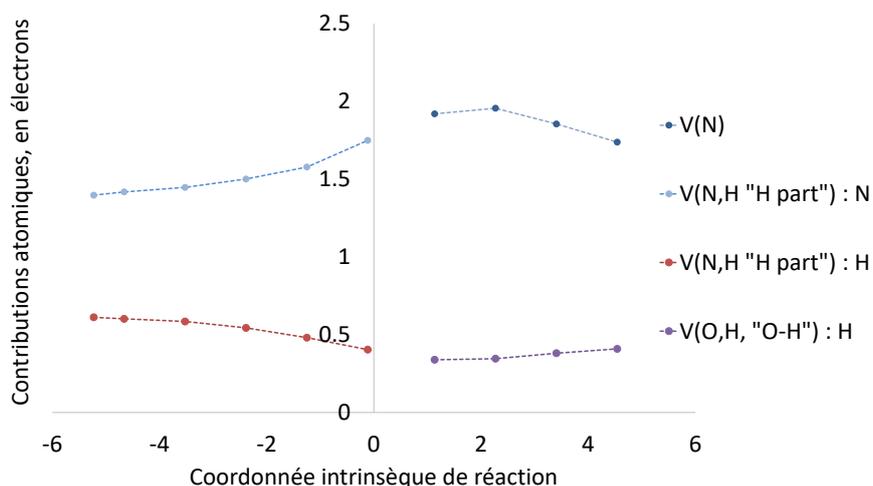


Figure 48: Contributions atomiques dans les bassins de valence $V(N,H)$, $V(N)$ et $V(O,H)$ des atomes N et H .

Si nous nous intéressons cette fois-ci à l'évolution de la liaison N-H (Figure 48), une nouvelle catastrophe apparaît à 1 u.a ce qui correspond à la région de l'état de transition : on remarque cette fois-ci la disparition du bassin disynaptique de la liaison N-H en deux bassins monosynaptiques : le premier est celui du doublet non liant de l'azote, le second correspond à celui de la liaison O-H. La population électronique de l'atome d'azote et de l'atome H qu'il portait va être transférée dans le bassin monosynaptique $V(N)$ et dans le bassin $V(O-H)$, respectivement. Ceci marque le transfert de proton entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle.

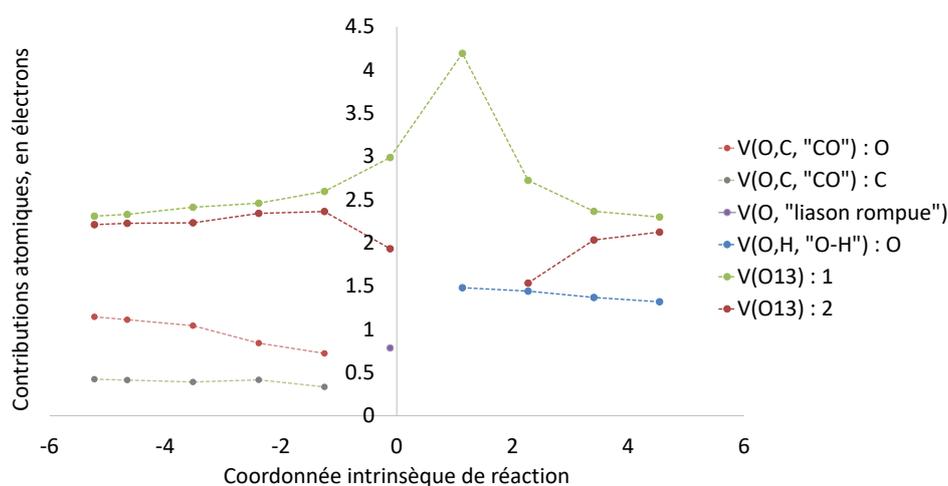
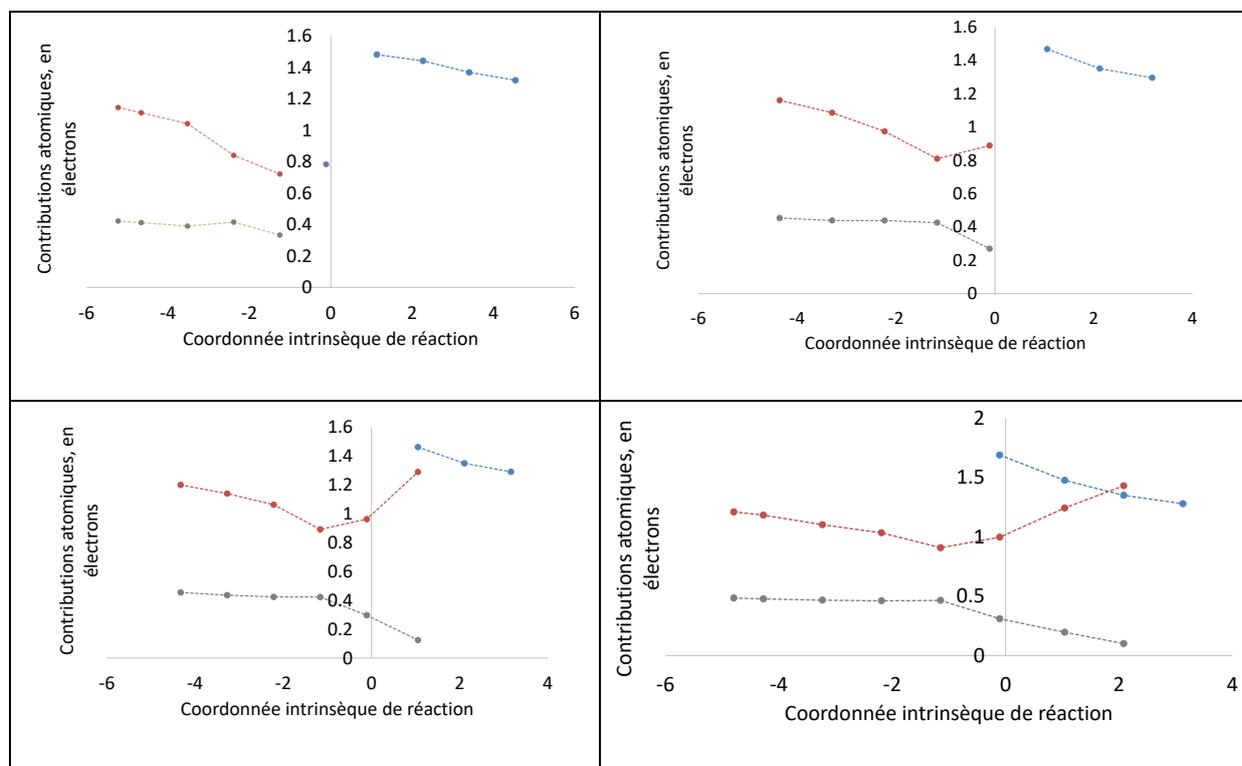


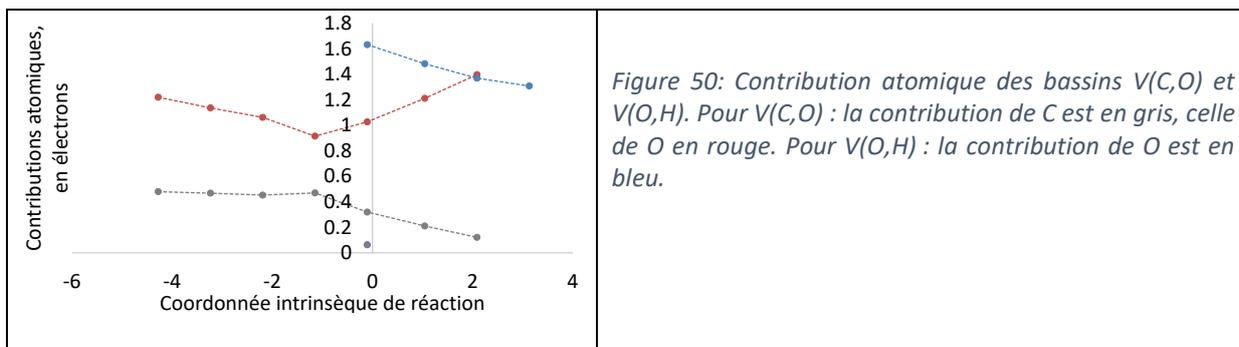
Figure 49: Contributions atomiques dans les bassins de valence $V(O,C)$, $V(O)$ et $V(O,H)$ des atomes O et C .

Pour l'évolution de la liaison C-O (Figure 49), on constate tout d'abord la disparition du bassin disynaptique associé à cette dernière à -1 u.a et l'apparition d'un bassin monosynaptique lié à l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle. A 0 u.a, la disparition d'un bassin

monosynaptique correspond à un des doublets non-liants de l'oxygène et est concomitante à l'apparition du bassin disynaptique de la liaison O-H. Le bassin « fusionne » avec le second bassin monosynaptique de l'oxygène d'où la valeur d'environ 4 électrons dans ce bassin. Le doublet non-liant réapparaît à 1 u.a. avec une valeur de 1,5 électrons puis augmente pour atteindre la valeur attendue de 2 électrons à la fin de la réaction.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la présence des molécules d'eau par la théorie BET. Sans surprise et en cohérence avec les analyses précédentes, dans le cas du mécanisme par stabilisation de l'état de transition (STS), la présence de 1 à 4 molécules d'eau n'a pas d'influence notable sur l'évolution des liaisons dans la théorie BET. Par ailleurs, dans le cas des mécanismes par stabilisation des réactifs (SR), on retrouve que la présence de molécules d'eau influence l'environnement de l'atome d'oxygène : la micro-hydratation se traduit par une disparition plus tardive du bassin associé à la liaison C-O. Cette analyse démontre également que le transfert du proton et la formation de la liaison O-H est avancée en présence de molécules d'eau. (Figure 50)





Nous avons précédemment discuté du mécanisme de formation de la méthylacétamide en une étape. Dans ce mécanisme, l'évolution des liaisons se fait dans un même plan, que ce soient les liaisons formées comme C-N et O-H ou les liaisons qui se sont rompues comme C-O ou N-H. Cela présentait donc un intérêt car le suivi de ces différentes liaisons s'avère être simple. Un second mécanisme en deux étapes libérant une molécule d'eau en passant par un intermédiaire diol existe également. Ce mécanisme serait, à priori énergétiquement plus favorable d'après les études reportées dans la littérature pour des réactions similaires (vide infra).

b. Mécanisme en deux étapes

Le mécanisme en deux étapes décrit par S. Neelamraju et al. concerne la réaction de l'acide formique avec de l'ammoniac. Cette réaction conduit dans un premier temps à la formation d'un diol connu pour être une espèce peu stable. Un transfert de proton dans la seconde étape entre les deux groupements hydroxyles conduit à la formation de l'acétamide et d'une molécule d'eau. (Figure 51)

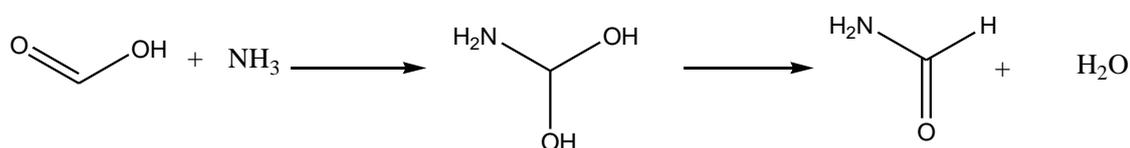


Figure 51: Schéma représentatif de la réaction en deux étapes à partir de l'acide formique et l'ammoniac.

Nous avons donc dans un premier temps cherché à adapter ce mécanisme réactionnel à notre cas : c'est à dire, à obtenir le chemin réactionnel entre l'acide acétique et la méthylamine en passant par la formation d'un diol puis, à l'aide du transfert de proton, former la méthylacétamide. Le chemin réactionnel que nous avons pu obtenir sans molécule d'eau est présenté Figure 52.

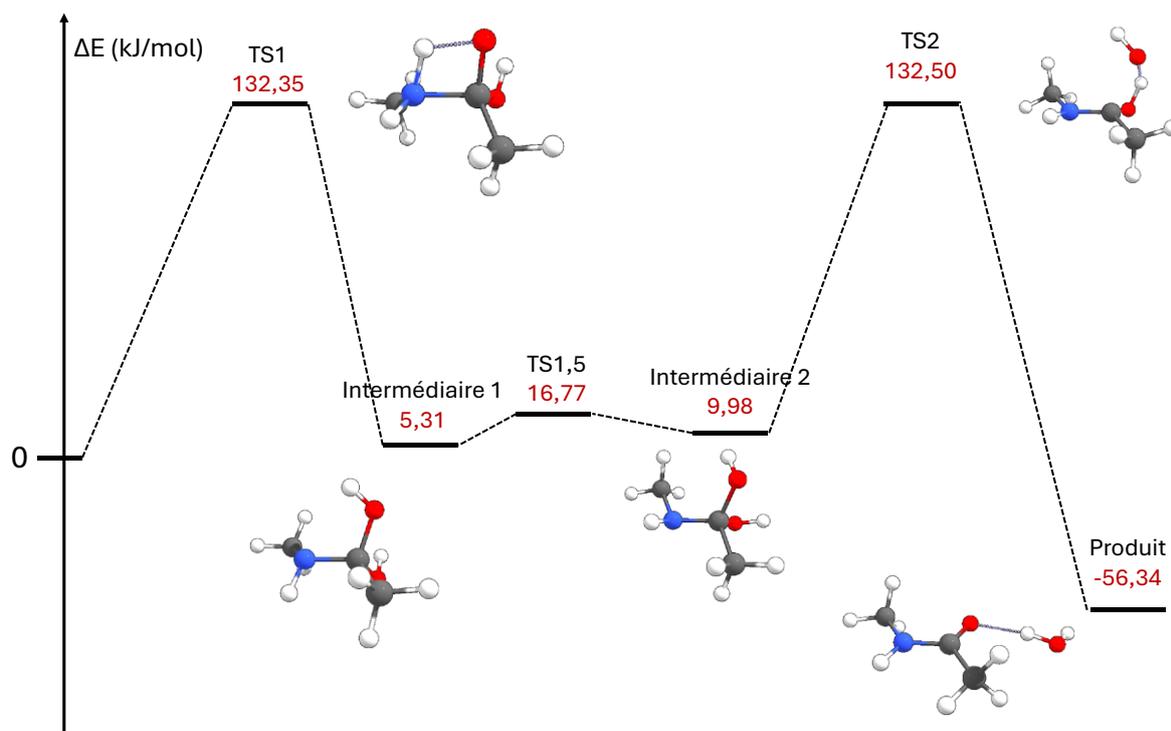


Figure 52: Schéma du chemin réactionnel du mécanisme de formation de la méthylacétamide en deux étapes.

La réaction passe par un premier état de transition situé à 132,35 kJ/mol pour obtenir l'intermédiaire diol. Une rotation d'une liaison O-H du groupement méthyl et de l'hydrogène situé sur l'atome d'azote est ensuite nécessaire pour permettre l'élimination de la molécule d'eau. La barrière énergétique associée à cette étape est environ 10 fois plus faible que celle des deux autres étapes (16,77 kJ/mol). Enfin, le dernier état de transition, situé à 132,50 kJ/mol permet de former la méthylacétamide située à -56,34 kJ/mol. Les différents chemins réactionnels que nous avons pu obtenir en présence d'une à quatre molécules d'eau sont regroupés Figure 53. Quel que soit le nombre de molécules d'eau, les deux étapes principales concernent la formation du diol et l'élimination d'une molécule d'eau à partir de ce diol : la barrière énergétique associée au réarrangement interne du diol n'est pas l'étape énergétiquement déterminante. Nous avons d'ailleurs caractérisé ce réarrangement interne uniquement pour les systèmes sans eau, ou avec 1 molécule d'eau.

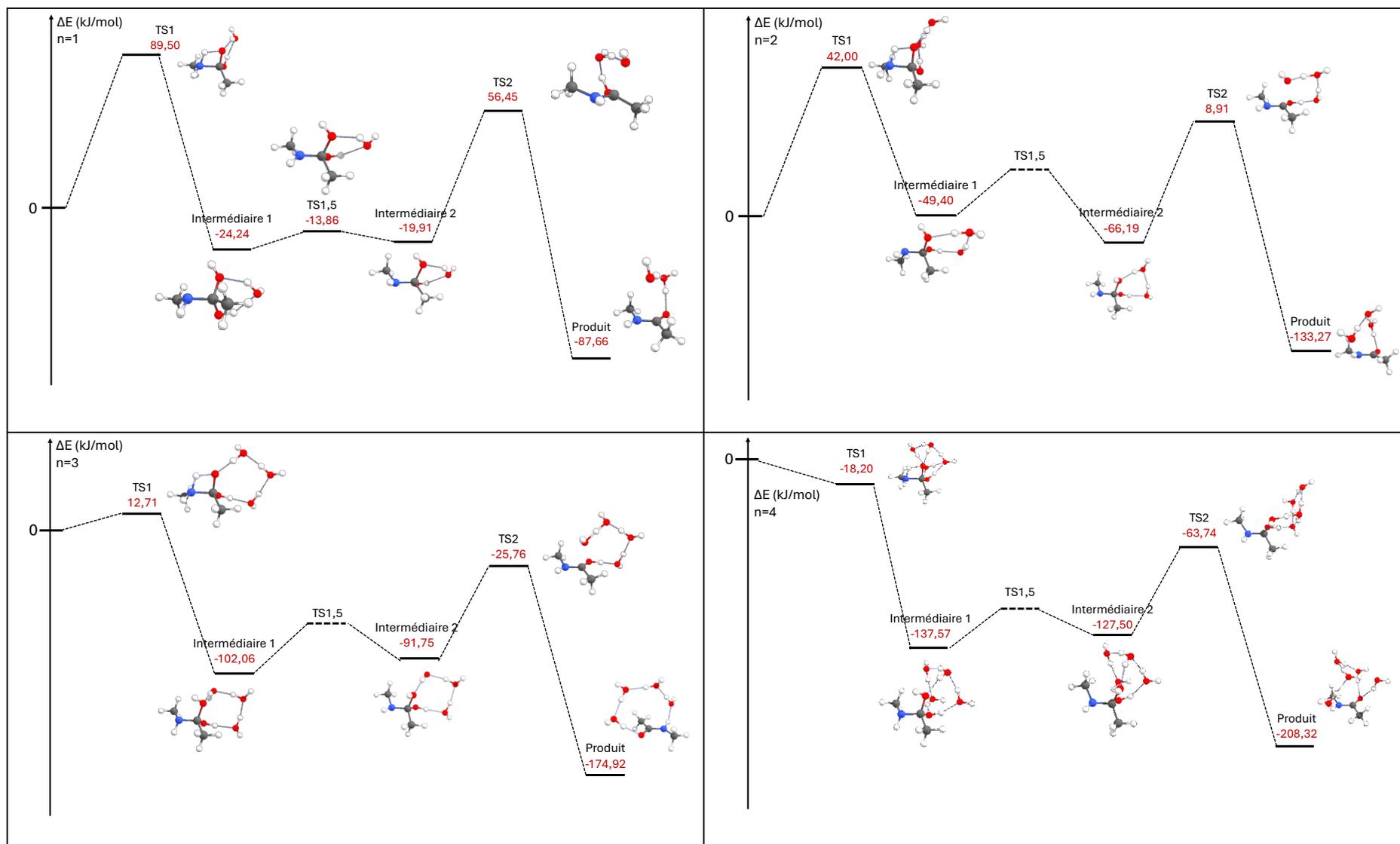
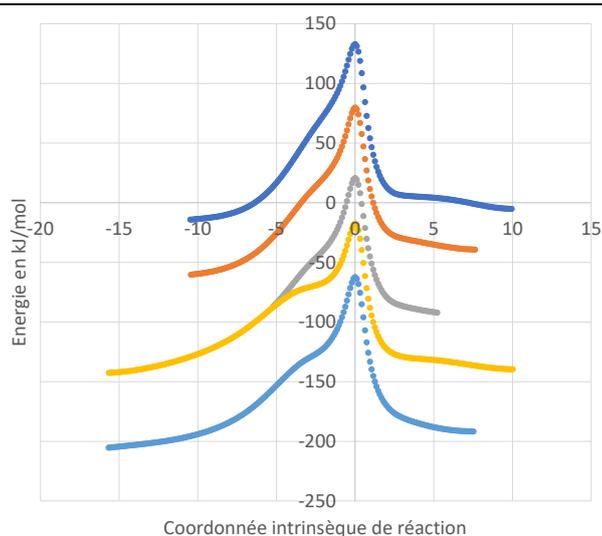


Figure 53: Chemins réactionnels du mécanisme de formation de la méthylacétamide en deux étapes, en présence de 1 à 4 molécules d'eau.

i. Evolution de l'énergie et de la force de réaction

Pour mieux comprendre ces réactions, il est nécessaire d'étudier plus précisément l'évolution de l'énergie le long de la coordonnée intrinsèque de réaction et de la force de la réaction et non uniquement sur les points stationnaires, pour les deux étapes principales : la formation du diol et l'élimination d'une molécule d'eau à partir du diol (Figure 54).

Première étape : Formation d'un diol



Deuxième étape (après réarrangement interne) : Elimination d'une molécule d'eau à partir du diol

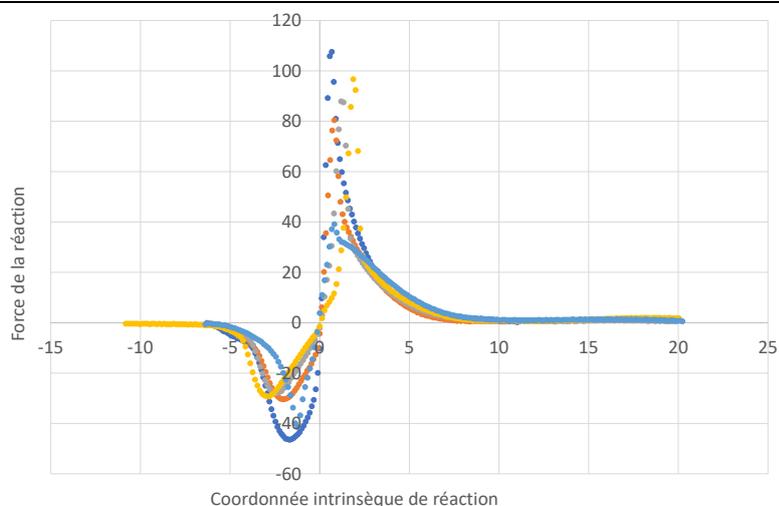
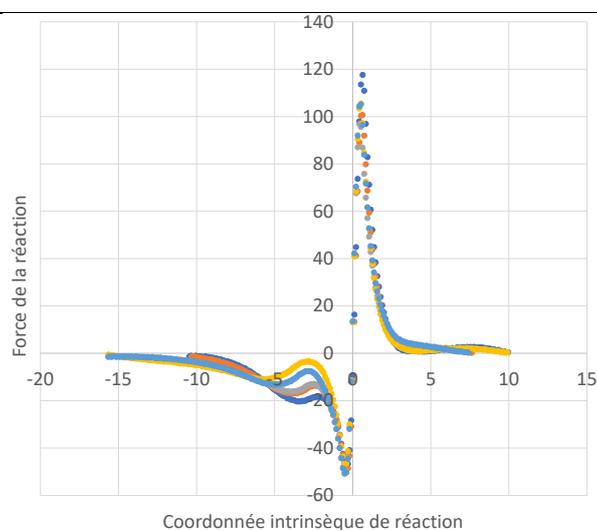
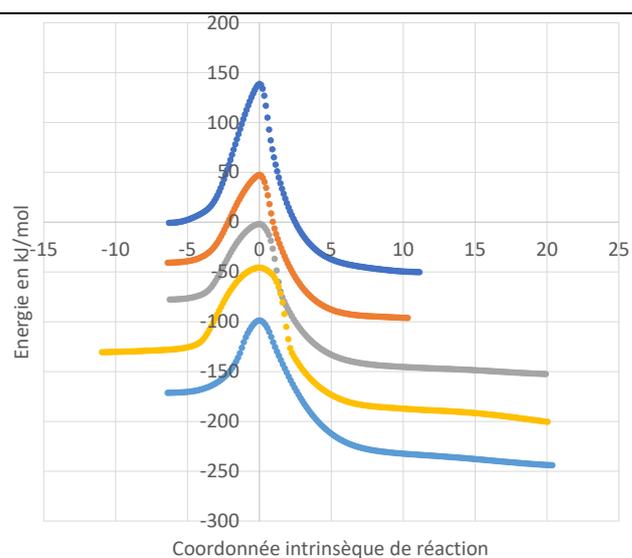


Figure 54: Evolution de l'énergie en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. Les énergies d'interactions sont calculées par rapport aux réactifs pris isolément. Les couleurs correspondent au nombre de molécules d'eau : réaction en l'absence de molécule d'eau : bleu foncé, en présence d'une molécule d'eau : orange, de 2 molécules d'eau : gris, de 3 molécules d'eau : jaune et de 4 molécules d'eau : bleu clair.

Nombre de molécules d'eau	Energie (en kJ/mol)	
	TS1	TS2
n = 0	132,35	132,50
n = 1	89,50	56,45
n = 2	42,00	8,91
n = 3	12,71	-25,76
n = 4	-18,20	-63,74

Tableau 12: Valeur des énergies d'enthalpies de formation des deux états de transitions du mécanisme en deux étapes pour des systèmes présentant 0 à 4 molécules d'eau.

L'ajout de molécule d'eau dans la réaction abaisse la barrière énergétique comme ce que l'on a pu voir précédemment avec les approches SR et STS.

Intéressons-nous tout d'abord à la première étape, qui consiste en la formation d'un diol.

L'écart énergétique est d'environ 45 kJ/mol pour les TS1 lors de l'ajout d'une première ou d'une seconde molécule d'eau dans le système et d'environ 30 kJ/mol lorsque l'on ajoute une troisième ou une quatrième molécule d'eau (Tableau 12). Toujours pour cette première étape, l'évolution de la force de la réaction est très similaire, quel que soit le nombre de molécules d'eau, comme ce que l'on a pu voir dans le cas du mécanisme STS. En effet, le minimum de la force de la réaction est de -0,42 u.a pour la réaction sans ou en présence d'une molécule d'eau et de -0,52 u.a en présence de 2,3 ou 4 molécules d'eau. Le maximum de la force de la réaction est également très similaire, quel que soit le nombre de molécules d'eau : 0,62 u.a pour une réaction sans ou avec une molécule d'eau, 0,42 u.a avec 2 molécules d'eau et 0,52 avec 3 ou 4 molécules d'eau. Cette étude nous permet d'identifier les 3 régions : réactifs, état de transition et produits, le long des chemins réactionnels (Tableau 13).

n	Région des réactifs	Région de l'état de transition	Région des produits
0	$\zeta < -0,42$	$-0,42 < \zeta < 0,62$	$0,62 < \zeta$
1	$\zeta < -0,42$	$-0,42 < \zeta < 0,62$	$0,62 < \zeta$
2	$\zeta < -0,52$	$-0,52 < \zeta < 0,42$	$0,42 < \zeta$
3	$\zeta < -0,52$	$-0,52 < \zeta < 0,52$	$0,52 < \zeta$
4	$\zeta < -0,52$	$-0,52 < \zeta < 0,52$	$0,52 < \zeta$

Tableau 13: Position (en coordonnée intrinsèque de réaction) des différentes régions dans la première étape du mécanisme réactionnel (formation du diol).

Intéressons-nous maintenant à la deuxième étape, qui consiste en l'élimination d'une molécule d'eau à partir du diol. L'écart énergétique est d'environ 76 kJ/mol pour les TS2 lors de l'ajout d'une première molécule d'eau, 48 kJ/mol lors de l'ajout d'une seconde molécule d'eau, 30 kJ/mol lorsque l'on ajoute une troisième ou une quatrième molécule d'eau (Tableau 12). Par ailleurs, l'évolution de la force de la réaction est légèrement affectée par la présence de molécules d'eau, comme ce que l'on a pu voir dans le cas du mécanisme SR. En effet, la coordonnée intrinsèque de réaction correspondant au minimum de la force de la réaction passe de -1,68 u.a pour la réaction sans molécule d'eau à -1,97 puis -2,39, -2,80 et -1,22 u.a. avec 1, 2, 3 et 4 molécules d'eau, respectivement. Par ailleurs, la coordonnée intrinsèque de réaction correspondant au maximum de la force de la réaction passe de 0,67 sans molécule d'eau à 0,81 puis 1,19 et 1,87 avant de revenir à 0,81 u.a. pour 1, 2, 3, ou 4 molécules d'eau, respectivement. Les trois régions de cette dernière étape du mécanisme réactionnel impliquant le passage par un diol sont résumées Tableau 14.

n	Région des réactifs	Région de l'état de transition	Région des produits
0	$\zeta < -1,68$	$-1,68 < \zeta < 0,67$	$0,67 < \zeta$
1	$\zeta < -1,97$	$-1,97 < \zeta < 0,81$	$0,81 < \zeta$
2	$\zeta < -2,39$	$-2,39 < \zeta < 1,19$	$1,19 < \zeta$
3	$\zeta < -2,80$	$-2,80 < \zeta < 1,87$	$1,87 < \zeta$
4	$\zeta < -1,22$	$-1,22 < \zeta < 0,81$	$0,81 < \zeta$

Tableau 14: Position (en coordonnée intrinsèque de réaction) des différentes régions dans la deuxième étape du mécanisme réactionnel (élimination d'une molécule d'eau à partir du diol).

ii. Evolution des différentes liaisons chimiques

Intéressons-nous tout d'abord au mécanisme de formation du diol. La Figure 55 présente l'évolution des distances interatomiques lors de cette première étape de la réaction. Sans surprise, on note un raccourcissement des liaisons C-N et O-H, en cohérence avec la formation de ces deux liaisons. D'autre part, les distances C-O et N-H augmentent au cours de la réaction, conduisant à la rupture de ces deux liaisons. Pour chacune de ces liaisons, les évolutions des distances interatomiques sont peu affectées par la micro-hydratation.

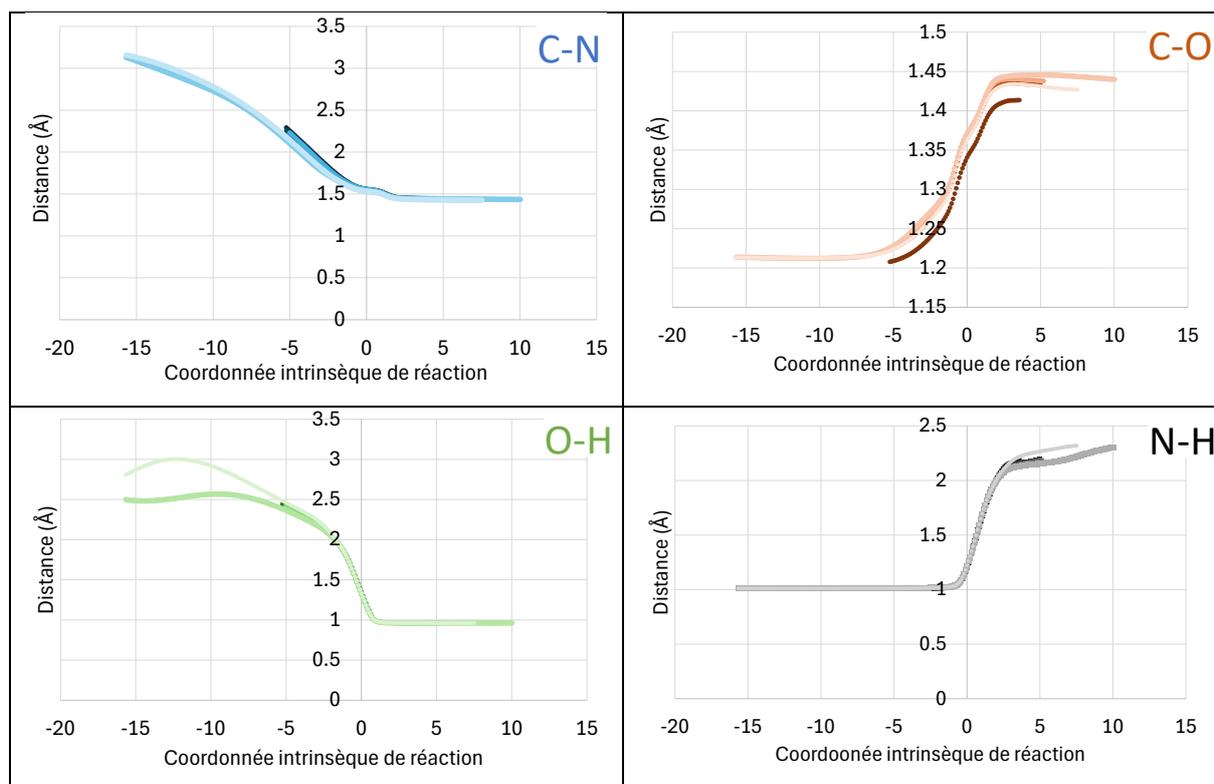


Figure 55: Evolution des distances interatomiques C-N (en bleu), C-O (en rouge), O-H (en vert) et N-H (en gris), lors de la formation du diol, en présence de 1 à 4 molécules d'eau.

Nous pouvons maintenant discuter de l'évolution de la densité électronique au niveau des liaisons d'intérêt.

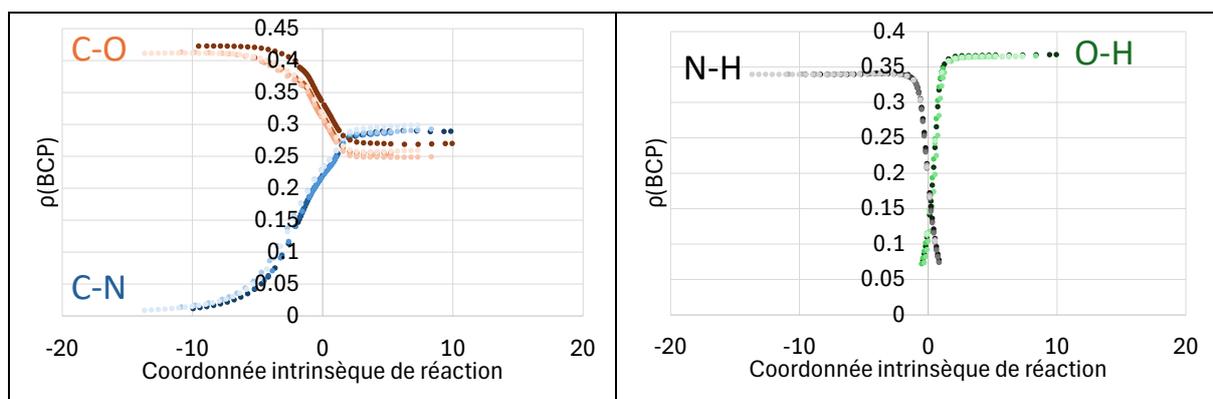


Figure 56: Evolution de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu C-N, en orange C-O, en vert O-H et en noir N-H pour la première étape.

Dans la première étape, les évolutions de nos quatre liaisons d'intérêt suivent également l'évolution de ces liaisons dans l'approche SR (Figure 56). En effet, nous avons une augmentation de la densité électronique au point critique de liaison pour C-N et O-H et une diminution au niveau de la liaison C-O et N-H. Cette évolution est logique puisque nous allons former dans les liaisons C-N et O-H (correspondant donc à une augmentation de la densité électronique) et rompre les liaisons C-O et N-H (correspondant donc à une diminution de la densité électronique). A noter que le point de croisement des courbes est très similaire quel que soit le nombre de molécules d'eau présentes dans le système.

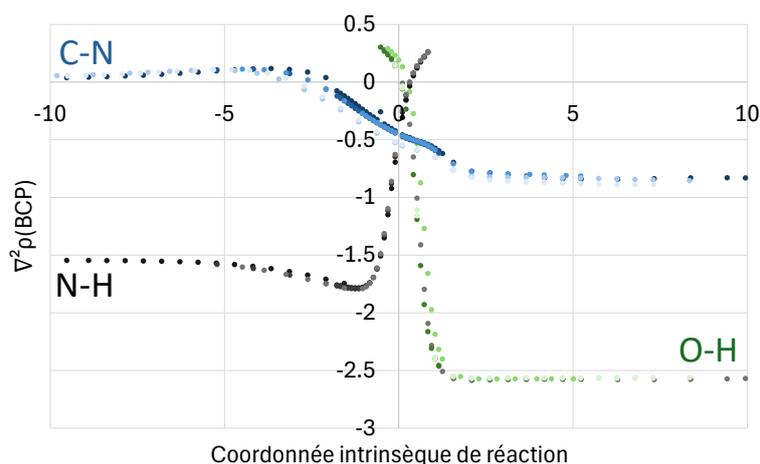
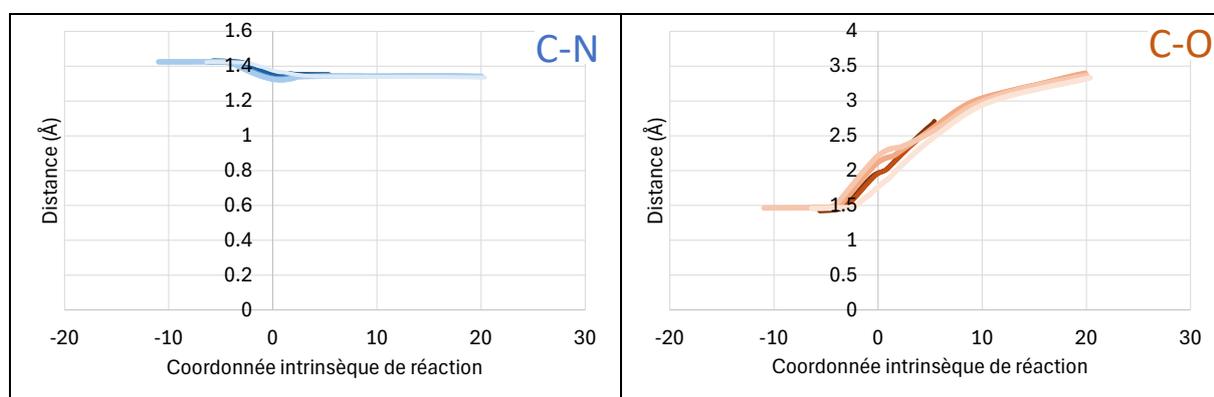


Figure 57: Evolution du Laplacien de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. C-N en bleu, O-H en vert et N-H en noir pour la première étape.

L'évolution du Laplacien de la densité électronique concernant les liaisons C-N, O-H et N-H dans la première étape sont similaires à ce que l'on a pu voir précédemment dans l'approche SR (Figure 57). En effet, le passage d'une valeur positive à négative synonyme de formation de liaisons covalentes se fait d'abord au niveau de la liaison C-N. Puis la liaison N-H va être

rompue (passage de $\nabla^2\rho < 0$ à $\nabla^2\rho > 0$) et, de façon concomitante, la liaison O-H va se former. Comme précédemment, on note que la micro-hydratation n'a pas d'effet notable sur ce processus.

Intéressons-nous maintenant au mécanisme d'élimination d'une molécule d'eau à partir du diol. L'évolution des distances interatomiques est présentée Figure 58. Sans surprise la distance C-N évolue très peu au cours de cette étape, cette liaison ayant été formée précédemment. La première liaison C-O qui s'était déjà étirée lors de la première étape, continue sa rupture lors de cette étape. Cette évolution était tout à fait attendue, avec le passage d'une liaison double à une liaison simple dans la première étape, puis la rupture de cette liaison dans la seconde étape. La deuxième liaison C-O, portant l'atome d'hydrogène en cours de transfert pour la perte d'une molécule d'eau est au contraire raccourcie au cours de cette étape, ce qui est en accord avec le renforcement de cette liaison, et le passage d'une liaison C-O simple à une liaison double. De façon concomitante à cette évolution, on observe l'augmentation de la distance O-H du groupement hydroxyle initial. Au contraire, la distance interatomique de ce même atome d'hydrogène avec l'autre atome d'oxygène diminue, ce qui correspond à la formation de la molécule d'eau éliminée au cours de cette étape. Ces évolutions sont globalement peu affectées par la microhydratation. Notons cependant que les molécules d'eau agissent comme un réseau permettant le transfert de protons entre les deux fonctions O-H du diol, ce qui facilite la réaction.



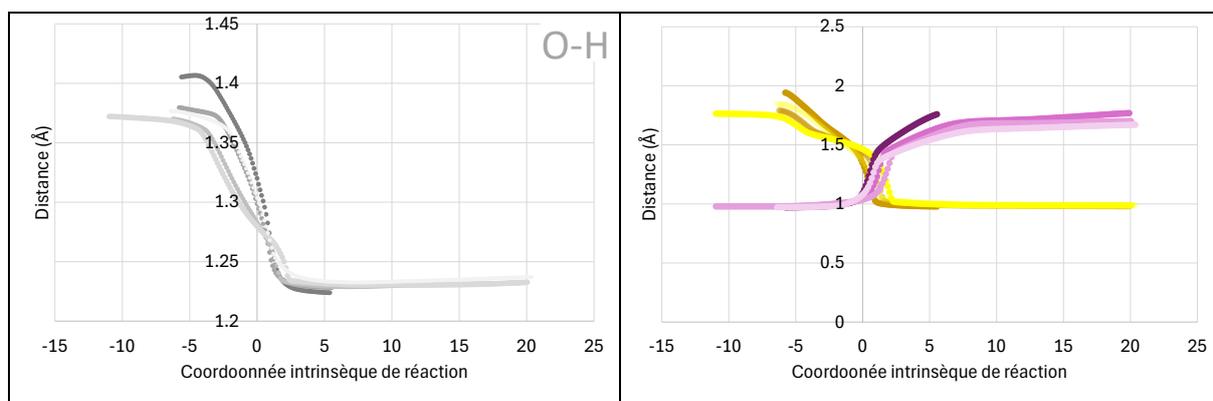


Figure 58: Evolution des distances interatomiques lors de l'étape d'élimination d'une molécule d'eau à partir du diol. Les couleurs correspondent, du plus sombre au plus clair, à la réaction sans molécule d'eau et avec un nombre croissant de molécules d'eau.

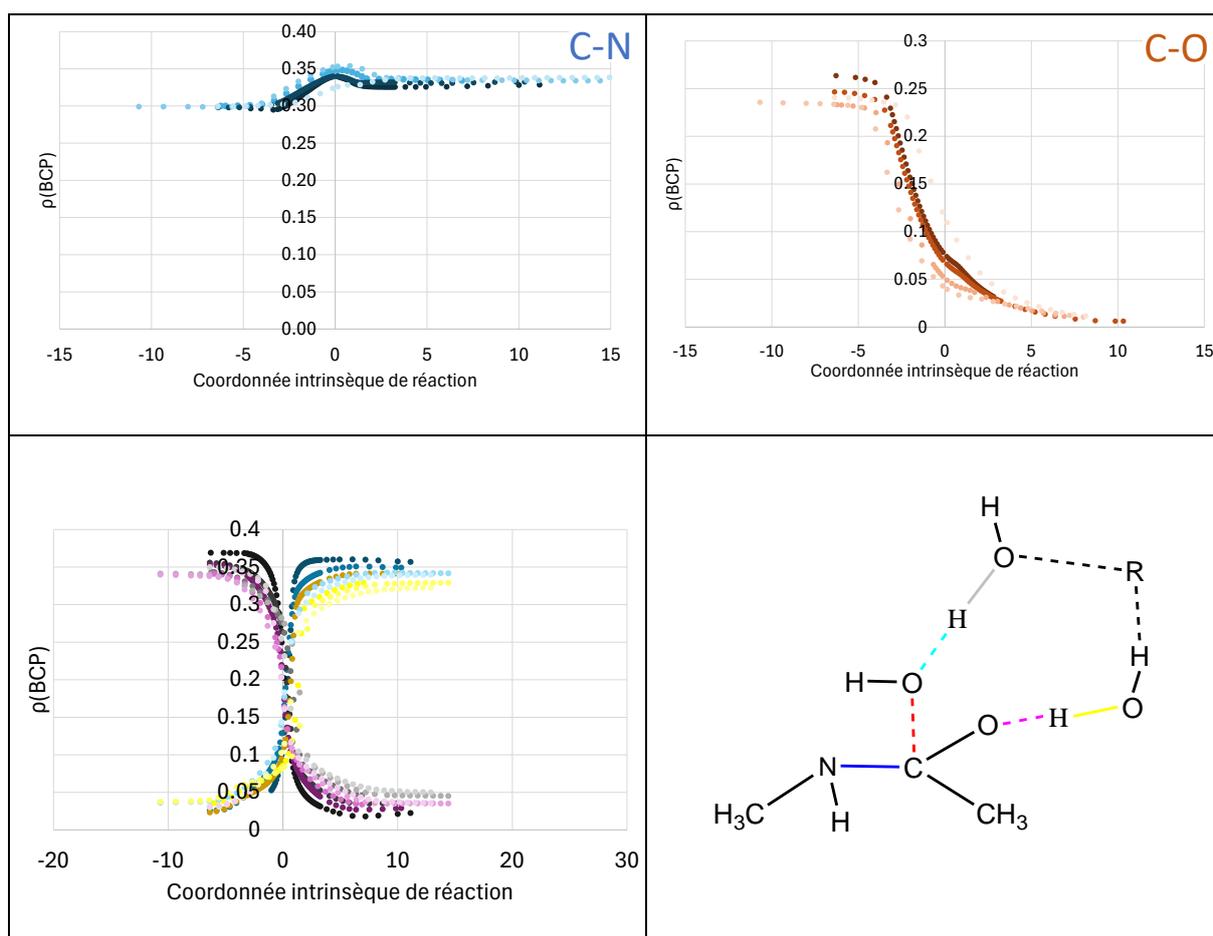


Figure 59: Evolution de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. En bleu C-N, en orange C-O, en violet, la liaison O-H du diol qui se rompt et en jaune celle qui se forme vers une molécule d'eau, en gris, la liaison O-H d'une molécule d'eau qui se rompt et en cyan, celle qui est formée pour ensuite libérer une molécule d'eau. Un schéma du système avec les couleurs associés aux liaisons vous est présenté.

De façon complémentaire, il est intéressant de regarder l'évolution de la densité électronique au niveau de la liaison C-N et C-O mais également au niveau des deux liaisons O-H qui vont soit se former soit se rompre pour faire un transfert d'hydrogène entre les molécules d'eau. (Figure 59)

On constate alors que la densité électronique au niveau de la liaison C-N varie peu quel que soit le nombre de molécules d'eau. Pour la liaison C-O indiquée en rouge, l'ajout d'eau n'a pas d'influence sur l'évolution de la densité électronique : elle décroît de la même manière le long de la coordonnée intrinsèque de réaction. Enfin, concernant les différentes liaisons O-H formées et rompues, leurs évolutions sont également similaires. La valeur de densité électronique va augmenter au niveau des liaisons O-H formées tandis qu'elle va diminuer pour les liaisons O-H rompues ce qui est bien synonyme d'un transfert d'hydrogène dans la seconde étape de cette réaction.

De façon complémentaire, il est intéressant de regarder le Laplacien de la densité électronique et la coordonnée intrinsèque de réaction correspondant au passage d'une valeur positive à une valeur négative, synonyme du passage d'une interaction covalente à une interaction non covalente, et inversement (Figure 60).

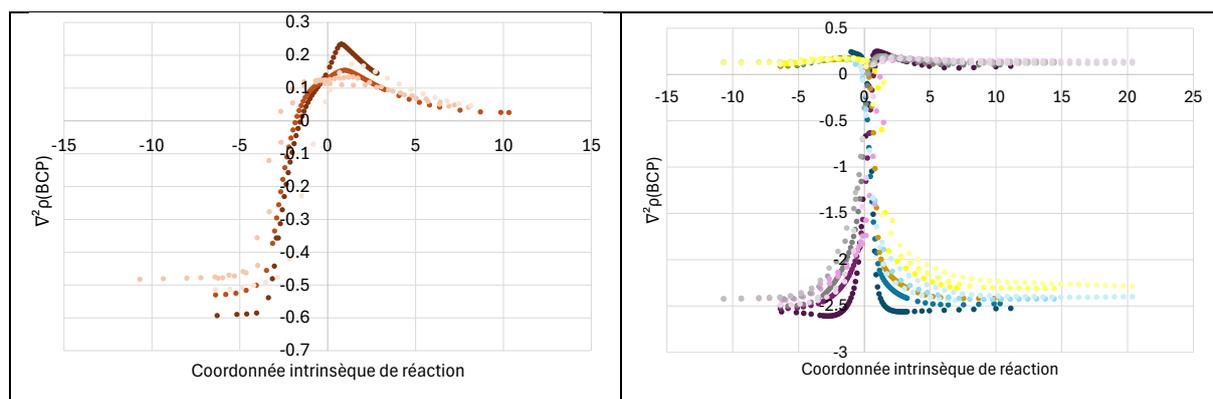


Figure 60: Evolution du Laplacien de la densité électronique en fonction de la coordonnée intrinsèque de réaction. Le code couleur reprend celui de la Figure 59.

On constate que les molécules d'eau n'ont pas d'influence quant à l'évolution du Laplacien de la densité électronique au niveau de la liaison C-O. Le passage de valeur négative à positive se fait à environ $\xi = -2$ u.a., quel que soit le nombre de molécules d'eau présentes dans le système. L'évolution du Laplacien de la densité électronique des liaisons O-H montre bien qu'un relais de proton se fait dans la deuxième étape. En effet, on retrouve une certaine

« symétrie » selon l'axe 0 entre les courbes violettes et cyans synonyme d'évolution concomitante de ces différentes liaisons.

c. Comparaison des mécanismes une étape et deux étapes

La différence entre les deux mécanismes réside principalement dans le passage par un intermédiaire réactionnel diol dans le mécanisme en deux étapes mais pas seulement. En effet, d'un point de vue énergétique, la barrière associée au mécanisme en une étape sans présence de molécule d'eau est plus élevée de 15 kJ/mol comparée aux barrières énergétiques des deux étapes dans le mécanisme passant par un diol. Cette tendance se retrouve même après ajout de plusieurs molécules d'eau dans le système si on compare les barrières énergétiques du mécanisme en une étape dans l'approche SR (Tableau 15).

Nombre de molécule d'eau	Energie (en kJ/mol)				
	E_{SR}	E_{TS1}	E_{TS2}	$\Delta E = E_{SR} - E_{TS1}$	$\Delta E = E_{SR} - E_{TS2}$
n = 1	110,04	89,50	56,45	-20,54	-53,59
n = 2	69,05	42,00	8,91	-27,05	-60,14
n = 3	24,06	12,71	-25,76	-11,35	-49,82
n = 4	-11,13	-18,20	-63,74	-7,07	-52,61

Tableau 15: Différence d'énergie des états de transition du mécanisme en deux étapes avec l'énergie de l'état de transition de l'approche SR.

La différence d'énergie est toujours négative montrant ainsi que les barrières énergétiques des deux états de transition dans le mécanisme en deux étapes sont plus faibles que celles associées au mécanisme en une étape dans l'approche SR. En revanche, cette tendance ne s'applique pas lorsque que l'on compare cette fois-ci avec le mécanisme dans l'approche STS (Tableau 16).

Nombre de molécule d'eau	Energie (en kJ/mol)		
	E_{STS}	$\Delta E = E_{STS} - E_{TS1}$	$\Delta E = E_{STS} - E_{TS2}$
n = 1	96,94	-7,44	-40,49
n = 2	36,13	5,87	-27,22
n = 3	-5,58	18,29	-20,18
n = 4	-31,78	13,58	-31,96

Tableau 16: Différence d'énergie des états de transition du mécanisme en deux étapes avec l'énergie de l'état de transition de l'approche STS.

En effet, la barrière énergétique de la seconde étape est plus faible dans le mécanisme en deux étapes quel que soit le nombre de molécules d'eau présentes dans le système mais ce

n'est pas le cas pour la barrière énergétique de la première étape. En présence de deux, trois et quatre molécules d'eau, la barrière énergétique la plus favorable est celle de l'approche STS comparée à celle de la première étape du mécanisme en deux étapes.

D'un point de vue topologique, les évolutions des liaisons C-N, O-H et N-H dans la première étape sont similaires avec les évolutions de ces mêmes liaisons dans l'approche SR. Ceci s'explique par la similarité géométrique de ces deux systèmes : les quatre atomes associés à ces liaisons évoluent dans un même plan. Cependant, contrairement à l'approche SR et de la même manière que l'approche STS, l'ajout de molécule d'eau n'a pas d'influence sur l'évolution de la densité électronique.

Chapitre IV : Etude théorique et expérimentale de la réactivité d'agrégats protonés d'acide acétique avec la méthylamine

a. Introduction

La formation d'interactions non covalentes peut fortement modifier la densité électronique autour des molécules, et donc leur réactivité. Une compréhension détaillée de la réactivité des agrégats, et de la modification de la réactivité due aux interactions non-covalentes, est essentielle pour décrire de nombreux phénomènes, en particulier la chimie atmosphérique¹¹¹⁻¹¹⁴. Pour étudier le rôle des interactions non-covalentes sur la réactivité, nous proposons de mettre en œuvre une approche théorique et expérimentale combinée. D'un point de vue expérimental, il semble important de pouvoir proposer une approche permettant d'identifier les processus issus de la capture initiale du réactif et de les distinguer des processus de type dissociation induite par collision.

Les expériences de jets moléculaires couplées à la spectrométrie de masse, qui permettent de sélectionner les complexes en masse afin d'étudier leur réactivité de manière sélective, semblent être un bon choix pour ce type d'étude^{115,116}. Afin d'identifier les différents produits de réaction, qui peuvent être présents en petites quantités, l'utilisation d'une source de haute brillance est cruciale ; le couplage d'un jet moléculaire avec le rayonnement synchrotron semble donc particulièrement adapté. D'un point de vue théorique, la théorie de la fonctionnelle de la densité, couplée aux outils d'interprétation de la chimie quantique pour caractériser les interactions non-covalentes, constitue une approche appropriée pour ce type de problème, qui peut impliquer la formation de nombreux isomères.

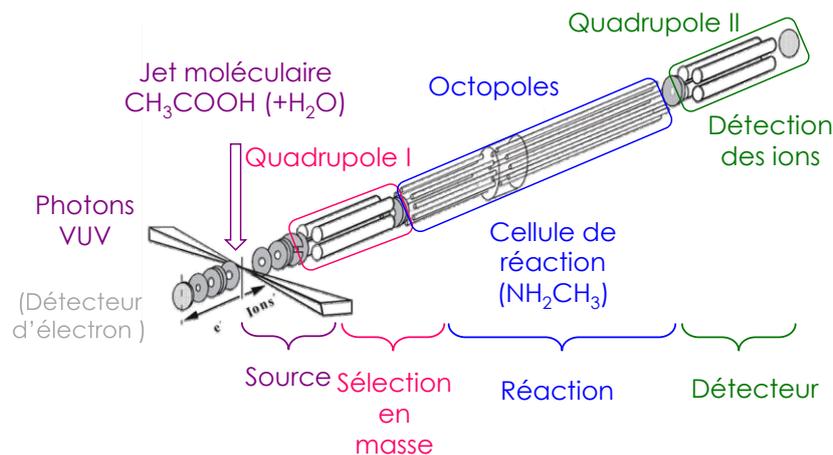
Comme preuve de concept de la pertinence de cette double approche théorique et expérimentale, nous avons sélectionné des agrégats d'acide acétique, qui forment des espèces protonées de taille variable et qui ont déjà été caractérisés par spectrométrie de masse, couplée à un jet moléculaire¹¹⁷.

Pour maximiser les réactions avec ces agrégats protonés, un réactif ayant une affinité protonique beaucoup plus élevée que l'acide acétique a été choisi : la méthylamine. La réaction présente un fort intérêt prébiotique et astrochimique, puisqu'elle peut conduire à la formation d'une liaison de type peptidique^{118,119}. De plus, la réaction de l'acide acétique en tant que cation radicalaire non protoné, avec la méthylamine a déjà été étudiée en utilisant le même dispositif expérimental, et la formation d'une liaison de type peptidique a été identifiée, démontrant a priori la faisabilité de cette étude¹²⁰.

b. Description du montage expérimental utilisé

Pour cette étude expérimentale, nous avons utilisé le montage intitulé CERISES, développé à l'Institut de Chimie Physique (ICP) d'Orsay notamment par B. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, R. Thissen et C. Romanzin^{121,122}. Cet acronyme signifie « Collision Et Réactivité d'Ions Sélectionnés par Electrons de Seuil ». Il s'agit d'un spectromètre de masse en tandem à faisceau d'ions composé de deux octopoles situés entre deux filtres de masse quadrupolaires. Dans le cas des expériences qui nous intéressent, ce montage permet de collecter et de sélectionner la masse des ions réactifs et des ions produits des réactions ion-neutre, le réactif neutre étant introduit dans une cellule de diffusion entourant la partie finale du premier octopole. CERISES a été rattaché à la ligne de faisceau DESIRS¹²³ au synchrotron français SOLEIL, produisant des photons VUV (ultraviolet sous vide) monochromatisés, typiquement entre 6 et 40 eV, ce qui permet l'ionisation des espèces présentes en phase gazeuse. Ce montage a été couplé avec un jet moléculaire, permettant la formation d'agrégats. Dans un premier temps, nous avons étudié la formation et la réactivité d'agrégats d'acide acétique purs ; les résultats ainsi obtenus seront présentés dans ce chapitre. Dans un second temps, nous avons mélangé 10 mL d'acide acétique avec 1mL d'eau et cette solution a été utilisée pour la formation du jet moléculaire puis nous avons étudié la réactivité des espèces micro-hydratées ainsi obtenues. Les résultats de cette étude seront présentés dans la deuxième partie de ce chapitre. Un schéma du montage expérimental est présenté Figure 61.

Toutes ces expériences ont été réalisées en collaboration avec C. Romanzin, C. Alcaraz, R.Thissen, N. Solem.



*le détecteur d'électron n'a pas été utilisé ici

Figure 61: Schéma du montage CERISES et principe de nos expériences.

Dans tous ce chapitre, nous noterons l'acide acétique, la méthylamine et l'eau, Ac, Ma et W, respectivement.

c. Etude expérimentale des agrégats non hydratés d'acide acétique

Dans un premier temps, le jet moléculaire est formé à partir d'une solution d'acide acétique pure. Le spectre de masse présenté dans la Figure 62 permet d'identifier de nombreux complexes d'acide acétique protonés, du monomère au nonamère.

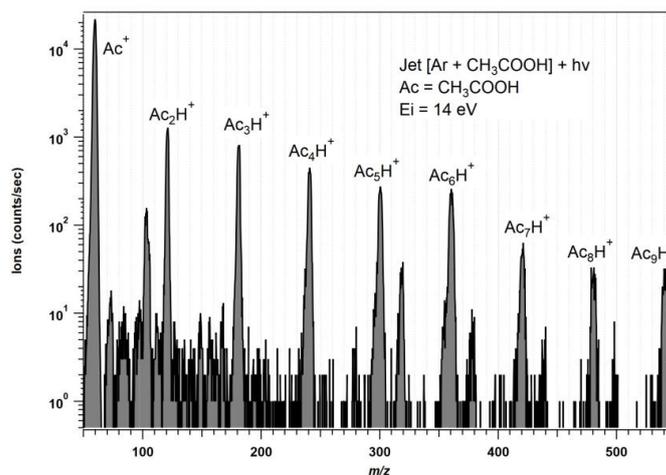


Figure 62: Spectre de masse obtenu en présence d'une solution d'acide acétique pure introduite dans le jet moléculaire. Identification des complexes protonés $Ac_{1-9}H^+$.

À partir de Ac_5H^+ , la formation de complexes monohydratés est également observée, ce qui est cohérent avec les observations précédemment rapportées dans la littérature^{117,124}. On pense que ces espèces résultent de réarrangements complexes, où une molécule d'acide acétique se fragmente pour libérer de l'éthènone, CH_2CO . Il est important de préciser que des produits et des distributions très similaires ont été rapportés dans des nano-gouttelettes d'hélium,¹²⁵ mais également en utilisant une source d'ionisation électronique avec une entrée d'électrons coaxiale.^{126,127}

Bien que formés en petites quantités, il a été possible d'étudier la réactivité des complexes Ac_xH^+ ($x = 1$ à 5) avec la méthylamine ainsi que leur dissociation induite par collision (CID) après collision avec l'Argon. En effet, l'ajout de méthylamine dans la cellule de réaction conduit à des collisions avec les agrégats d'acide acétique sélectionnés en masse. En fonction de l'énergie cinétique des deux partenaires, ces collisions peuvent modifier l'énergie interne des ions et donc conduire à leur fragmentation. On parle alors de dissociation induite par collision (CID). Pour estimer les processus qui sont dus à cet effet, on réalise des expériences avec une espèce chimiquement inerte, ici l'Argon, avec laquelle seules des dissociations induites par collisions peuvent avoir lieu.

L'évolution des sections efficaces des produits en fonction de l'énergie au centre de masse a été obtenue. Cette étude de la réactivité en fonction de l'énergie au centre de masse est particulièrement intéressante, car elle permet de déterminer le type de mécanisme réactionnel, comme les mécanismes impliquant la capture initiale de la méthylamine suivie d'une éventuelle dissociation pour évaporer tout excès d'énergie interne des produits initialement formés. Il est particulièrement intéressant de noter que les mêmes tendances réactionnelles ont été observées quelle que soit la taille de l'agrégat considéré, de 2 à 5 molécules d'acide acétique.

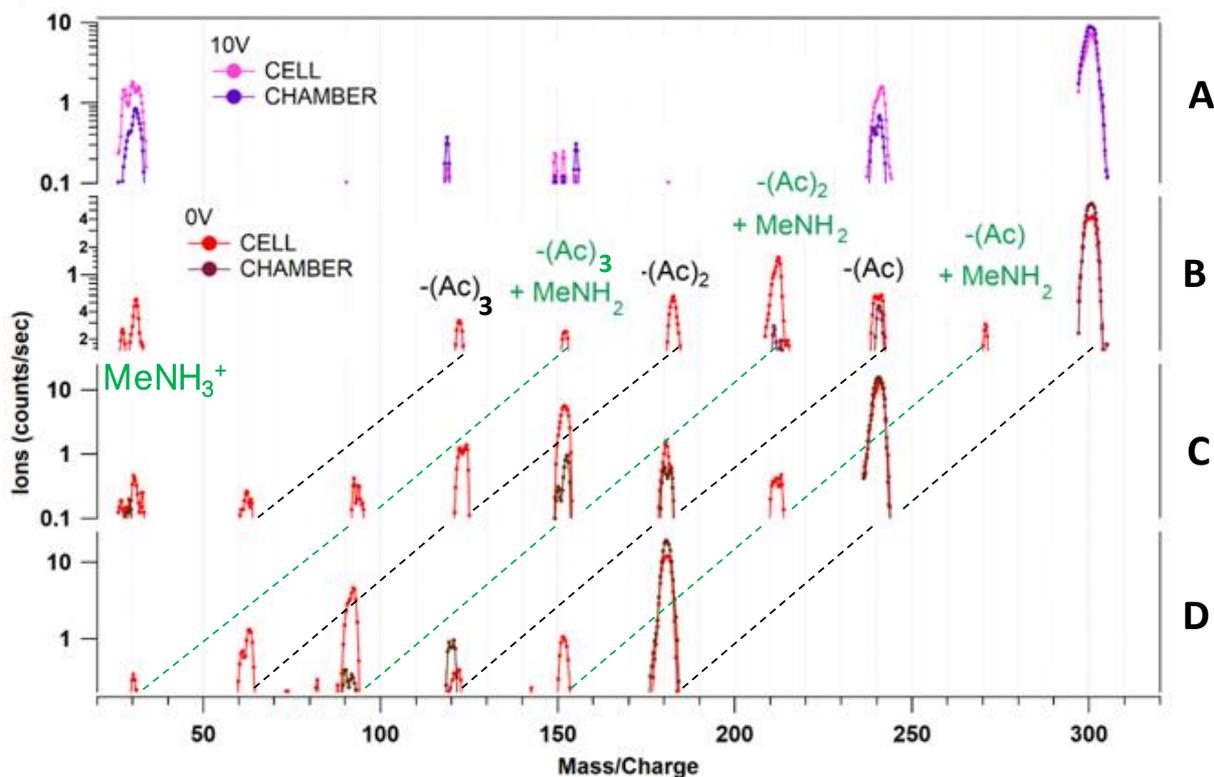


Figure 63: Spectre de masse enregistrés pour différents précurseurs avec Ma . A montre la réactivité de Ac_5H^+ à 10 eV, favorisant des processus de type CID ; les spectres B, C et D montrent la réactivité de Ac_5H^+ , Ac_4H^+ et Ac_3H^+ à faible énergie de collision (E_{CM} proche de 0 eV), favorisant des processus de capture et les fragmentations associées. Pour chaque spectre, deux traces sont représentées correspondant aux signaux enregistrés avec une cible neutre (i) dans la cellule de diffusion ou (ii) dans la chambre contenant la cellule de diffusion.

A titre d'exemple, les Figure 63 A et B montrent les produits observés après collision du pentamère protoné avec la méthylamine, pour deux valeurs différentes d'énergie au centre de masse : soit des conditions de collisions dures entre les deux réactifs ($E_{CM} = 10$ eV, Figure 63 A), qui produit un spectre très similaire au spectre CID enregistré avec l'argon, soit des conditions de collisions douces ($E_{CM} = 0$ eV, Figure 63 B). Les Figure 63 B, C et D permettent de comparer les produits de réaction pour Ac_5H^+ , Ac_4H^+ et Ac_3H^+ , respectivement, dans des conditions douces ($E_{CM} = 0$ eV). Trois caractéristiques systématiques sont visibles dans les spectres des produits :

- Pour chaque précurseur, le pic correspondant à la perte d'une molécule d'acide acétique présente une intensité similaire lorsque la cible neutre est introduite dans la cellule de diffusion ou lorsqu'elle est introduite dans la chambre environnante. Ceci est la signature d'une fragmentation métastable de l'ion parent se produisant entre la sélection par le premier et le second filtre de masse quadrupolaire. Ce processus est

la preuve que les espèces ioniques émergent de la source contiennent une énergie interne considérable et sont à peine stables lors de leur traversée de l'instrument. Cette caractéristique est renforcée lors de la collision avec la molécule de méthylamine (Figure 63 A) à une énergie de collision élevée : il s'agit d'un processus CID (comme nous avons pu le vérifier en présence d'argon).

- Une famille de complexes, correspondant à la capture d'une molécule de méthylamine et à la perte de 1 à 3 molécules d'acide acétique, avec la libération préférentielle de 2 molécules d'acide acétique, est systématiquement observée.
- Une famille de complexes protonés, qui ne contiennent pas de méthylamine, et qui correspondent à la perte de 2 ou 3 molécules d'acide acétique (non observés en CID), est également systématiquement observée : ces complexes résultent de la réaction de l'acide acétique avec la méthylamine, bien qu'ils ne contiennent pas de méthylamine.

Ces trois caractéristiques sont observées quelle que soit la taille de l'agrégat protoné considéré (Figure 63 B, C ou D).

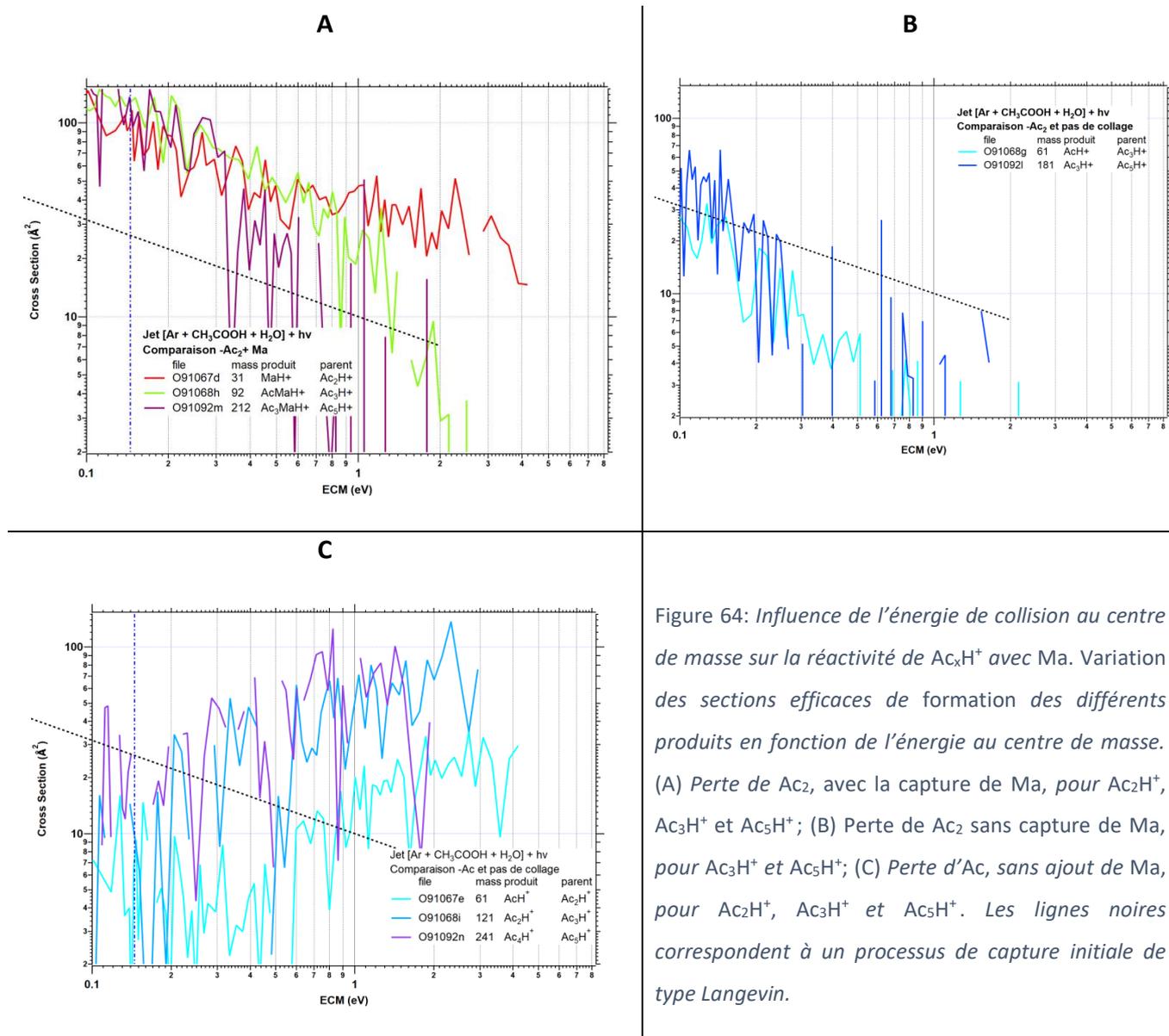


Figure 64: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xH^+ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. (A) Perte de Ac_2 , avec la capture de Ma, pour Ac_2H^+ , Ac_3H^+ et Ac_5H^+ ; (B) Perte de Ac_2 sans capture de Ma, pour Ac_3H^+ et Ac_5H^+ ; (C) Perte d' Ac , sans ajout de Ma, pour Ac_2H^+ , Ac_3H^+ et Ac_5H^+ . Les lignes noires correspondent à un processus de capture initiale de type Langevin.

Il a été possible d'étudier l'influence de l'énergie de collision aux centres de masse sur les sections efficaces pour la formation des différents produits. Ces résultats sont présentés Figure 64. Sur cette figure, est également représentée l'évolution typique de la section efficace de réaction avec l'énergie au centre de masse dans le cas d'une réaction chimique impliquant la formation d'un pré-complexe entre la méthylamine et les espèces ioniques sélectionnées en masse : c'est ce que l'on appelle un processus de capture initiale de type Langevin. Cette figure montre clairement que :

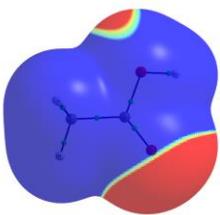
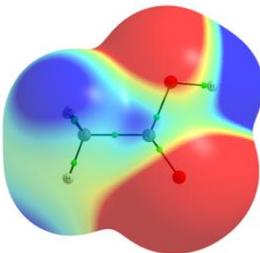
- la perte de deux molécules d' Ac avec capture de méthylamine est un processus exothermique, qui suit une loi de type Langevin,

- la perte de deux molécules d'acide acétique sans ajout formel de méthylamine suit en fait exactement le même schéma : il s'agit également d'un processus exothermique, qui résulte de la capture initiale de la méthylamine et de la dissociation de l'espèce résultante,
- la perte d'une molécule d'acide acétique sans addition formelle de méthylamine est un processus endothermique, nettement différent des deux premiers.

d. Etude théorique des agrégats non hydratés d'acide acétique

Pour comprendre et expliquer ces différents phénomènes, j'ai réalisé des calculs Gaussian afin de déterminer les structures possibles des agrégats d'acide acétique neutres protonés, mais également les produits possibles obtenus par réaction avec une molécule de méthylamine.

Dans un premier temps, j'ai identifié les différents sites nucléophiles et électrophiles des partenaires impliqués dans ces espèces : l'acide acétique protoné et les différents agrégats d'acide acétique neutres pour la formation des complexes $[Ac_{1-5}H]^+$ ainsi que la méthylamine déjà étudiée précédemment. D'une façon alternative, j'ai aussi utilisé les MESP des agrégats neutres d'acide acétique précédemment obtenus pour identifier le site de protonation le plus favorable. Cette recherche de la structure des agrégats protonés d'acide acétique a été complétée par une étude CREST (Conformer-Rotamer Ensemble Sampling Tool) pour l'identification des complexes les plus stables. A titre d'exemple, les sites électrophiles et nucléophiles identifiés sur l'acide acétique neutre et protoné sont présentés Figure 65.

	Sites nucléophiles	Sites électrophiles
Ac		

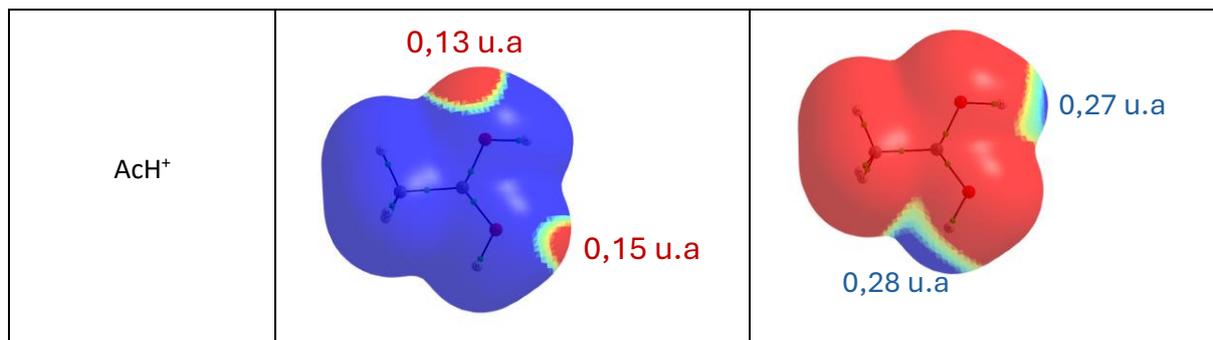


Figure 65: Sites nucléophiles (en rouge) et électrophiles (en bleu) de l'acide acétique.

Pour l'acide acétique protoné, les deux sites les plus nucléophiles sont ceux des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles avec une valeur de MESP de 0,13 et 0,15 u.a. Pour les sites électrophiles, on en distingue également deux : les deux atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles avec une valeur similaire de MESP de 0,28 et 0,27 u.a.

L'analyse MESP de l'acide acétique et de son homologue protoné nous permet d'obtenir des directions d'approches privilégiées pour construire les différents agrégats protonés [Ac₁₋₅H]⁺. La Figure 66 montre par exemple les directions d'approches privilégiées dans le cas de la formation du dimère protoné d'acide acétique.

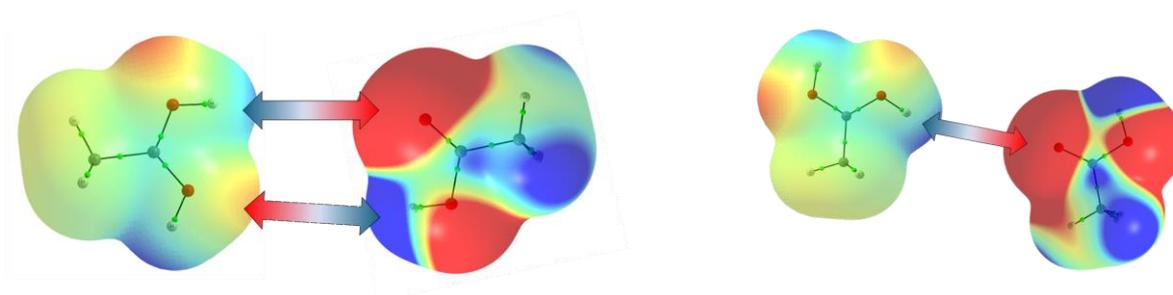


Figure 66: Exemple d'approches pour Ac₂H⁺.

L'énergie d'interaction des différents complexes [Ac₁₋₅H]⁺ a été calculée en prenant en compte la correction ZPE par rapport à (Ac)_{x-1} et AcH⁺ pris isolément.

$$E_{int} = E(Ac_x H^+) - [(x - 1)E(Ac) + E(AcH^+)]$$

Les énergies des réactions ont été calculées à partir de l'énergie des produits neutres et chargés, comparée aux énergies des complexes [Ac₁₋₅H]⁺ et de la méthylamine pris dans leurs états fondamentaux et dans le cas des isomères les plus stables obtenus.

$$E_{reac} = E_{produits} - E_{réactifs} = [E_{produit\ protoné} + E_{produit\ neutre}] - [(Ac_x H^+) + E(Ma)]$$

Les isomères les plus stables obtenus sont présentés Tableau 17 avec leurs énergies d'interaction.

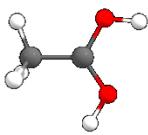
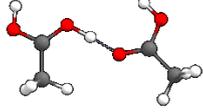
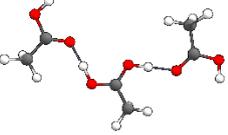
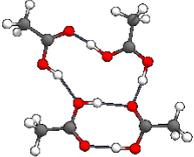
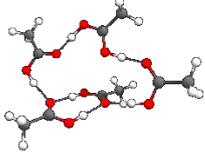
	$(\text{CH}_3\text{COOH})\text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_3\text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_4\text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_5\text{H}^+$
					
$E_{\text{int}}(\text{eV})$		-1.27	-2.31	-3.20	-3.97

Tableau 17: Structures des isomères $\text{Ac}_{1-5}\text{H}^+$ les plus stables avec leurs énergies d'interactions calculées telles que $E_{\text{int}} = E_{\text{Ac}_x\text{H}^+} - [E_{\text{AcH}^+} + (x-1) E_{\text{Ac}}]$

Il est important de noter que de nombreux isomères peuvent coexister dans une large gamme d'énergie. Ainsi, dans le cas du pentamère protoné, deux isomères différant de plus de 1 eV et caractérisés par des énergies d'interaction de 2,7 et 3,9 eV, respectivement, par rapport aux partenaires AcH^+ et Ac pris isolément, ont été identifiés (Tableau 18). Un résultat similaire a été obtenu aux niveaux de calcul M06-2X et wB97-XD (non présenté ici), confirmant qu'il ne s'agit pas d'un artefact dû au niveau de calcul. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, qui ne sont pas des conditions de jet moléculaire "froid", plusieurs isomères doivent être formés pour chaque taille de cluster d'acide acétique, y compris des espèces avec une énergie interne élevée, ce qui doit être pris en compte pour expliquer les réactivités observées. Il faut également noter que les calculs n'ont été effectués que pour des espèces dans leur état électronique fondamental.

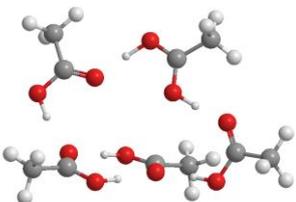
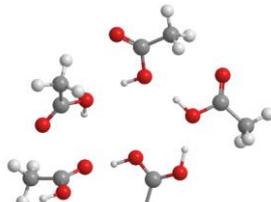
	Ac ₅ H ⁺ _A	Ac ₅ H ⁺ _B
		
E _{int} (eV)	3,93	2,73

Tableau 18: Comparaison des deux isomères de Ac₅H⁺ avec leurs énergies d'interaction calculées comme étant $E_{int} = E_{Ac_xH^+} - [E_{AcH^+} + (x-1) E_{Ac}]$

i. Réaction avec la méthylamine : Formation d'un adduit [Ac_xMaH]⁺, covalent ou non

La réaction entre [Ac_xH]⁺ et Ma peut conduire soit à {[Ac_xH]⁺---Ma}, soit à {[Ac_x]---MaH⁺}, que les interactions entre l'acide acétique et la méthylamine soient covalentes ou non (Figure 67).

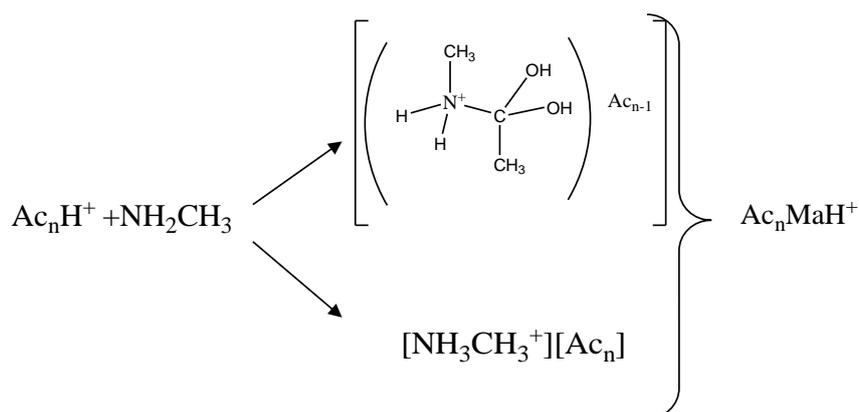


Figure 67: Réaction possible entre l'acide acétique protoné et la méthylamine.

Les complexes non covalents [Ac_xMaH]⁺ les plus stables obtenus sont présentés dans le Tableau 19. Sans surprise, dans tous ces isomères les plus stables, la méthylamine récupère le proton, en raison de sa plus forte affinité protonique, et la méthylamine protonée est "solvatée" par les molécules d'acide acétique périphériques.

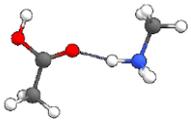
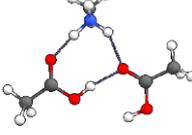
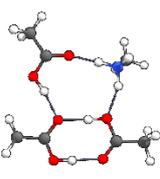
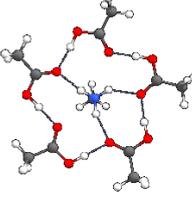
	AcMaH ⁺	Ac ₂ MaH ⁺	Ac ₃ MaH ⁺	Ac ₄ MaH ⁺	Ac ₅ MaH ⁺
					
$\Delta E_{\text{formation}}$ (eV)	-2.16	-1,69	-1,46	-1,55	-1,74

Tableau 19: Structure des complexes non-covalents $[Ac_xMaH]^+$ les plus stables et leurs énergies de formation calculées comme $\Delta E_{\text{formation}} = ((E_{Ac_xMaH^+}) - (E_{Ac_xH^+} + E_{Ma}))$

Par ailleurs, nous avons également recherché les structures les plus stables impliquant la formation d'une liaison C-N (Tableau 20).

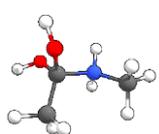
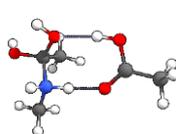
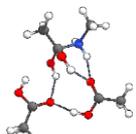
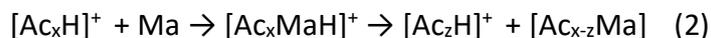
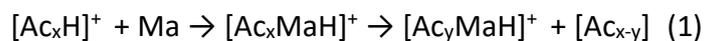
	AcMaH ⁺	Ac ₂ MaH ⁺	Ac ₃ MaH ⁺	Ac ₄ MaH ⁺	Ac ₅ MaH ⁺
					
$\Delta E_{\text{formation}}$ (eV)	-1,42	-1,07	-0,89	-0,88	-0,92

Tableau 20: Structure des complexes covalents $[Ac_xMaH]^+$ les plus stables et leurs énergies de formation calculées comme $\Delta E_{\text{formation}} = ((E_{Ac_xMaH^+}) - (E_{Ac_xH^+} + E_{Ma}))$

Tous ces processus de formation d'un agrégat $[Ac_xMaH]^+$ sont fortement exothermiques, l'atome d'azote récupérant le proton, que ce soit pour la formation d'un adduit non covalent ou pour la formation d'une espèce covalente. Par ailleurs, quelle que soit la taille de l'agrégat considéré, la formation d'un complexe non covalent avec la méthylamine protonée interagissant avec les molécules d'acide acétique est systématiquement calculée comme étant énergétiquement plus favorable, de l'ordre de 0,5 eV. Il est intéressant de noter que, malgré leur très grande stabilité, la formation de ces complexes $[Ac_xMaH]^+$ à partir de $[Ac_xH]^+$ n'a jamais été observée dans nos conditions expérimentales. De façon apparemment paradoxale, ceci peut être dû à leur exothermicité excessive : ces complexes se formeraient avec une énergie interne très élevée, ce qui conduirait à leur dissociation. Les variations des sections efficaces de formation des différents produits de la réaction en fonction de l'énergie

au centre de masse (Figure 64) confirment cette hypothèse : un complexe très exothermique se forme initialement et se dissocie pour former les deux familles de produits observées expérimentalement :



Ces deux types de mécanisme et la nature possible du produit $[\text{Ac}_{x-z}\text{Ma}]$ sont discutés ci-dessous.

ii. Réaction avec la méthylamine : Formation des composés de type $[\text{Ac}_y\text{MaH}]^+$ (Réaction 1)

Plusieurs fragmentations peuvent être envisagées pour chacun de ces adduits $[\text{Ac}_y\text{MaH}]^+$, avec la perte concomitante d'un agrégat $[\text{Ac}_{x-y}]$ de taille variable. Les énergies de réaction associées à ces différents processus selon la réaction (1) sont présentées dans le Tableau 21. L'évaporation d'une seule molécule d'acide acétique conduit aux produits $[\text{Ac}_y\text{MaH}]^+$ et $[\text{Ac}]_{x-y}$ avec un excès d'énergie très important par rapport aux réactifs, de l'ordre de 0,7 eV. Cet excès d'énergie interne est probablement encore trop élevé, ce qui expliquerait que ces complexes avec l'ajout d'une molécule de Ma et la perte d'une seule molécule d'acide acétique soient peu observés (Figure 63 et Figure 64 A). La perte d'un dimère d'acide acétique permet de dissiper davantage d'énergie. La perte d'un trimère d'acide acétique entraîne un processus globalement thermoneutre. La perte d'un agrégat d'acide acétique de taille supérieure est globalement endothermique. La Figure 63 montre que la perte d'un dimère d'acide acétique avec l'ajout concomitant d'une molécule de méthylamine est le processus le plus abondant, et que la perte d'un trimère d'acide acétique avec l'ajout concomitant d'une molécule de méthylamine est également observée expérimentalement, ce qui est cohérent avec ces résultats théoriques.

Ac _x H ⁺	E _{cplx cov}	E _{cplx non cov}	Énergie de formation de [Ac _y MaH] ⁺ et [Ac] _{x-y} à partir de [Ac _x MaH] ⁺ et Ma (eV)				
			-Ac ₅ + Ma	-Ac ₄ + Ma	-Ac ₃ + Ma	-Ac ₂ + Ma	-Ac + Ma
1	-1.42	-2.16					-1.19
2	-1.07	-1.69				-0.63	-0.88
3	-0.81	-1.46			-0.05	-0.65	-0.73
4	-0.88	-1.55		0.24	-0.05	-0.48	-0.57
5	-0.92	-1.74	0.54	0.03	-0.08	-0.52	-0.79

Tableau 21 : Comparaison énergétique des mécanismes de fragmentation des adduits Ac_xMaH⁺

iii. Réaction avec la méthylamine : Formation des composés de [Ac₂H]⁺ (Réaction 2)

Alternativement, les résultats expérimentaux suggèrent que le proton n'est pas systématiquement transféré à la méthylamine au cours de la réaction. Des produits tels que [Ac₂H]⁺ avec la perte concomitante d'une espèce neutre impliquant l'amine doivent également être envisagés. Trois types de produits différents peuvent être envisagés :

- la formation d'un diol avec une liaison C-N de type peptidique,
- la formation d'une espèce zwitterionique dans laquelle la méthylamine protonée interagit avec une molécule d'acide acétique déprotonée, au sein d'un complexe qui peut également contenir des molécules d'acide acétique neutre,
- la formation d'une véritable liaison peptidique, c'est-à-dire la formation de méthylacétamide, avec la perte d'une molécule d'eau, éventuellement en interaction avec des molécules d'acide acétique.

Les structures zwitterioniques se sont révélées instables et ne seront pas discutées ici. En revanche, les deux autres familles de complexes ont pu être optimisées et les structures les plus stables obtenues pour les produits diol et peptidiques sont présentées dans le Tableau 22.

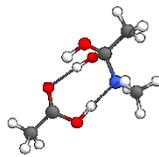
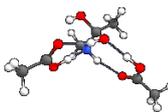
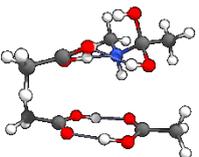
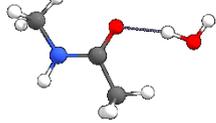
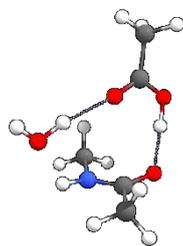
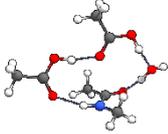
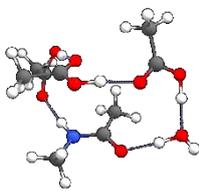
[Ac _{x-z} Ma]	AcMa	Ac ₂ Ma	Ac ₃ Ma	Ac ₄ Ma
Diol				
Peptide				

Tableau 22: Structure des espèces [Ac_{x-z}Ma] les plus stables obtenues sous forme de diol et de peptide

Les énergies requises pour la formation de [Ac₂H]⁺ et [Ac_{x-z}Ma] avec ces deux familles de composés [Ac_{x-z}Ma] sont présentées dans le Tableau 23 et le Tableau 24, pour les diols et les peptides, respectivement. Tous ces processus sont calculés pour être fortement endothermiques par rapport aux réactifs [Ac_xH]⁺ et Ma considérés séparément dans leur conformation la plus stable et leur état fondamental.

Un excès d'environ 1 ou 2 eV par rapport à cette référence énergétique est nécessaire pour que la réaction entre la méthylamine et l'agrégat protoné [Ac_xH]⁺ conduise à la formation de [Ac₂H]⁺ et à une espèce diol [Ac_{x-z}Ma] (Tableau 23). Ainsi, ce type de mécanisme réactionnel n'est pas accessible à partir des isomères [Ac_xH]⁺ les plus stables pris dans leur état fondamental, mais seulement à partir d'espèces formées avec un fort excès d'énergie interne, ou à partir d'isomères énergétiquement bien au-dessus de l'isomère le plus stable, comme l'espèce Ac₅H⁺_B (Tableau 18).

Ac _x H ⁺	E _{cplx cov}	E _{cplx non cov}	Energie de formation de [Ac _z H] ⁺ et [Ac _{x-z} Ma] sous la forme « diol » (eV)			
			"-Ac ₄ "	"-Ac ₃ "	"-Ac ₂ "	"-Ac"
2	-1.07	-1.69				1.33
3	-0.81	-1.46			1.59	1.08
4	-0.88	-1.46		1.87	1.21	1.02
5	-0.91	-1.74	2.07	1.36	1.03	0.82

Tableau 23: Énergies associées à la réaction entre Ac_xH⁺ et Ma, et conduisant à la perte d'une espèce neutre "diol" [Ac_{x-z}Ma]. Les dénominations "-Ac_{x-z}" correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.

La formation de [Ac_zH]⁺ avec la perte concomitante de [Ac_{x-z}Ma] contenant une liaison peptidique à partir de [Ac_xH]⁺ pris dans son état fondamental et de Ma est également un processus globalement endothermique, mais l'excès d'énergie requis pour ce processus est beaucoup plus faible que celui requis pour la formation d'un diol (Tableau 24). Pour une perte nette du même agrégat d'acide acétique, la formation d'un complexe [Ac_{x-z}Ma] contenant une liaison peptidique est environ 0,5 eV plus favorable que la formation d'un complexe diol. En utilisant des isomères avec un excès d'énergie d'environ 1 eV par rapport aux isomères les plus stables pris dans leur état fondamental, la perte formelle d'un monomère, dimère ou trimère d'acide acétique via la formation d'une espèce [Ac_{x-z}Ma] contenant une liaison peptidique semblerait donc tout à fait réalisable.

Ac _x H ⁺	E _{cplx cov}	E _{cplx non cov}	Energie de formation [Ac _z H] ⁺ et [Ac _{x-z} Ma] sous la forme peptidique (eV)			
			"-Ac ₄ "	"-Ac ₃ "	"-Ac ₂ "	"-Ac"
2	-1.07	-1.69				0.70
3	-0.89	-1.54			1.12	0.46
4	-0.88	-1.46		1.37	0.74	0.32
5	-0.91	-1.74	1.54	0.86	0.47	0.19

Tableau 24: Énergies associées à la réaction entre Ac_xH⁺ et Ma et conduisant à la perte d'une espèce neutre [Ac_{x-z}Ma] avec une liaison peptidique. Les dénominations "-Ac_{x-z}" correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.

Il reste à comprendre les différences observées dans les Figure 64 B et C, dans les mécanismes conduisant à la perte d'un dimère ou d'un monomère d'acide acétique, respectivement. En effet, les ions observés dans ces figures pourraient résulter de différents processus : les réactions (1) et (2) discutées précédemment, ainsi qu'un processus purement CID, dû à l'excès d'énergie des agrégats protonés formés dans nos conditions expérimentales :



Ce processus CID semble conduire préférentiellement à la perte d'une molécule d'acide acétique.

Pour mieux comprendre l'origine de la stabilité des espèces obtenues, une analyse QTAIM des différentes interactions non covalentes a été réalisée.

iv. QTAIM

La Figure 68 présente deux graphiques : le premier concerne l'énergie d'interaction (en kJ/mol) en fonction de la somme des ρ_{BCP} inter- et intra-moléculaires. Le second est celui de l'énergie d'interaction (en kJ/mol) en fonction de la somme des ρ_{BCP} intermoléculaires seulement. Les valeurs obtenues dans les deux cas suivent une régression linéaire avec un coefficient de détermination de 0,98 et 0,99, respectivement, montrant ainsi une corrélation entre l'énergie d'interaction de nos complexes et la somme des ρ_{BCP} que ce soit pour les interactions intermoléculaires seules ou non.

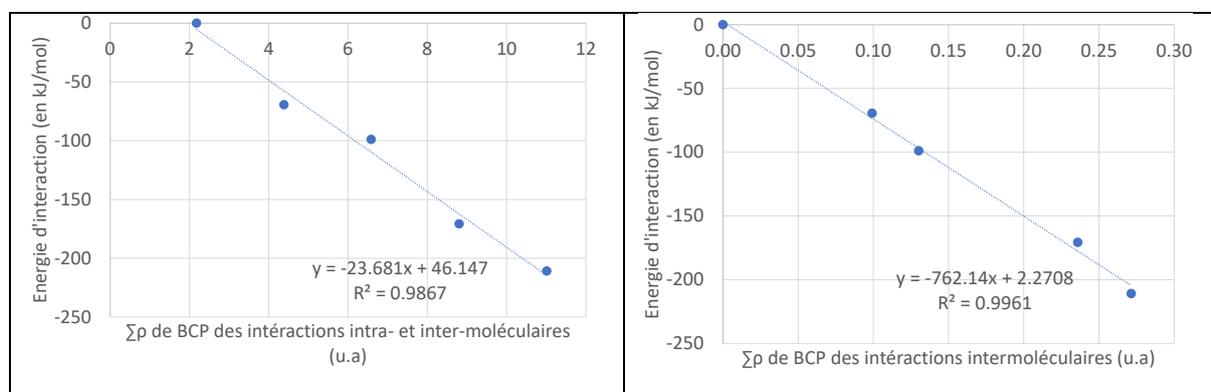


Figure 68: Energie d'interaction en fonction de la somme des ρ_{BCP} des interactions intra- et inter-moléculaires à gauche et des interactions intermoléculaires seulement à droite pour les agrégats neutres les plus stable.

Cette corrélation linéaire entre l'énergie d'interaction et la somme des ρ_{BCP} intermoléculaires s'explique par une faible distorsion géométrique de l'acide acétique dans les complexes et la stabilisation observée est due aux interactions de type liaison hydrogène. Pour mieux caractériser ces interactions, la Figure 69 montre les variations de la densité électronique en fonction de la distance interatomique pour toutes ces liaisons hydrogènes.

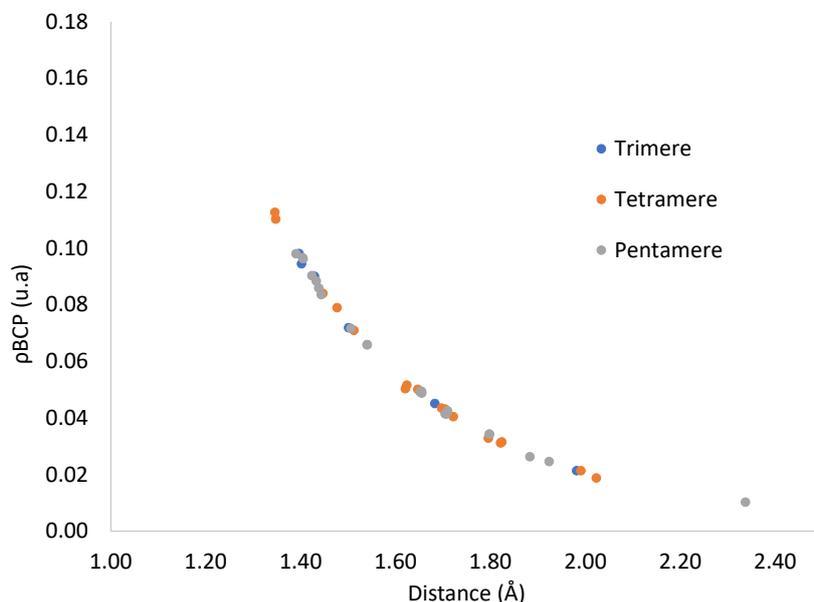


Figure 69: Caractérisation des interactions non covalentes de type liaisons hydrogènes dans les complexes $\text{AC}_3\text{-5H}^+$. Variations de la densité électronique au point critique de liaison en fonction de la distance interatomique.

Dans cette figure, on observe différents types d'interaction :

- des liaisons hydrogènes relativement faibles caractérisées par une valeur de ρ_{BCP} de l'ordre de 0,05 à 0,02 u.a. et une distance interatomique comprise entre 1,6 et 2,0 Å. Ces interactions faibles font intervenir les atomes d'hydrogène des groupements méthyles,
- des liaisons hydrogènes plus fortes caractérisées par une valeur de ρ_{BCP} comprise entre 0,12 et 0,06 u.a. et une distance interatomique comprise entre 1,30 et 1,55 Å. Ces interactions font intervenir les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles,
- notons finalement un point particulier à 2,3 Å et une valeur de densité électronique très faible, de l'ordre de 0,01 u.a. Cette faible interaction est en fait une interaction secondaire entre un atome d'hydrogène d'un groupement hydroxyle et un atome d'oxygène qui joue le rôle de double accepteur de liaison hydrogène.

Ce travail préliminaire ouvre la voie à l'étude de la réaction d'autres agrégats, d'agrégats mixtes, ainsi que d'agrégats de tailles supérieures. La poursuite de ces études semble indispensable pour mieux comprendre les mécanismes de réaction, identifier si les similitudes de réactivités se confirment ou non pour des petites tailles avec d'autres agrégats, déterminer si les effets dépendent des types d'interactions mises en jeu dans les agrégats, si la polarité des espèces agrégées a une influence, et comment évoluent les réactivités dans des agrégats de taille supérieure.

e. Etude expérimentale des agrégats hydratés d'acide acétique

Au niveau expérimental, les conditions énoncées précédemment nous ont également permis d'obtenir un spectre de masse impliquant la présence de molécules d'eau au niveau des agrégats d'acide acétique, en mélangeant 10 mL d'acide acétique avec 1 mL d'eau en amont du jet moléculaire. Le spectre de masse ainsi obtenu est présenté Figure 70 : des agrégats contenant une à trois molécules d'eau ont pu être identifiés.

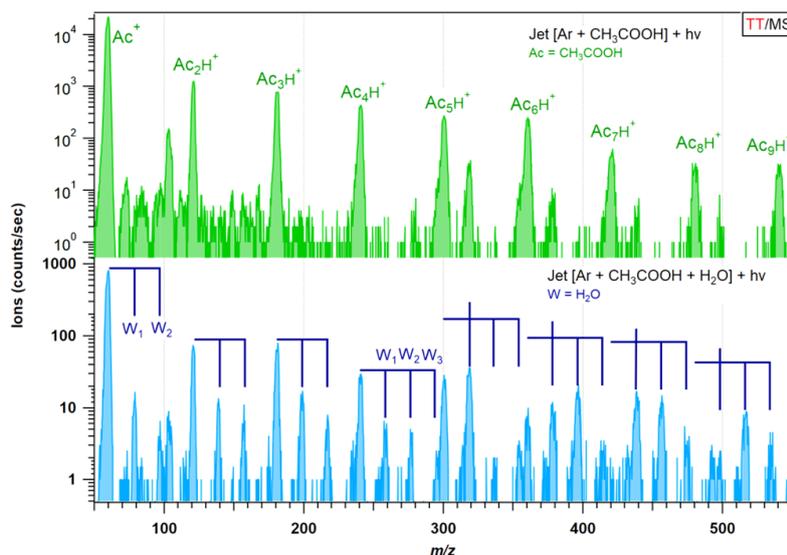


Figure 70 : Spectre de masse avec l'identification des complexes protonés $Ac_{1-8}W_{1-3}H^+$.

Tout comme les agrégats d'acide acétique seuls, une étude de la réactivité sur ces complexes mixtes $Ac_xW_{x'}H^+$ ($x = 1$ à 5 et $x' = 1$ à 2) a pu être réalisée avec la méthylamine. L'évolution des

sections efficaces des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse a également été déterminée. D'après ces analyses, deux comportements ressortent lors de la réaction de ces agrégats mixtes avec la méthylamine :

- le premier comportement implique la perte de deux ou trois molécules d'acide acétique ou d'eau avec ajout de la méthylamine,
- le second comportement implique également la perte d'une, deux ou trois molécules d'acide acétique ou d'eau mais cette fois-ci, sans ajout de la molécule de méthylamine.

Il est intéressant de noter que les molécules d'eau sont perdues avant la perte des molécules d'acide acétique de façon systématique.

Dans un premier temps, nous allons discuter du premier comportement, avec ajout de la méthylamine sur le fragment chargé.

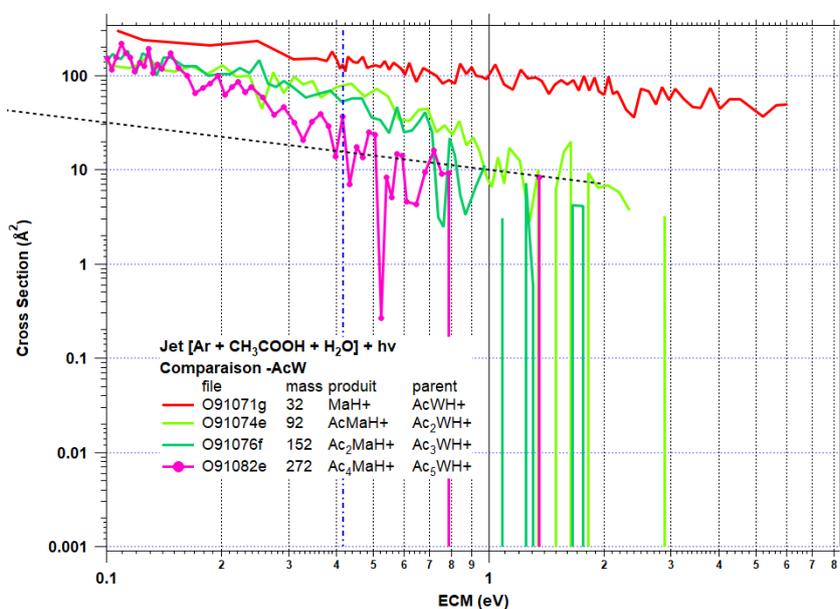
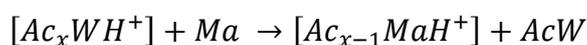


Figure 71: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xWH^+ avec Ma . Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de AcW avec la capture de Ma , pour $AcWH^+$, Ac_2WH^+ , Ac_3WH^+ et Ac_5WH^+ .

Dans la Figure 71, quatre réactions impliquant la perte de deux molécules sont mises en jeu. Ces deux molécules correspondent à la perte d'une molécule d'acide acétique et d'une molécule d'eau. On peut résumer ces différentes réactions comme étant :



avec $x = 1, 2, 3$ ou 5 . Ces réactions sont le résultat d'une forte adhésion de la méthylamine sur les agrégats qui se stabilisent ensuite par la perte d'une molécule d'acide acétique et de la molécule d'eau. On peut également noter que la décroissance suit une loi de type Langevin indiquant que les réactions sont exothermiques.

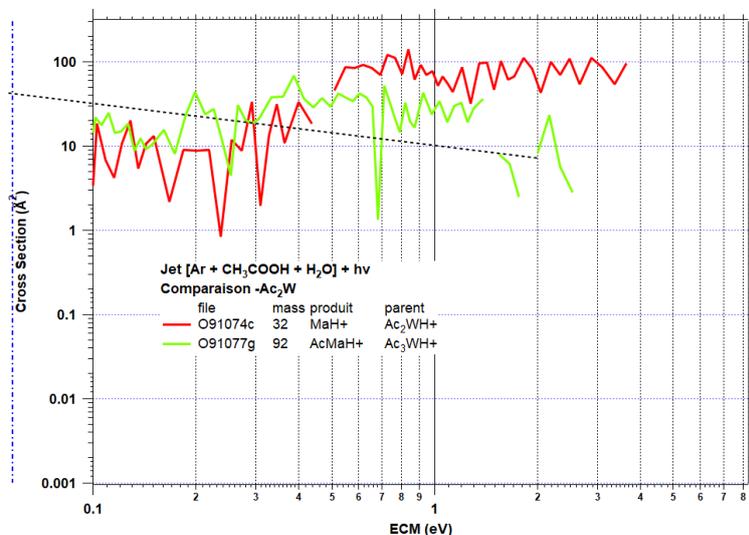
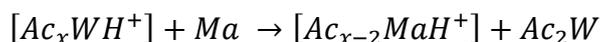


Figure 72: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xWH^+ avec Ma . Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de Ac_2W avec la capture de Ma , pour Ac_2WH^+ et Ac_3WH^+ .

Pour le second graphique (Figure 72), nous avons cette fois-ci deux réactions impliquant la perte de deux molécules d'acide acétique et d'une molécule d'eau. On peut résumer ces réactions comme :



avec $x = 2$ ou 3 . A l'inverse des réactions discutées précédemment, l'évolution des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision au centre de masse ne suit pas une décroissance de type Langevin ce qui indique que ces deux réactions sont endothermiques. La réaction impliquant la formation de la méthylamine protonée est un cas limite : son origine peut être multiple (transfert de proton, jauges,...).

Dans le cas où la méthylamine réagit avec les agrégats d'acide acétique, la plupart des réactions suivent une loi de type Langevin ce qui indique que ces réactions sont exothermiques. Les agrégats perdent, a priori, la molécule d'eau. Le comportement est le même que celui avec les agrégats d'acide acétique seul : la méthylamine se lie fortement avec

les agrégats d'acide acétique monohydratés pour former Ac_xWH^+ qui se casse en raison de sa forte exothermicité.

Intéressons-nous maintenant aux réactions n'impliquant pas l'ajout de la méthylamine sur le fragment chargé.

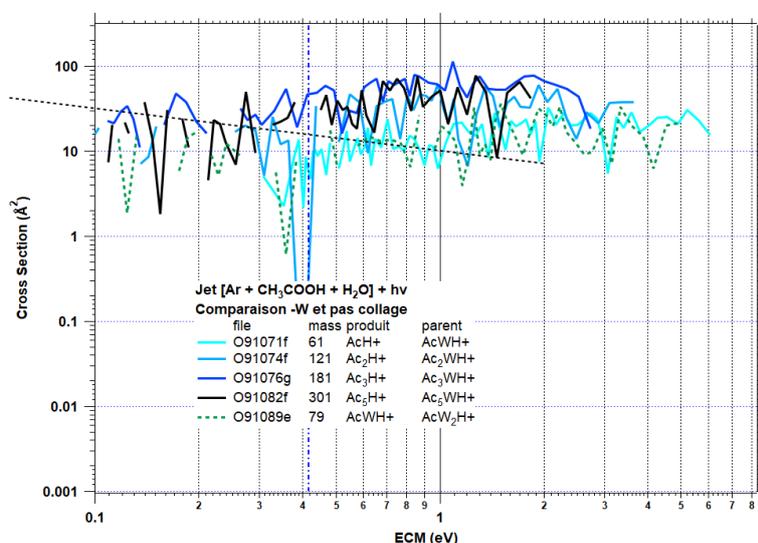
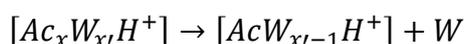


Figure 73: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de $Ac_xW_xH^+$ avec Ma. Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de W sans la capture de Ma, pour $AcWH^+$, Ac_2WH^+ , AcW_2H^+ , Ac_3WH^+ , Ac_5WH^+ .

Les sections efficaces des réactions correspondant à la perte d'une molécule d'eau sont présentées Figure 73. Ces réactions ne suivent pas la décroissance de type Langevin ce qui indique qu'elles sont toutes endothermiques. L'évolution croissante de ces courbes avec l'énergie au centre de masse semble évoquer une dissociation induite par collision (CID) sans réelle réaction avec la méthylamine. Elles correspondent à l'équation suivante :



Avec $x = 1, 2, 3$ ou 5 et $x' = 1$ ou 2 .

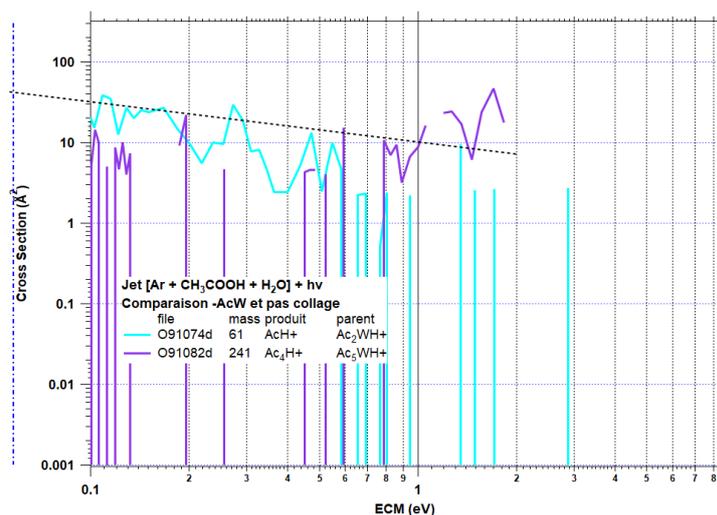


Figure 74: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_xWH^+ avec Ma . Variation des sections efficaces de formation des différents produits en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de AcW sans la capture de Ma , pour Ac_2WH^+ et Ac_5WH^+ .

La Figure 74 présente les sections efficaces correspondant à la perte de AcW à partir de Ac_2WH^+ et Ac_5WH^+ . Ces réactions peuvent être écrites de la manière suivante :



avec $x = 2$ ou 5 . La réaction semble être endothermique lorsque le pentamère d'acide acétique monohydraté joue le rôle de réactif. En revanche, la réaction semble être exothermique si le dimère d'acide acétique monohydraté est cette fois-ci le réactif. Notons cependant le très faible rapport signal/bruit dans ces courbes.

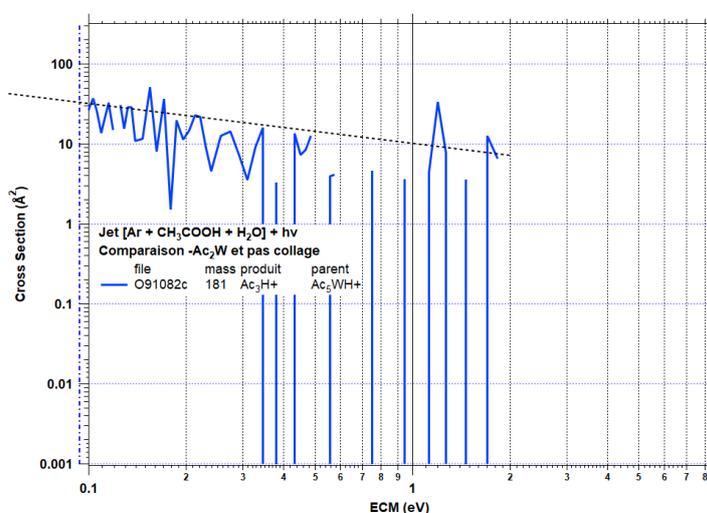
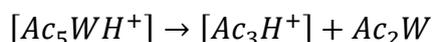


Figure 75: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_5WH^+ avec Ma . Variation de la section efficace de formation de Ac_3H^+ en fonction de l'énergie au centre de masse.

Pour la perte de deux molécules d'acide acétique et d'une molécule d'eau, une seule réaction a pu être identifiée : il s'agit de celle impliquant le pentamère monohydraté d'acide acétique protoné (Figure 75). Malgré le rapport signal/bruit très faible, la section efficace de cette réaction semble suivre une loi de type Langevin, suggérant une capture initiale de méthylamine. Il serait intéressant de pouvoir vérifier cela par des dissociations induites par collisions avec l'argon. La réaction globale s'écrit :



Dans cette partie, nous avons donc vu plusieurs réactions correspondant à la perte d'eau avec ou sans perte de molécule d'acide acétique, et différents types de mécanismes semblent être impliqués dans ces processus : des mécanismes de dissociations induites par collisions ainsi que des mécanismes suggérant la capture initiale de la méthylamine.

f. Etude théorique des agrégats hydratés d'acide acétique

Tout comme on a pu le voir précédemment, nous avons utilisé les MESP afin de déterminer des directions d'approches privilégiées pour la formation de nos agrégats d'acide acétique micro-hydratés et essayer de comprendre la formation de ces agrégats. La méthodologie ne changeant pas, nous cherchons à maximiser les interactions entre sites complémentaires pour former les différents agrégats protonés d'acide acétique micro-hydratés comme le montre l'exemple suivant pour le dimère d'acide acétique protoné (Figure 76).

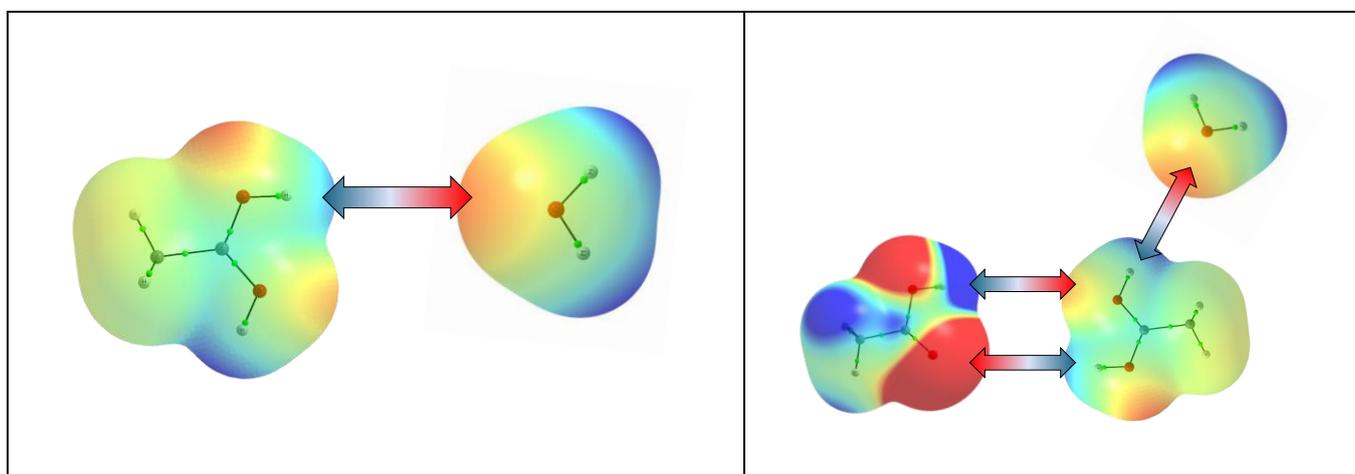


Figure 76: Exemple d'approches pour $AcWH^+$ et Ac_2WH^+ .

Après l'utilisation de cette méthodologie et en complément de l'outil CREST, nous avons pu obtenir les différentes structures d'agrégats d'acide acétique protonés micro-hydratés les plus stables. Ces dernières sont présentées dans le Tableau 25.

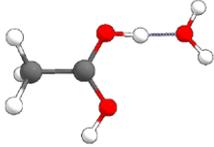
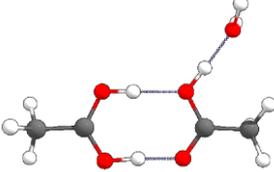
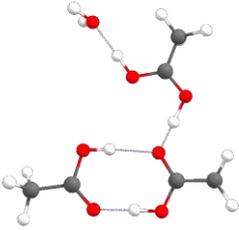
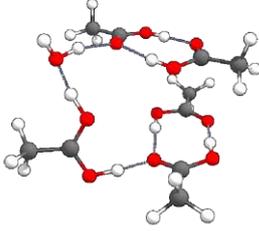
	$(\text{CH}_3\text{COOH})\text{WH}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{WH}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_3\text{WH}^+$	$(\text{CH}_3\text{COOH})_5\text{WH}^+$
				
$E_{\text{int}}(\text{eV})$	-1,05	-2,06	-2,90	-4,30

Tableau 25: Structure des isomères $\text{Ac}_1\text{-5H}^+$ les plus stables avec leur énergie d'interaction calculée telle que $E_{\text{int}} = E_{\text{Ac}_x\text{H}^+} - [E_{\text{AcH}^+} + (x-1) E_{\text{Ac}} + W]$

i. Réaction avec la méthylamine : Formation d'un adduit, tel que $[\text{Ac}_x\text{W}_x\text{MaH}]^+$, covalent ou non

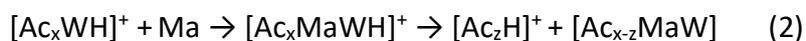
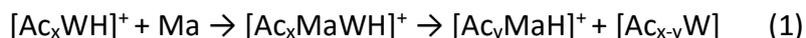
On a pu voir précédemment que la réaction entre l'agrégat d'acide acétique protoné et la méthylamine pouvait conduire :

- à une espèce protonée contenant de la méthylamine,
- à une espèce neutre contenant de la méthylamine, que les interactions entre l'acide acétique et la méthylamine soient covalentes ou non.

Ceci ne change pas avec l'ajout d'une molécule d'eau dans l'agrégat d'acide acétique protoné.

Le comportement avec les agrégats d'acide acétique hydratés est le même que celui des agrégats seuls : les agrégats $[\text{Ac}_x\text{W}_x\text{MaH}]^+$ sont très exothermiques et de ce fait, ils possèdent une énergie interne très élevée. Cette énergie excessive conduit à la dissociation de ce complexe et donc leur non-observation expérimentale. Les variations des sections efficaces de formation des différents produits de la réaction en fonction de l'énergie au centre de masse vont également dans le sens de cette hypothèse : un complexe $[\text{Ac}_x\text{W}_x\text{MaH}]^+$ se forme initialement et se dissocie pour former deux familles de produits que l'on a pu observer. Par

soucis de simplicité, les équations ci-dessous sont écrites dans le cas des complexes contenant une seule molécule d'eau :



La formation de ces deux familles de produits est discutée ci-dessous.

ii. Réaction avec la méthylamine : Formation des composés de type $[\text{Ac}_y\text{MaH}]^+$ (Réaction 1)

Nous avons calculé les énergies de réaction pour les différents procédés possibles suivant la réaction (1). Ces énergies sont présentées dans le Tableau 26. Globalement, la libération d'une, deux ou trois molécules d'acide acétique est exothermique sauf pour un seul cas : celui impliquant la formation de la méthylamine protonée à partir de trimère d'acide acétique protoné $[\text{Ac}_3\text{WH}]^+$. Ce cas est un cas limite pouvant provenir de différents phénomènes comme un transfert de proton ou des réactions secondaires d'après l'analyse faite par nos collègues expérimentateurs (Figure 77). Cependant, on peut noter que le résultat du calcul va dans le sens de l'évolution des sections efficaces en fonction de l'énergie au centre de masse : la section efficace augmente avec l'énergie, ce qui indique que la réaction est endothermique en accord avec la valeur calculée de 0,19 eV pour cette réaction.

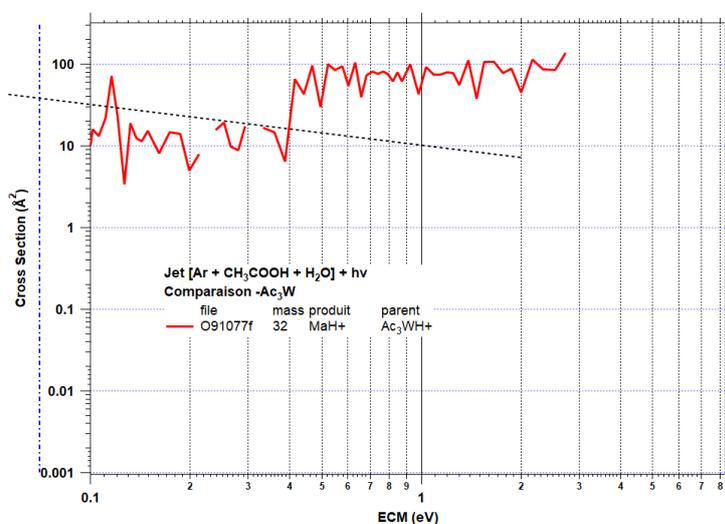


Figure 77: Influence de l'énergie de collision au centre de masse sur la réactivité de Ac_3WH^+ avec Ma . Variation des sections efficaces de « formation » de MaH^+ en fonction de l'énergie au centre de masse. Perte de Ac_3W avec la « capture » de Ma , pour Ac_3WH^+ .

Ac_xWH^+	$E_{cplx\ cov}$ (eV)	$E_{cplx\ non\ cov}$ (eV)	Énergie de formation de $[Ac_yMaH]^+$ et $[Ac_{x-y}W]$ à partir de $[Ac_xWMaH]^+$ et Ma (eV)				
			$-Ac_5 + Ma$	$-Ac_4 + Ma$	$-Ac_3 + Ma$	$-Ac_2 + Ma$	$-Ac + Ma$
1	-0,37	-1,11					-0,53
2	-0,29	-0,90				-0,15	-0,49
3	-0,22	-0,87			0,19	-0,28	-0,45
5	-0,58	-1,41	Non observé lors de nos expériences				-0,84

Tableau 26 : Comparaison énergétique des mécanismes de fragmentation des adduits Ac_xWMaH^+ à partir des complexes monohydratés Ac_xWH^+

iii. Réaction avec la méthylamine: Formation des composés de $[Ac_zWH]^+$ (Réaction 2)

Nous avons vu précédemment les différentes structures les plus stables pour les complexes $[Ac_{x-z}Ma]$ dans lesquelles nous avons la présence d'une liaison de type peptidique C-N dans l'hypothèse où le transfert de proton ne se fait pas sur la méthylamine mais sur l'acide acétique. Nous avons également vu que cette espèce contenant une liaison C-N pouvait être de deux natures : soit un diol soit la méthylacétamide, en interaction avec des molécules d'acide acétique (Figure 78).

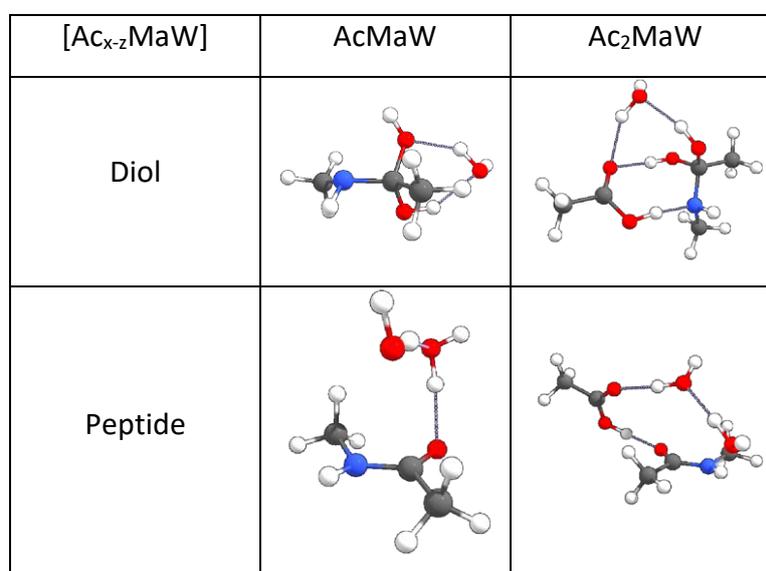


Figure 78: Structures AcMaW et Ac₂MaW les plus stables avec dans un premier cas (en haut), un diol et dans un second cas (en bas), la formation de la méthylacétamide.

Nos calculs ont montré que ces espèces pouvaient également tout à fait se faire en présence de molécules d'eau.

Le Tableau 27 montre les résultats correspondants à la réaction de formation d'une espèce diol sans pour autant former la méthylacétamide. Le Tableau 28 montre les énergies de formation dans le cas où le produit formé est la méthylacétamide. On constate que l'énergie de formation dans les deux cas est endothermique. Dans le premier cas, l'énergie de formation est située entre 0,43 et 1,81 eV alors que dans le second cas, elle est située entre 0,19 et 1,14 eV.

Ac _x WH ⁺	E _{cplx cov} (eV)	E _{cplx non cov} (eV)	Energie de formation de [Ac _z H] ⁺ et [Ac _{x-z} MaW] sous la forme « diol » (eV)			
			"-Ac ₄ "	"-Ac ₃ "	"-Ac ₂ "	"-Ac"
2	-0,29	-0,90				1,81
5	-0,58	-1,41	0,85	1,04		

Tableau 27: Énergies associées à la réaction entre Ac_xWH⁺ et Ma, et conduisant à la perte d'une espèce neutre "diol" [Ac_{x-z}MaW]. Les dénominations "-Ac_{x-z}" correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.

Ac _x WH ⁺	E _{cplx cov} (eV)	E _{cplx non cov} (eV)	Energie de formation de [Ac _z H] ⁺ et [Ac _{x-z} MaW] sous la forme peptidique (eV)			
			"-Ac ₄ "	"-Ac ₃ "	"-Ac ₂ "	"-Ac"
2	-0,29	-0,90				1,14
5	-0,58	-1,41	0,19	0,43		

Tableau 28: Énergies associées à la réaction entre Ac_xWH⁺ et Ma et conduisant à la perte d'une espèce neutre [Ac_{x-z}MaW] avec une liaison peptidique. Les dénominations "-Ac_{x-z}" correspondent aux pertes nettes observées expérimentalement.

Globalement, les constatations que nous avons tirées de ces énergies de formation sans présence d'eau sont les mêmes en présence d'une molécule d'eau : les réactions sont globalement endothermiques. La formation d'une espèce « diol » est plus endothermique d'environ 0,7 eV et donc, la formation d'un complexe de type [Ac_{x-z}MaW] possédant une liaison peptidique pourrait tout à fait se produire dans nos conditions expérimentales : c'est même la seule hypothèse que nous avons pour expliquer les sections efficaces de formation de Ac₃H⁺ et AcH⁺ à partir de Ac₅WH⁺ et Ac₂WH⁺ qui suivent un processus de type Langevin.

iv. QTAIM

Une analyse topologique des différentes liaisons hydrogènes peut nous permettre de comprendre la raison du départ de l'eau préférentiellement au cours de nos expériences. C'est pourquoi, une analyse QTAIM des différentes interactions non covalentes a été réalisée (Tableau 29). La Figure 79 est une analyse de la valeur de la densité électronique ρ au point critique de liaison (BCP) intermoléculaire en fonction de la distance interatomique.

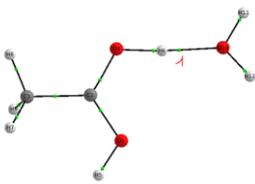
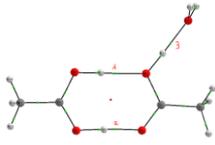
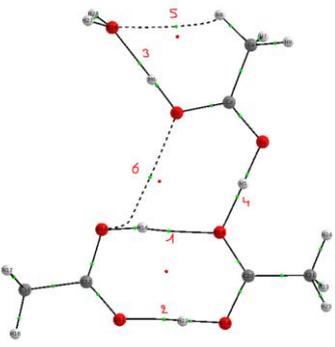
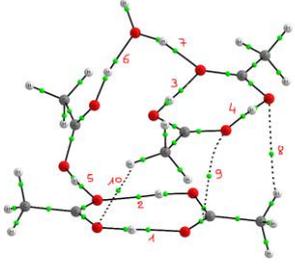
 <table border="1" data-bbox="225 454 740 551"> <thead> <tr> <th>BCP</th> <th>$\rho(r)$</th> <th>$\nabla^2\rho$</th> <th>ϵ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O(W)-H</td> <td>0.09</td> <td>0.15</td> <td>0.06</td> </tr> </tbody> </table>	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ	O(W)-H	0.09	0.15	0.06	 <table border="1" data-bbox="879 398 1321 591"> <thead> <tr> <th>BCP</th> <th>$\rho(r)$</th> <th>$\nabla^2\rho$</th> <th>ϵ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O-H</td> <td>0.04</td> <td>0.13</td> <td>0.07</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.09</td> <td>0.14</td> <td>0.007</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H</td> <td>0.06</td> <td>0.16</td> <td>0.06</td> </tr> </tbody> </table>	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ	O-H	0.04	0.13	0.07	O-H	0.09	0.14	0.007	O(W)-H	0.06	0.16	0.06																																																
BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ																																																																						
O(W)-H	0.09	0.15	0.06																																																																						
BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ																																																																						
O-H	0.04	0.13	0.07																																																																						
O-H	0.09	0.14	0.007																																																																						
O(W)-H	0.06	0.16	0.06																																																																						
 <table border="1" data-bbox="199 1048 762 1391"> <thead> <tr> <th>BCP</th> <th>$\rho(r)$</th> <th>$\nabla^2\rho$</th> <th>ϵ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O-H</td> <td>0.03</td> <td>0.10</td> <td>0.04</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.07</td> <td>0.16</td> <td>0.006</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H</td> <td>0.06</td> <td>0.16</td> <td>0.005</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.13</td> <td>0.03</td> <td>0.02</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H(CH₃)</td> <td>0.008</td> <td>0.03</td> <td>1.15</td> </tr> <tr> <td>O-O</td> <td>0.003</td> <td>0.02</td> <td>1.79</td> </tr> </tbody> </table>	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ	O-H	0.03	0.10	0.04	O-H	0.07	0.16	0.006	O(W)-H	0.06	0.16	0.005	O-H	0.13	0.03	0.02	O(W)-H(CH ₃)	0.008	0.03	1.15	O-O	0.003	0.02	1.79	 <table border="1" data-bbox="817 925 1380 1456"> <thead> <tr> <th>BCP</th> <th>$\rho(r)$</th> <th>$\nabla^2\rho$</th> <th>ϵ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O-H</td> <td>0.06</td> <td>0.16</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.03</td> <td>0.11</td> <td>0.04</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.04</td> <td>0.12</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.06</td> <td>0.15</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>O-H</td> <td>0.09</td> <td>0.15</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H</td> <td>0.1</td> <td>0.14</td> <td>0.03</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H</td> <td>0.05</td> <td>0.15</td> <td>0.01</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H(CH₃)</td> <td>0.005</td> <td>0.016</td> <td>0.14</td> </tr> <tr> <td>O-C</td> <td>0.007</td> <td>0.03</td> <td>3.90</td> </tr> <tr> <td>O(W)-H(CH₃)</td> <td>0.004</td> <td>0.01</td> <td>0.14</td> </tr> </tbody> </table>	BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ	O-H	0.06	0.16	0.01	O-H	0.03	0.11	0.04	O-H	0.04	0.12	0.03	O-H	0.06	0.15	0.01	O-H	0.09	0.15	0.01	O(W)-H	0.1	0.14	0.03	O(W)-H	0.05	0.15	0.01	O(W)-H(CH ₃)	0.005	0.016	0.14	O-C	0.007	0.03	3.90	O(W)-H(CH ₃)	0.004	0.01	0.14
BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ																																																																						
O-H	0.03	0.10	0.04																																																																						
O-H	0.07	0.16	0.006																																																																						
O(W)-H	0.06	0.16	0.005																																																																						
O-H	0.13	0.03	0.02																																																																						
O(W)-H(CH ₃)	0.008	0.03	1.15																																																																						
O-O	0.003	0.02	1.79																																																																						
BCP	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	ϵ																																																																						
O-H	0.06	0.16	0.01																																																																						
O-H	0.03	0.11	0.04																																																																						
O-H	0.04	0.12	0.03																																																																						
O-H	0.06	0.15	0.01																																																																						
O-H	0.09	0.15	0.01																																																																						
O(W)-H	0.1	0.14	0.03																																																																						
O(W)-H	0.05	0.15	0.01																																																																						
O(W)-H(CH ₃)	0.005	0.016	0.14																																																																						
O-C	0.007	0.03	3.90																																																																						
O(W)-H(CH ₃)	0.004	0.01	0.14																																																																						

Tableau 29: Analyse QTAIM des structures Ac_xWH^+ les plus stables.

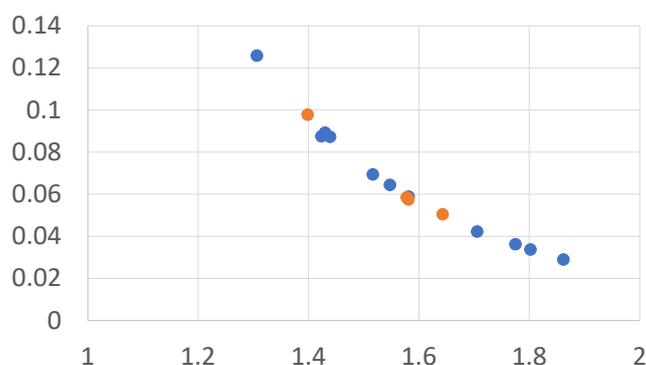


Figure 79: Valeur de la densité électronique au point critique de liaison intermoléculaire en fonction de la distance. Les points orange correspondent aux BCP lorsque l'eau est impliquée dans la liaison hydrogène. Les points en bleu sont les BCP intermoléculaires lorsque l'eau n'est pas impliquée.

Ce graphique montre une corrélation entre la longueur de la liaison hydrogène et la densité électronique associée à cette liaison. Globalement, les liaisons hydrogènes impliquant l'eau sont situées dans la même région à savoir des valeurs de distance d'environ 1,6 Å. Cependant, un point orange est situé à 1,4 Å pour une valeur de densité électronique de 0,1 u.a. Cette différence est due au rôle que joue l'eau dans ces liaisons. En effet, dans le premier cas, la molécule d'eau a pour rôle d'être accepteur de liaison hydrogène tandis que dans le second cas, le rôle de l'eau est celui de donneur de liaison hydrogène.

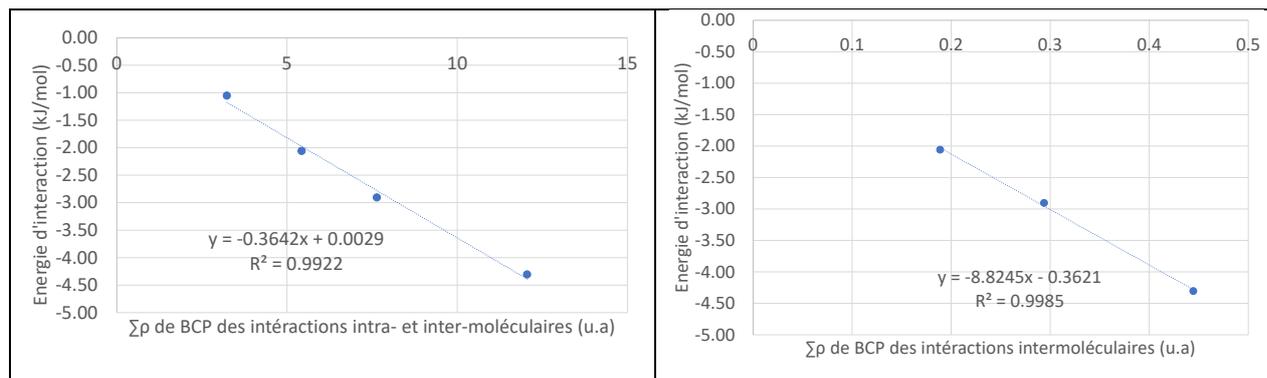


Figure 80: A gauche, énergie d'interaction (en eV) en fonction de la somme des ρ_{BCP} . A droite, énergie d'interaction (en eV) en fonction de la somme des ρ_{BCP} intermoléculaires dans les complexes Ac_xWH^+ les plus stables.

La Figure 80 montre l'évolution de l'énergie d'interaction (en eV) en fonction de la somme des ρ_{BCP} de toutes les liaisons, ou seulement des liaisons intermoléculaires. Ces évolutions suivent une régression linéaire avec un bon coefficient de détermination de 0,99 montrant ainsi une corrélation entre l'énergie d'interaction de nos complexes ainsi que la somme des ρ_{BCP} que ce soit pour les interactions intermoléculaires seules ou non. Ce résultat est tout à fait similaire à celui que nous avons obtenu pour les complexes sans molécule d'eau.

Le Tableau 30 montre la somme des densités électroniques aux ρ_{BCP} des interactions interatomiques présentes dans les différents complexes d'acide acétique microhydratés.

Complexe d'acide acétique protoné mono-hydraté	Somme des ρ_{BCP} interatomiques n'impliquant pas l'eau	Somme des ρ_{BCP} interatomiques impliquant l'eau
Dimère	0,13	0,06
Trimère	0,12	0,06
Pentamère	0,20	0,15

Tableau 30: Valeur des sommes des ρ_{BCP} pour les impliquant la molécule d'eau ou non.

On constate ici que les sommes des interactions impliquant la molécule d'eau sont plus faibles que les sommes des interactions impliquant les molécules d'acide acétique neutre ou la molécule d'acide acétique protonée et la ou les molécules d'acide acétique neutres. Cette différence peut expliquer le comportement de la molécule d'eau lors de l'expérience : cette dernière ayant des interactions faibles, va plus facilement se libérer plutôt qu'une molécule d'acide acétique neutre ou protonée.

Conclusion et perspectives

L'étude de la micro-hydratation à l'aide d'outils descriptifs de la chimie théorique tels que la théorie QTAIM ou en encore ELF nous a permis de comprendre les origines de la stabilisation de certains complexes.

Dans un premier temps, l'étude de petites molécules monohydratées réalisée et discutée dans le second chapitre nous a permis de valider l'utilisation de notre méthodologie applicable pour différents systèmes :

- Dans un premier temps, l'analyse du potentiel électrostatique moléculaire pour déterminer les différents sites électrophiles et nucléophiles de nos solutés,
- Construction d'un complexe micro-hydraté par maximisation des interactions entre sites nucléophiles et électrophiles du soluté ainsi que de l'eau,
- Recherche de structures alternatives par la méthode CREST,
- Optimisation par calculs DFT des différentes structures obtenues.

De plus, une comparaison théorie/expérience avec notamment le calcul de la position de la fréquence d'élongation symétrique O-H de la molécule d'eau montre que l'analyse du décalage de cette bande pourrait être un bon moyen d'évaluer la fiabilité des calculs ou des prédictions par rapport aux données expérimentales. Des calculs complémentaires sur l'élongation de la double liaison C=O montrent également que le décalage de cette bande est aussi un bon moyen de comparer les structures prédites théoriquement avec les observations expérimentales.

L'étude de la monohydratation de ces petites molécules organiques nous a permis de valider ainsi la méthodologie de l'utilisation du MESP (en complément de CREST si besoin) et par la suite, d'analyser le mécanisme de formation de la méthylacétamide. Nous avons pu constater que trois mécanismes étaient finalement envisageables :

- Un premier mécanisme en une étape : le mécanisme SR pour lequel l'évolution des différentes liaisons d'intérêt se fait au sein d'un même plan
- Un second mécanisme en une étape, énergétiquement plus favorable que le premier : le mécanisme STS pour lequel l'évolution des liaisons ne se fait plus dans un même plan.

- Le troisième mécanisme est un mécanisme en deux étapes et passe par la formation d'un diol géminale, connu pour être instable¹²⁸. A la suite d'un réarrangement interne, le diol peut libérer une molécule d'eau si le système ne présente aucune molécule d'eau externe, ou alors former un réseau de protons entre les deux groupes hydroxyles.

La comparaison énergétique entre ces trois mécanismes a montré que la réaction se déroulant en une étape et dans un même plan était énergétiquement légèrement moins favorable. Pour le mécanisme en deux étapes, la barrière énergétique associée à la seconde étape est plus faible quel que soit le nombre de molécules d'eau dans le système. Cependant, lorsque l'on compare la barrière énergétique du mécanisme STS avec les barrières énergétiques du mécanisme en deux étapes, le mécanisme STS est plus favorable d'environ 10 kJ/mol lorsque le système comporte 2,3 et 4 molécules d'eau. Une étude QTAIM et ELF a pu être réalisée pour suivre l'évolution des différentes liaisons au cours de la réaction. Couplée à l'analyse de la force de la réaction, cette étude a montré que le mécanisme SR devient synchrone plus on ajoute de molécules d'eau dans le système. Cette étude topologique a pu nous informer sur l'évolution de la densité électronique au cours de la réaction et notamment la confirmation d'un relais de protons lors de la seconde étape dans le mécanisme en deux étapes.

La comparaison théorie/expérience me semblait également importante lors de ma thèse afin d'analyser d'un point de vue théorique, l'évolution des interactions non covalentes lors d'une réaction réellement observée. L'étude théorique et expérimentale de la réactivité d'agrégats protonés d'acide acétique avec la méthylamine était un bon moyen de discuter de cela. Cette recherche était structurée en deux parties : une première concernant l'étude d'agrégats d'acide acétique simples en l'absence de molécule d'eau, la seconde en présence d'une molécule d'eau. L'exploitation des spectres de masse obtenus avec nos collègues expérimentateurs à l'aide de l'appareil CERISES sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL nous a permis d'identifier des voies générales de réaction des agrégats d'acide acétique protonés monohydratés ou non avec notamment l'évolution des sections efficaces par rapport à l'énergie au centre de masse et sa comparaison avec une décroissance de type Langevin. Pour expliquer ces résultats expérimentaux, nous avons été amenés à proposer des mécanismes réactionnels impliquant la formation de liaisons de type peptidiques. L'analyse MESP, couplée à l'utilisation de l'outil CREST nous a permis de déterminer les structures possibles d'agrégats

d'acide acétique protonés monohydratés ou non. J'ai pu ensuite réaliser les calculs théoriques pour expliquer les différents résultats expérimentaux, comme notamment des valeurs d'énergie de formation exothermiques et endothermiques correspondants aux évolutions des sections efficaces selon une décroissance de type Langevin ou non. L'analyse QTAIM a également été pertinente dans l'étude des interactions non covalentes présentes dans les différents agrégats d'acide acétique mono-hydratés ou non. Grâce à elle, nous avons pu comprendre la stabilité de certains agrégats comparés à d'autres mais également un comportement : celui de la perte préférentielle d'une molécule d'eau par rapport à une molécule d'acide acétique protoné ou neutre.

Une première perspective concerne l'étude discutée dans le second chapitre. En effet, nous avons pu étudier l'influence de la micro-hydratation sur des spectres infrarouges et UV- visibles avec notamment l'élongation de la double liaison C=O. Dans le challenge HyDRA, certains composés comprenaient un atome de soufre comme le 2,2,2-trifluoroacétophenone. Il pourrait donc être intéressant d'étudier différents solutés contenant un atome de soufre étant donné que ce dernier est également dans la même colonne du tableau périodique que l'oxygène. Une autre idée serait d'étendre l'étude des solutés contenant un atome d'oxygène en se basant par exemple sur les différentes molécules détectées dans le milieu interstellaire contenant un groupement carbonyle C=O.

Concernant le chapitre 3, nous avons des mécanismes réactionnels pour la formation de la méthylacétamide. Des molécules contenant une liaison de type peptidique C-N ont été détectées dans le milieu interstellaire comme l'acétamide, la propionamide, le N-méthylformamide ou encore le cyanofornamide. Toutes ces molécules peuvent faire l'objet, à l'aide de la méthodologie utilisée, d'une étude des mécanismes réactionnels associés à la formation de ces différentes espèces mais également l'étude de l'évolution de la densité électronique au cours de la réaction des différentes liaisons formées et rompues. Ces études peuvent être intéressantes d'un point de vue astrochimique pour comprendre le mécanisme de formation d'une liaison de type peptidique dans le milieu interstellaire.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement la réaction d'acide acétique avec la méthylamine. Lors de ces expériences, nous avons également analysé

la réaction d'agrégats hydratés ou non d'acide formique avec la méthylamine et des réactivités tout à fait similaires à ce qui a été observé avec l'acide acétique ont pu être mises en évidence. Ces résultats expérimentaux n'ont pas pu être complètement analysés au cours de ma thèse et il serait intéressant de réaliser une double analyse théorique et expérimentale de ces réactions afin de comparer les mécanismes réactionnels de l'acide formique avec ceux de l'acide acétique. Il serait judicieux également de s'intéresser à la formation d'autres molécules contenant une liaison amide comme l'acétamide ou encore le N-méthylformamide pour comparer les chemins réactionnels des formations de ces deux espèces avec celle de la méthylacétamide ainsi que l'évolution de la densité électronique au cours de ces réactions. L'ajout de molécules d'eau dans ces systèmes pourrait également jouer un rôle important dans cette réaction.

De plus, l'utilisation d'acide carboxylique a engendré la formation d'agrégats protonés pouvant contenir jusqu'à 9 molécules d'acide. L'ajout d'un groupement particulièrement encombrant comme un groupement méthyl pourrait empêcher la formation de gros agrégats, et favoriser les espèces micro-hydratées. L'utilisation d'ester pourrait donc être un choix idéal comme le formiate de méthyle ou l'acétate de méthyle étant donné la présence d'un groupement méthyle afin de montrer la formation d'une liaison C-N (Figure 81) et par extension, prouver la formation de la méthylacétamide lors de nos expériences.

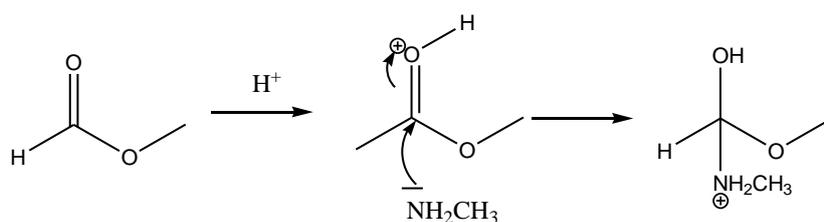


Figure 81: Réaction possible entre le formiate de méthyle et la méthylamine.

A noter que le formiate de méthyle ainsi que l'acétate de méthyle ont été détectés dans le milieu interstellaire¹²⁹⁻¹³¹.

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion d'écrire des programmes (en bash) afin de gagner du temps sur l'étude topologique des différentes réactions. En effet, étant donné l'importance du suivi de la densité électronique le long de la coordonnée intrinsèque de réaction, l'étude de la densité électronique au point critique de liaison d'intérêt était obligatoire. Il m'a fallu donc trouver un moyen de gagner du temps car l'obtention des différentes valeurs de densité

électronique et de Laplacien pouvait être long. Il serait donc intéressant de continuer dans cette voie et rendre automatique toutes les étapes afin d'obtenir les différentes valeurs topologiques par exemple.

Références

- (1) “bond” in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 3rd Ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2006. Online Version 3.0.1, 2019. <https://doi.org/10.1351/Goldbook.B00697>, 4th ed.; Gold, V., Ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (2) “hydrogen Bond” in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 3rd Ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2006. Online Version 3.0.1, 2019. <https://doi.org/10.1351/Goldbook.H02899>, 4th ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (3) Lewis, G. N. The Chemical Bond. *J. Chem. Phys.* **1933**, 1 (1), 17–28. <https://doi.org/10.1063/1.1749214>.
- (4) Daudel, R.; Bader, R. F. W.; Stephens, M. E.; Borrett, D. S. The Electron Pair in Chemistry.
- (5) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92 (9), 5397–5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>.
- (6) Silvi, B.; Savin, A. Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* **1994**, 371 (6499), 683–686. <https://doi.org/10.1038/371683a0>.
- (7) Kozuch, S.; Shaik, S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44 (2), 101–110. <https://doi.org/10.1021/ar1000956>.
- (8) Chen, H.; Hirao, H.; Derat, E.; Schlichting, I.; Shaik, S. Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Study on the Mechanisms of Compound I Formation in the Catalytic Cycle of Chloroperoxidase: An Overview on Heme Enzymes. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112 (31), 9490–9500. <https://doi.org/10.1021/jp803010f>.
- (9) Doi, K.; Togano, E.; Xantheas, S. S.; Nakanishi, R.; Nagata, T.; Ebata, T.; Inokuchi, Y. Microhydration Effects on the Intermediates of the S_N2 Reaction of Iodide Anion with Methyl Iodide. *Angew. Chem.* **2013**, 125 (16), 4476–4479. <https://doi.org/10.1002/ange.201207697>.
- (10) Dahmani, R.; Grubišić, S.; Yaghlane, S. B.; Boughdiri, S.; Hochlaf, M. Complexes of Zn(II)–Triazoles with CO₂ and H₂O: Structures, Energetics, and Applications. *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123 (26), 5555–5565. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b03228>.
- (11) Prakash, M.; Rudharachari Maiyelvaganan, K.; Lakshman, N. G.; Mogren Al-Mogren, M.; Hochlaf, M. Formation of Eigen or Zundel Features at Protonated Water Cluster–Aromatic Interfaces. *ChemPhysChem* **2023**, 24 (16), e202300267. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300267>.
- (12) Maiyelvaganan, K. R.; Kamalakannan, S.; Shanmugan, S.; Prakash, M.; Coudert, F.-X.; Hochlaf, M. Identification of a Grotthuss Proton Hopping Mechanism at Protonated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) – Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 605, 701–709. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.115>.
- (13) Dahmani, R.; Grubišić, S.; Djordjević, I.; Ben Yaghlane, S.; Boughdiri, S.; Chambaud, G.; Hochlaf, M. In Silico Design of a New Zn–Triazole Based Metal–Organic Framework for CO₂ and H₂O Adsorption. *J. Chem. Phys.* **2021**, 154 (2), 024303. <https://doi.org/10.1063/5.0037594>.
- (14) Grubišić, S.; Dahmani, R.; Djordjević, I.; Sentić, M.; Hochlaf, M. Selective Adsorption of Sulphur Dioxide and Hydrogen Sulphide by Metal–Organic Frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25 (2), 954–965. <https://doi.org/10.1039/D2CP04295A>.
- (15) Rodziewicz, P.; Doltsinis, N. L. Ab Initio Molecular Dynamics Free-Energy Study of Microhydration Effects on the Neutral–Zwitterion Equilibrium of Phenylalanine. *ChemPhysChem* **2007**, 8 (13), 1959–1968. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700252>.
- (16) Zins, E.-L. Microhydration of a Carbonyl Group: How Does the Molecular Electrostatic Potential (MESP) Impact the Formation of (H₂O)_n:(R₂C=O) Complexes? *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124 (9), 1720–1734. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09992>.
- (17) Kolesniková, L.; Belloche, A.; Koucký, J.; Alonso, E. R.; Garrod, R. T.; Luková, K.; Menten, K. M.; Müller, H. S. P.; Kania, P.; Urban, Š. Laboratory Rotational Spectroscopy of Acrylamide and a

- Search for Acrylamide and Propionamide toward Sgr B2(N) with ALMA. *Astron. Astrophys.* **2022**, 659, A111. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202142448>.
- (18) Schuessler, C.; Remijan, A.; Xue, C.; Carder, J.; Scolati, H.; McGuire, B. Searching for Propionamide ($C_2H_5CONH_2$) toward Sagittarius B2 at Centimeter Wavelengths. *Astrophys. J.* **2022**, 941 (1), 102. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac8668>.
- (19) Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Remijan, A. J.; Jewell, P. R.; Ilyushin, V. V.; Kleiner, I. Detection of Acetamide (CH_3CONH_2): The Largest Interstellar Molecule with a Peptide Bond. *Astrophys. J.* **2006**, 643 (1), L25–L28. <https://doi.org/10.1086/505110>.
- (20) Belloche, A.; Meshcheryakov, A. A.; Garrod, R. T.; Ilyushin, V. V.; Alekseev, E. A.; Motiyenko, R. A.; Margulès, L.; Müller, H. S. P.; Menten, K. M. Rotational Spectroscopy, Tentative Interstellar Detection, and Chemical Modeling of N-Methylformamide. *Astron. Astrophys.* **2017**, 601, A49. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629724>.
- (21) Rubin, R. H.; Swenson, G. W., Jr.; Benson, R. C.; Tigelaar, H. L.; Flygare, W. H. Microwave Detection of Interstellar Formamide. *Astrophys. J.* **1971**, 169, L39. <https://doi.org/10.1086/180810>.
- (22) Li, J.; Quan, D.; Wang, J.; Zhang, X.; Lu, X.; Gou, Q.; Gao, F.; Wu, Y.; Bergin, E.; Li, S.; Shen, Z.; Du, F.; Li, M.; Zheng, S.; Zheng, X. Tentative Detection of Cyanofornamide NCCONH₂ in Space. *Publ. Astron. Soc. Jpn.* **2024**, 76 (1), 54–64. <https://doi.org/10.1093/pasj/psad079>.
- (23) Li 李, J. 娟; Wang 王, J. 均智; Lu 吕, X. 行; Ilyushin, V.; Motiyenko, R. A.; Gou 勾, Q. 茜; Alekseev, E. A.; Quan 全, D. 冬晖; Margulès, L.; Gao 高, F. 峰; Lovas, F. J.; Wu 吴, Y. 亚军; Bergin, E.; Li 李, S. 尚活; Shen 沈, Z. 志强; Du 杜, F. 福君; Li 李, M. 梦; Zheng 郑, S. 思琪; Zheng 郑, X. 兴武. Propionamide ($C_2H_5CONH_2$): The Largest Peptide-like Molecule in Space. *Astrophys. J.* **2021**, 919 (1), 4. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac091c>.
- (24) Mehringer, D. M.; Snyder, L. E.; Miao, Y.; Lovas, F. J. Detection and Confirmation of Interstellar Acetic Acid. *Astrophys. J.* **1997**, 480 (1), L71–L74. <https://doi.org/10.1086/310612>.
- (25) Kaifu, N.; Morimoto, M.; Nagane, K.; Akabane, K.; Iguchi, T.; Takagi, K. Detection of Interstellar Methylamine. *Astrophys. J.* **1974**, 191, L135. <https://doi.org/10.1086/181569>.
- (26) Fourikis, N.; Takagi, K.; Morimoto, M. Detection of Interstellar Methylamine by Its $2_{02} \rightarrow 1_{10}$ $A_{a^{\{-}}$ State Transition. *Astrophys. J.* **1974**, 191, L139. <https://doi.org/10.1086/181570>.
- (27) Hopfield, J. J. New Ultra-Violet Spectrum of Helium. *Astrophys. J.* **1930**, 72, 133. <https://doi.org/10.1086/143271>.
- (28) Kirchhoff; Bunsen. IX. Chemical Analysis by Spectrum-Observations. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1860**, 20 (131), 88–109. <https://doi.org/10.1080/14786446008642913>.
- (29) Kirchhoff, G.; Bunsen, R. XLII. Chemical Analysis by Spectrum-Observations.—Second Memoir. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1861**, 22 (148), 329–349. <https://doi.org/10.1080/14786446108643164>.
- (30) Ångström, J. A. Spectrum of the Aurora Borealis. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1869**, 38 (254), 246–247. <https://doi.org/10.1080/14786446908640219>.
- (31) Balmer, J. J. Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs. *Ann. Phys.* **1885**, 261 (5), 80–87. <https://doi.org/10.1002/andp.18852610506>.
- (32) Ritz, W. On a New Law of Series Spectra. *Astrophys. J.* **1908**, 28, 237. <https://doi.org/10.1086/141591>.
- (33) Wigner, E.; Seitz, F. On the Constitution of Metallic Sodium. II. *Phys. Rev.* **1934**, 46 (6), 509–524. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.509>.
- (34) Binkley, J. S.; Pople, J. A. Møller–Plesset Theory for Atomic Ground State Energies. *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, 9 (2), 229–236. <https://doi.org/10.1002/qua.560090204>.
- (35) Bishop, R. F.; Kümmel, H. G. The Coupled Cluster Method. *Phys. Today* **1987**, 40 (3), 52–60. <https://doi.org/10.1063/1.881103>.
- (36) Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **1930**, 36 (1), 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.

- (37) Electronic Wave Functions - I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1950**, 200 (1063), 542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- (38) Pople, J. A.; Radom, L.; Hehre, W. J. Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. VII. Systematic Study of Energies, Conformations, and Bond Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (2), 289–300. <https://doi.org/10.1021/ja00731a001>.
- (39) Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (2), 1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
- (40) Hoffmann, G. Mise au point de nouveaux descripteurs théoriques pour la réactivité chimique.
- (41) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas.
- (42) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.
- (43) Perdew, J. P. Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. In *AIP Conference Proceedings*; AIP: Antwerp (Belgium), 2001; Vol. 577, pp 1–20. <https://doi.org/10.1063/1.1390175>.
- (44) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [*Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (7), 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- (45) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (2), 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- (46) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (45), 11623–11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- (47) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, 38 (6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- (48) Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **1951**, 81 (3), 385–390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>.
- (49) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, 58 (8), 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- (50) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (51) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (1), 289–320. <https://doi.org/10.1021/cr200107z>.
- (52) Grimme, S. Accurate Description of van Der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25 (12), 1463–1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>.
- (53) Grimme, S. Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- (54) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32 (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (55) Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S. Automated Exploration of the Low-Energy Chemical Space with Fast Quantum Chemical Methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22 (14), 7169–7192. <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>.
- (56) Grimme, S.; Bannwarth, C.; Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements ($Z = 1–86$). *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13 (5), 1989–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>.

- (57) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (3), 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>.
- (58) Shields, R. M.; Temelso, B.; Archer, K. A.; Morrell, T. E.; Shields, G. C. Accurate Predictions of Water Cluster Formation, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-10$. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (43), 11725–11737. <https://doi.org/10.1021/jp104865w>.
- (59) Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*.
- (60) Bader, R. F. W. The Density in Density Functional Theory. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *943* (1–3), 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.10.022>.
- (61) Bader, R. F. W. Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation? *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (28), 7431–7444. <https://doi.org/10.1021/jp102748b>.
- (62) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press Oxford, 1990. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198551683.001.0001>.
- (63) Alikhani, M. E.; Fuster, F.; Silvi, B. What Can Tell the Topological Analysis of ELF on Hydrogen Bonding? *Struct. Chem.* **2005**, *16* (3), 203–210. <https://doi.org/10.1007/s11224-005-4451-z>.
- (64) Fuster, F.; Silvi, B. Does the Topological Approach Characterize the Hydrogen Bond? *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta* **2000**, *104* (1), 13–21. <https://doi.org/10.1007/s002149900100>.
- (65) Silvi, B.; Ratajczak, H. Hydrogen Bonding and Delocalization in the ELF Analysis Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (39), 27442–27449. <https://doi.org/10.1039/C6CP05400E>.
- (66) Fuster, F.; Grabowski, S. J. Intramolecular Hydrogen Bonds: The QTAIM and ELF Characteristics. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (35), 10078–10086. <https://doi.org/10.1021/jp2056859>.
- (67) Murray, J. S.; Politzer, P. Statistical Analysis of the Molecular Surface Electrostatic Potential: An Approach to Describing Noncovalent Interactions in Condensed Phases.
- (68) Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C. Properties of Atoms in Molecules: Atomic Volumes. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (26), 7968–7979. <https://doi.org/10.1021/ja00260a006>.
- (69) Wick, C. R.; Clark, T. On Bond-Critical Points in QTAIM and Weak Interactions. *J. Mol. Model.* **2018**, *24* (6), 142. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3684-x>.
- (70) Tognetti, V.; Joubert, L. On the Physical Role of Exchange in the Formation of an Intramolecular Bond Path between Two Electronegative Atoms. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (2), 024102. <https://doi.org/10.1063/1.4770495>.
- (71) Pendás, A. M.; Francisco, E.; Blanco, M. A.; Gatti, C. Bond Paths as Privileged Exchange Channels. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (33), 9362–9371. <https://doi.org/10.1002/chem.200700408>.
- (72) Herbert, J. M. Neat, Simple, and Wrong: Debunking Electrostatic Fallacies Regarding Noncovalent Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125* (33), 7125–7137. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05962>.
- (73) Toro-Labbé, A. Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (22), 4398–4403. <https://doi.org/10.1021/jp984187g>.
- (74) Fischer, T. L.; Wagner, T.; Gottschalk, H. C.; Nejad, A.; Suhm, M. A. A Rather Universal Vibrational Resonance in 1:1 Hydrates of Carbonyl Compounds. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (1), 138–144. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c03197>.
- (75) Bernhard, D.; Fatima, M.; Poblitzki, A.; Steber, A. L.; Pérez, C.; Suhm, M. A.; Schnell, M.; Gerhards, M. Dispersion-Controlled Docking Preference: Multi-Spectroscopic Study on Complexes of Dibenzofuran with Alcohols and Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (29), 16032–16046. <https://doi.org/10.1039/C9CP02635E>.
- (76) Fischer, T. L.; Bödecker, M.; Schweer, S. M.; Dupont, J.; Lepère, V.; Zehnacker-Rentien, A.; Suhm, M. A.; Schröder, B.; Henkes, T.; Andrada, D. M.; Balabin, R. M.; Singh, H. K.; Bhattacharyya, H. P.; Sarma, M.; Käser, S.; Töpfer, K.; Vazquez-Salazar, L. I.; Boittier, E. D.; Meuwly, M.; Mandelli, G.; Lanzi, C.; Conte, R.; Ceotto, M.; Dietrich, F.; Cisternas, V.; Gnanasekaran, R.; Hippler, M.; Jarraya,

- M.; Hochlaf, M.; Viswanathan, N.; Nevolianis, T.; Rath, G.; Kopp, W. A.; Leonhard, K.; Mata, R. A. The First HyDRA Challenge for Computational Vibrational Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25 (33), 22089–22102. <https://doi.org/10.1039/D3CP01216F>.
- (77) Laury, M. L.; Carlson, M. J.; Wilson, A. K. Vibrational Frequency Scale Factors for Density Functional Theory and the Polarization Consistent Basis Sets. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 (30), 2380–2387. <https://doi.org/10.1002/jcc.23073>.
- (78) Blair, S. L.; Reed Harris, A. E.; Frandsen, B. N.; Kjaergaard, H. G.; Pangui, E.; Cazaunau, M.; Doussin, J.-F.; Vaida, V. Conformer-Specific Photolysis of Pyruvic Acid and the Effect of Water. *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124 (7), 1240–1252. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b10613>.
- (79) Kroll, J. A.; Hansen, A. S.; Møller, K. H.; Axson, J. L.; Kjaergaard, H. G.; Vaida, V. Ultraviolet Spectroscopy of the Gas Phase Hydration of Methylglyoxal. *ACS Earth Space Chem.* **2017**, 1 (6), 345–352. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00054>.
- (80) Bianchi, R.; Gervasio, G.; Marabello, D. Experimental Electron Density Analysis of Mn₂(CO)₁₀: Metal-Metal and Metal-Ligand Bond Characterization.
- (81) Puzzarini, C. Gas-Phase Chemistry in the Interstellar Medium: The Role of Laboratory Astrochemistry. *Front. Astron. Space Sci.* **2022**, 8, 811342. <https://doi.org/10.3389/fspas.2021.811342>.
- (82) Swings, P.; Rosenfeld, L. Considerations Regarding Interstellar Molecules. *Astrophys. J.* **1937**, 86, 483. <https://doi.org/10.1086/143880>.
- (83) Adams, W. S. Some Results with the COUDÉ Spectrograph of the Mount Wilson Observatory. *Astrophys. J.* **1941**, 93, 11. <https://doi.org/10.1086/144237>.
- (84) Douglas, A. E.; Herzberg, G. Note on CH⁺ in Interstellar Space and in the Laboratory. *Astrophys. J.* **1941**, 94, 381. <https://doi.org/10.1086/144342>.
- (85) Weinreb, S.; Barrett, A. H.; Meeks, M. L.; Henry, J. C. 97. Radio Observations of OH in the Interstellar Medium. In *A Source Book in Astronomy and Astrophysics, 1900–1975*; Lang, K. R., Gingerich, O., Eds.; Harvard University Press, 1979; pp 666–670. <https://doi.org/10.4159/harvard.9780674366688.c104>.
- (86) Wilson, R. W.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A. Carbon Monoxide in the Orion Nebula. *Astrophys. J.* **1970**, 161, L43. <https://doi.org/10.1086/180567>.
- (87) Carruthers, G. R. Rocket Observation of Interstellar Molecular Hydrogen. *Astrophys. J.* **1970**, 161, L81. <https://doi.org/10.1086/180575>.
- (88) Cami, J.; Bernard-Salas, J.; Peeters, E.; Malek, S. E. Detection of C₆₀ and C₇₀ in a Young Planetary Nebula. *Science* **2010**, 329 (5996), 1180–1182. <https://doi.org/10.1126/science.1192035>.
- (89) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*, 1st ed.; Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470185124>.
- (90) Scherbaum, F.; Grohmann, A.; Huber, B.; Krüger, C.; Schmidbaur, H. “Aurophilicity” as a Consequence of Relativistic Effects: The Hexakis(Triphenylphosphaneaurio)Methane Dication [(Ph₃PAu)₆C]²⁺. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 (11), 1544–1546. <https://doi.org/10.1002/anie.198815441>.
- (91) Schmidbaur, H.; Hofreiter, S.; Paul, M. Synthesis of the Gold Analogue of the Elusive Doubly Protonated Water Molecule. *Nature* **1995**, 377 (6549), 503–504. <https://doi.org/10.1038/377503a0>.
- (92) Roithová, J.; Schröder, D. Bimolecular Reactions of Molecular Dications: Reactivity Paradigms and Bond-Forming Processes. *Phys Chem Chem Phys* **2007**, 9 (19), 2341–2349. <https://doi.org/10.1039/B617681J>.
- (93) Largo, A.; Redondo, P.; Barrientos, C. Theoretical Study of Possible Ion-molecule Reactions Leading to Precursors of Glycine in the Interstellar Medium. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 98 (4), 355–360. <https://doi.org/10.1002/qua.20070>.
- (94) Gerlich, D. Experimental Investigations of Ion–Molecule Reactions Relevant to Interstellar Chemistry. *J Chem Soc Faraday Trans* **1993**, 89 (13), 2199–2208. <https://doi.org/10.1039/FT9938902199>.

- (95) Takagi, N.; Fukuzawa, K.; Osamura, Y.; Schaefer Iii, H. F. Ion-Molecule Reactions Producing HC and the N Atom. *Astrophys. J.* **1999**, 525 (2), 791–798. <https://doi.org/10.1086/307914>.
- (96) Puzzarini, C.; Salta, Z.; Tasinato, N.; Lupi, J.; Cavallotti, C.; Barone, V. A Twist on the Reaction of the CN Radical with Methylamine in the Interstellar Medium: New Hints from a State-of-the-Art Quantum-Chemical Study. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2020**, 496 (4), 4298–4310. <https://doi.org/10.1093/mnras/staa1652>.
- (97) Parker, D. S. N.; Kaiser, R. I.; Kostko, O.; Troy, T. P.; Ahmed, M.; Sun, B.-J.; Chen, S.-H.; Chang, A. H. H. On the Formation of Pyridine in the Interstellar Medium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (47), 32000–32008. <https://doi.org/10.1039/C5CP02960K>.
- (98) Bentarcurt, Y.; Ruetter, F.; Sánchez, M. Modeling Formation of Molecules in the Interstellar Medium by Radical Reactions with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110 (13), 2560–2572. <https://doi.org/10.1002/qua.22716>.
- (99) Riffet, V.; Frison, G.; Bouchoux, G. Quantum-Chemical Modeling of the First Steps of the Strecker Synthesis: From the Gas-Phase to Water Solvation. *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122 (6), 1643–1657. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b10534>.
- (100) Strecker, A. Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper; Justus Liebig's Ann. Chem. **1850**, 75 (1), 27–45. <https://doi.org/10.1002/jlac.18500750103>.
- (101) Foo, L.; Surányi, A.; Guljas, A.; Szőri, M.; Villar, J. J.; Viskolcz, B.; Csizmadia, I. G.; Rágyanszki, A.; Fiser, B. Formation of Acetamide in Interstellar Medium. *Mol. Astrophys.* **2018**, 13, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.molap.2018.06.002>.
- (102) Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. Gaussian-3 Theory Using Density Functional Geometries and Zero-Point Energies. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110 (16), 7650–7657. <https://doi.org/10.1063/1.478676>.
- (103) Yang, Z.; Pan, N. Computational Studies of Ion–Neutral Reactions of Astrochemical Relevance: Formation of Hydrogen Peroxide, Acetamide, and Amino Acetonitrile. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, 378, 364–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.10.015>.
- (104) Neelamraju, V. S. K.; Jaganade, T. A Reaction Force Perspective of a Model Amide Bond Formation Reaction. *Comput. Theor. Chem.* **2019**, 1151, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.02.003>.
- (105) Mehringer, D. M.; Snyder, L. E.; Miao, Y.; Lovas, F. J. Detection and Confirmation of Interstellar Acetic Acid. *Astrophys. J.* **1997**, 480 (1), L71–L74. <https://doi.org/10.1086/310612>.
- (106) Kaifu, N.; Morimoto, M.; Nagane, K.; Akabane, K.; Iguchi, T.; Takagi, K. Detection of Interstellar Methylamine. *Astrophys. J.* **1974**, 191, L135. <https://doi.org/10.1086/181569>.
- (107) Neelamraju, V. S. K.; Jaganade, T. A Reaction Force Perspective of a Model Amide Bond Formation Reaction. *Comput. Theor. Chem.* **2019**, 1151, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.02.003>.
- (108) Derbali, I. Impact de la micro-hydratation sur la réactivité et étude de la photoionisation dissociative de petites molécules organiques d'intérêt prébiotique.
- (109) Krishnakumar, P.; Maity, D. K. Microhydration of Neutral and Charged Acetic Acid. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121 (2), 493–504. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09257>.
- (110) Toro-Labbé, A. Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103 (22), 4398–4403. <https://doi.org/10.1021/jp984187g>.
- (111) Long, B.; Bao, J. L.; Truhlar, D. G. Atmospheric Chemistry of Criegee Intermediates: Unimolecular Reactions and Reactions with Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (43), 14409–14422. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08655>.
- (112) Johnson, D.; Marston, G. The Gas-Phase Ozonolysis of Unsaturated Volatile Organic Compounds in the Troposphere. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (4), 699. <https://doi.org/10.1039/b704260b>.
- (113) Ryzhkov, A. B.; Ariya, P. A. A Theoretical Study of the Reactions of Parent and Substituted Criegee Intermediates with Water and the Water Dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6 (21), 5042. <https://doi.org/10.1039/b408414d>.

- (114) Vaida, V.; Headrick, J. E. Physicochemical Properties of Hydrated Complexes in the Earth's Atmosphere. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104 (23), 5401–5412. <https://doi.org/10.1021/jp000115p>.
- (115) Wannemacher, A.; Lu, W.; Amarasinghe, C.; Cerasoli, F.; Donadio, D.; Ahmed, M. An Experimental and Computational View of the Photoionization of Diol–Water Clusters. *J. Chem. Phys.* **2024**, 160 (14), 144303. <https://doi.org/10.1063/5.0198162>.
- (116) Salbaing, T.; Comte, D.; Lavy, L.; Lissillour, H.; Ospina, L. P.; Bertier, P.; Feketeová, L.; Calvo, F.; Farizon, B.; Farizon, M.; Märk, T. Water Molecule Elimination from the Protonated Methanol Dimer Ion—An Example of a Size-Selective Intracluster Reaction. *J. Chem. Phys.* **2024**, 160 (9), 094301. <https://doi.org/10.1063/5.0190182>.
- (117) Pithawalla, Y. B.; Covington, C.; McComish, I.; Germanenko, I. N.; El-Shall, M. S. Comparative Study of the Binary Clusters of Acetic Acid–Water and Acetic Acid–Benzene Using Electron Impact and Multiphoton Ionization Techniques. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 218 (1), 49–62. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00646-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00646-2).
- (118) Colzi, L.; Rivilla, V. M.; Beltran, M. T.; Jimenez-Serra, I. M.; Mininni, C.; Fontani, F. The GUAPOS Project: A Comprehensive Study of Peptide-like Bond Molecules. **2022**, 44, 2790.
- (119) Dulieu, F.; Nguyen, T.; Congiu, E.; Baouche, S.; Taquet, V. Efficient Formation Route of the Prebiotic Molecule Formamide on Interstellar Dust Grains. *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.* **2019**, 484 (1), L119–L123. <https://doi.org/10.1093/mnrasl/slz013>.
- (120) Derbali, I.; Aroule, O.; Hoffmann, G.; Thissen, R.; Alcaraz, C.; Romanzin, C.; Zins, E.-L. On the Relevance of the Electron Density Analysis for the Study of Micro-Hydration and Its Impact on the Formation of a Peptide-like Bond. *Theor. Chem. Acc.* **2022**, 141 (7), 34. <https://doi.org/10.1007/s00214-022-02893-7>.
- (121) Cunha De Miranda, B.; Romanzin, C.; Chefdeville, S.; Vuitton, V.; Žabka, J.; Polášek, M.; Alcaraz, C. Reactions of State-Selected Atomic Oxygen Ions $O^+ (^4S, ^2D, ^2P)$ with Methane. *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119 (23), 6082–6098. <https://doi.org/10.1021/jp512846v>.
- (122) Alcaraz, C.; Nicolas, C.; Thissen, R.; Zabka, J.; Dutuit, O. $^{15}N^+ + CD_4$ and $O^+ + ^{13}CO_2$ State-Selected Ion–Molecule Reactions Relevant to the Chemistry of Planetary Ionospheres. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108 (45), 9998–10009. <https://doi.org/10.1021/jp0477755>.
- (123) Nahon, L.; De Oliveira, N.; Garcia, G. A.; Gil, J.-F.; Pilette, B.; Marcouillé, O.; Lagarde, B.; Polack, F. DESIRS: A State-of-the-Art VUV Beamline Featuring High Resolution and Variable Polarization for Spectroscopy and Dichroism at SOLEIL. *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, 19 (4), 508–520. <https://doi.org/10.1107/S0909049512010588>.
- (124) Mori, Y.; Kitagawa, T. Mass Spectrometric Studies on Hydrogen-Bonded Clusters Produced via Supersonic Expansions. V. Mass Spectra of Acetic Acid Trimer and Monomer—Dimer—Trimer Distribution. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1988**, 84 (3), 319–330. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(88\)80108-3](https://doi.org/10.1016/0168-1176(88)80108-3).
- (125) Ferreira Da Silva, F.; Jaksch, S.; Martins, G.; Dang, H. M.; Dampe, M.; Denifl, S.; Märk, T. D.; Limão-Vieira, P.; Liu, J.; Yang, S.; Ellis, A. M.; Scheier, P. Electron Attachment and Electron Ionization of Acetic Acid Clusters Embedded in Helium Nanodroplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (48), 11631. <https://doi.org/10.1039/b918210a>.
- (126) Lifshitz, C.; Feng, W. Y. Evaporation of Dimers from Proton-Bound Acetic Acid Clusters. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1995**, 146–147, 223–232. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04183-L](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04183-L).
- (127) Van Koppen, P. A. M.; Kemper, P. R.; Illies, A. J.; Bowers, M. T. An Improved High-Pressure, Temperature-Variable Ion Source with Coaxial Electron Beam/Ion Exit Slit. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1983**, 54 (3), 263–282. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(83\)80015-9](https://doi.org/10.1016/0168-1176(83)80015-9).
- (128) Mechanism and Synthesis; Taylor, P. G., The Open University, Royal Society of Chemistry, Eds.; Open University course S205, molecular world; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002.
- (129) Johansson, L. E.; Andersson, C.; Ellder, J.; Friberg, P.; Hjalmarsen, A.; Hoglund, B.; Irvine, W. M.; Olofsson, H.; Rydbeck, G. Spectral Scan of Orion A and IRC+10216 from 72 to 91 GHz. *Astron. Astrophys.* **1984**, 130, 227–256.

- (130) Fosse, D.; Cernicharo, J.; Gerin, M.; Cox, P. Molecular Carbon Chains and Rings in TMC-1. *Astrophys. J.* **2001**, 552 (1), 168–174. <https://doi.org/10.1086/320471>.
- (131) Tercero, B.; Kleiner, I.; Cernicharo, J.; Nguyen, H. V. L.; López, A.; Caro, G. M. M. DISCOVERY OF METHYL ACETATE AND GAUCHE ETHYL FORMATE IN ORION. *Astrophys. J.* **2013**, 770 (1), L13. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/770/1/L13>.

Annexes

a. Annexe liée au Chapitre II

- i. Coordonnées cartésiennes des complexes mono-hydratés optimisé (Méthode PBO/aug-cc-pVTZ avec la correction GD3). Energies en Hartree avec la correction ZPE.

1. TPH

a. TPH ; $E_{ZPE} = -682.037459$

C	-2.325010000	-1.428412000	0.000344000
C	-3.326789000	-0.468992000	0.000077000
C	-0.994088000	-1.044984000	0.000294000
H	-4.366352000	-0.773978000	0.000111000
H	-0.225162000	-1.804569000	0.000517000
C	-3.000287000	0.882159000	-0.000222000
C	-0.660284000	0.309941000	-0.000014000
H	-3.782985000	1.630441000	-0.000425000
C	-1.674763000	1.269889000	-0.000256000
H	-2.580304000	-2.480616000	0.000593000
H	-1.396767000	2.316163000	-0.000475000
C	0.731697000	0.806022000	-0.000041000
C	1.886226000	-0.235853000	-0.000065000
F	3.064562000	0.359070000	0.000529000
F	1.816285000	-1.023812000	1.082725000
F	1.817018000	-1.023062000	-1.083430000
O	1.031322000	1.970522000	0.000070000

b. TPH_1 ; $E_{ZPE} = -758.402739$

C	3.000014000	0.068401000	0.042161000
C	3.154868000	-1.311815000	0.002550000
C	2.040884000	-2.138258000	-0.035031000
C	0.770374000	-1.590248000	-0.033200000
C	0.607760000	-0.202508000	0.004438000
C	1.735404000	0.624389000	0.042737000
H	3.868866000	0.713754000	0.071969000
H	4.148079000	-1.744781000	0.001180000
H	2.161570000	-3.213746000	-0.065940000
H	-0.086220000	-2.248288000	-0.063166000
H	1.615029000	1.699671000	0.075257000
C	-0.715320000	0.441636000	0.004388000
O	-0.901755000	1.633856000	0.004580000

C	-1.982548000	-0.461583000	0.006183000
F	-2.017907000	-1.232510000	-1.089188000
F	-1.992419000	-1.266744000	1.077141000
F	-3.083335000	0.267001000	0.030779000
O	0.873884000	3.905316000	-0.088177000
H	0.555251000	4.705282000	0.331193000
H	0.134728000	3.284926000	-0.055674000

c. TPH_2 ; E_{ZPE} = -758.401043

C	-3.110892000	-0.830811000	0.064064000
C	-3.750435000	0.399972000	0.033523000
C	-3.008025000	1.574089000	-0.021206000
C	-1.628991000	1.515126000	-0.045126000
C	-0.977260000	0.279170000	-0.015026000
C	-1.728330000	-0.896604000	0.039791000
H	-3.691199000	-1.743838000	0.106991000
H	-4.832722000	0.445505000	0.052525000
H	-3.508833000	2.533768000	-0.044895000
H	-1.030616000	2.416351000	-0.087119000
H	-1.244468000	-1.862861000	0.064285000
C	0.494167000	0.296908000	-0.042376000
O	1.152606000	1.305936000	-0.083431000
C	1.255505000	-1.058379000	-0.018207000
F	0.966439000	-1.746261000	1.093393000
F	0.917545000	-1.812841000	-1.070873000
F	2.563857000	-0.866980000	-0.053891000
O	4.022855000	2.100433000	0.100967000
H	3.095911000	1.843889000	0.041363000
H	4.503241000	1.274150000	0.036277000

d. TPH_3 ; E_{ZPE} = -758.400056

C	-3.291920000	0.647912000	-0.035506000
C	-3.348658000	-0.740720000	0.017632000
C	-2.179736000	-1.485240000	0.063604000
C	-0.947317000	-0.851938000	0.057399000
C	-0.885910000	0.541394000	0.002553000
C	-2.067859000	1.286065000	-0.043522000
H	-4.205318000	1.228527000	-0.071554000
H	-4.309300000	-1.241927000	0.022449000
H	-2.220229000	-2.566508000	0.102921000
H	-0.054455000	-1.461421000	0.094789000
H	-1.999169000	2.365643000	-0.085939000
C	0.379744000	1.298946000	-0.013125000
O	0.451805000	2.499037000	-0.055071000
C	1.720092000	0.508899000	0.025868000
F	1.808744000	-0.242562000	1.131935000
F	1.824920000	-0.314174000	-1.034303000

F	2.756251000	1.326201000	0.003445000
O	1.435119000	-3.293395000	-0.125568000
H	1.974494000	-2.703357000	-0.656979000
H	1.938743000	-3.423194000	0.680307000

e. TPH_4 ; E_{ZPE} = -758.400040

C	3.291658000	-0.648169000	-0.039226000
C	3.348540000	0.740249000	0.019416000
C	2.179734000	1.484610000	0.070210000
C	0.947281000	0.851384000	0.063421000
C	0.885696000	-0.541697000	0.002853000
C	2.067568000	-1.286209000	-0.048061000
H	4.204973000	-1.228670000	-0.079018000
H	4.309216000	1.241389000	0.024720000
H	2.220295000	2.565712000	0.113622000
H	0.054604000	1.460781000	0.104909000
H	1.998747000	-2.365599000	-0.094927000
C	-0.379959000	-1.299177000	-0.014557000
O	-0.452071000	-2.499104000	-0.060903000
C	-1.720293000	-0.509289000	0.028380000
F	-1.808179000	0.238260000	1.136906000
F	-1.825862000	0.317604000	-1.029002000
F	-2.756485000	-1.326488000	0.003552000
O	-1.432372000	3.292735000	-0.136909000
H	-1.939598000	3.477391000	0.655837000
H	-1.979305000	2.685355000	-0.640360000

f. TPH_5 ; E_{ZPE} = -758.399292

C	-2.614925000	0.723209000	0.000208000
C	-2.342748000	2.086093000	0.000028000
C	-1.030009000	2.536952000	-0.000037000
C	0.017142000	1.630973000	0.000064000
C	-0.249528000	0.260329000	0.000229000
C	-1.573448000	-0.184174000	0.000286000
H	-3.633388000	0.356537000	0.000236000
H	-3.157513000	2.800534000	-0.000060000
H	-0.819929000	3.599280000	-0.000186000
H	1.033777000	1.998248000	0.000029000
H	-1.777885000	-1.246421000	0.000344000
C	0.804842000	-0.772668000	0.000357000
O	0.592221000	-1.956929000	0.000826000
C	2.290433000	-0.311246000	-0.000148000
F	2.559990000	0.432093000	-1.083474000
F	2.560614000	0.432491000	1.082750000
F	3.111285000	-1.346263000	-0.000193000
O	-4.220417000	-2.216813000	-0.000437000
H	-4.258328000	-2.800170000	0.759907000

H -4.258719000 -2.799775000 -0.761063000

g. TPH_6 ; E_{ZPE} = -758.399210

C 2.854737000 -1.088136000 -0.388474000
C 3.218125000 -0.171602000 0.591104000
C 2.242961000 0.525563000 1.290852000
C 0.902119000 0.316960000 1.009662000
C 0.532544000 -0.599544000 0.023265000
C 1.519320000 -1.304013000 -0.668888000
H 3.616454000 -1.628936000 -0.935730000
H 4.265134000 0.001181000 0.808484000
H 2.526398000 1.237526000 2.055597000
H 0.154486000 0.869701000 1.561238000
H 1.213563000 -2.008598000 -1.431686000
C -0.871577000 -0.866597000 -0.354702000
O -1.212309000 -1.738701000 -1.107359000
C -1.977674000 0.052729000 0.236033000
F -2.043228000 -0.072188000 1.568279000
F -1.715495000 1.343790000 -0.038454000
F -3.160920000 -0.238697000 -0.265641000
O 1.019344000 2.562933000 -1.582133000
H 1.434474000 1.931714000 -0.989892000
H 0.086676000 2.515242000 -1.362829000

h. TPH_7 ; E_{ZPE} = -758.399196

C 1.964439000 1.937802000 -0.000030000
C 2.697061000 0.756120000 -0.000248000
C 2.044583000 -0.468336000 -0.000346000
C 0.660681000 -0.519110000 -0.000251000
C -0.080414000 0.664218000 -0.000044000
C 0.584010000 1.893154000 0.000067000
H 2.473853000 2.893639000 0.000059000
H 3.779834000 0.774125000 -0.000310000
H 2.629257000 -1.379088000 -0.000478000
H 0.166524000 -1.480581000 -0.000332000
H -0.007022000 2.800257000 0.000234000
C -1.555755000 0.700300000 0.000071000
O -2.207943000 1.711373000 0.000215000
C -2.327092000 -0.650535000 0.000028000
F -2.017450000 -1.378299000 -1.083202000
F -2.017190000 -1.378521000 1.083034000
F -3.633229000 -0.453528000 0.000202000
O 5.270943000 -1.368019000 0.000305000
H 5.769857000 -1.671833000 -0.760352000
H 5.769434000 -1.671887000 0.761218000

2. MLA

a. MLA ; $E_{ZPE} = -382.523571$

C	0.281670000	-0.301116000	-0.046535000
C	-1.116742000	0.161352000	-0.398720000
O	1.205818000	0.618890000	-0.301076000
O	0.516244000	-1.391588000	0.412612000
O	-2.017779000	-0.889565000	-0.188685000
C	-1.515011000	1.387566000	0.408269000
C	2.548501000	0.245263000	0.012120000
H	-1.101193000	0.425602000	-1.465013000
H	-1.500748000	-1.630698000	0.153682000
H	-0.853444000	2.227482000	0.195767000
H	-2.536620000	1.664157000	0.148503000
H	-1.481618000	1.164173000	1.476050000
H	2.643245000	0.023015000	1.075024000
H	2.842035000	-0.633914000	-0.561525000
H	3.163574000	1.099905000	-0.256101000

b. MLA_1; $E_{ZPE} = -458.892138$

O	1.517296000	0.688556000	-1.098642000
C	0.396546000	1.083380000	-0.370356000
C	-0.591522000	-0.057673000	-0.180269000
O	-0.296583000	-1.222469000	-0.036221000
O	-1.846200000	0.379147000	-0.139332000
C	-2.842203000	-0.610318000	0.124070000
C	0.748321000	1.646212000	1.004062000
H	2.004955000	0.012520000	-0.595678000
H	-0.109233000	1.852108000	-0.958846000
H	-3.790589000	-0.080094000	0.132059000
H	-2.835489000	-1.372312000	-0.655084000
H	-2.660222000	-1.086494000	1.087699000
H	1.425561000	2.490497000	0.875971000
H	1.252117000	0.885492000	1.604169000
H	-0.143073000	1.984531000	1.535375000
O	2.406663000	-1.493242000	0.428623000
H	1.460241000	-1.673630000	0.290021000
H	2.879471000	-2.198156000	-0.016152000

c. MLA_2 ; $E_{ZPE} = -458.890993$

O	1.608367000	1.089089000	0.161924000
C	0.309139000	1.087473000	-0.335003000
C	-0.450258000	-0.180791000	0.035552000
O	0.039571000	-1.177591000	0.513485000
O	-1.740841000	-0.092235000	-0.274642000
C	-2.520572000	-1.263029000	-0.030006000

C	-0.390458000	2.335382000	0.172474000
H	2.077173000	0.277011000	-0.097775000
H	0.297884000	1.103187000	-1.438260000
H	-2.132961000	-2.105497000	-0.603086000
H	-2.503469000	-1.517350000	1.029671000
H	-3.530231000	-1.016771000	-0.347411000
H	0.184524000	3.207307000	-0.137649000
H	-0.430535000	2.322257000	1.262808000
H	-1.401648000	2.411672000	-0.222637000
O	2.667457000	-1.470583000	-0.278467000
H	1.815175000	-1.640318000	0.155491000
H	3.340548000	-1.705151000	0.362348000

d. MLA_3 ; E_{ZPE} = -458.890080

O	-1.594198000	1.108447000	-0.178818000
C	-0.303441000	1.087363000	0.337031000
C	0.447973000	-0.188625000	-0.024646000
O	-0.052536000	-1.194751000	-0.471076000
O	1.744554000	-0.098234000	0.260046000
C	2.517556000	-1.273913000	0.018417000
C	0.415678000	2.331867000	-0.150810000
H	-2.083373000	0.303225000	0.061579000
H	-0.307117000	1.097070000	1.441299000
H	2.472371000	-1.549433000	-1.035052000
H	3.535179000	-1.021909000	0.304313000
H	2.145825000	-2.105143000	0.617992000
H	0.474253000	2.324150000	-1.240264000
H	1.420455000	2.398539000	0.261840000
H	-0.158376000	3.206318000	0.153772000
O	-2.751147000	-1.418300000	0.099761000
H	-1.852436000	-1.619358000	-0.209212000
H	-2.886761000	-1.950904000	0.884478000

e. MLA_4 ; E_{ZPE} = -458.889461

O	1.301022000	-0.886368000	-0.295093000
C	0.401181000	0.185259000	-0.454534000
C	-0.978086000	-0.291757000	-0.054157000
O	-1.171996000	-1.368697000	0.454820000
O	-1.924384000	0.599887000	-0.312621000
C	-3.249660000	0.221161000	0.066854000
C	0.824139000	1.394297000	0.365636000
H	0.811007000	-1.591550000	0.151594000
H	0.361705000	0.459080000	-1.515019000
H	-3.887011000	1.053944000	-0.216911000
H	-3.548687000	-0.687323000	-0.455690000
H	-3.300888000	0.047113000	1.141542000
H	0.811773000	1.152759000	1.430062000

H	0.154867000	2.234801000	0.181740000
H	1.840989000	1.675407000	0.092565000
O	3.932947000	0.077472000	0.154894000
H	3.095255000	-0.387340000	0.012612000
H	4.574836000	-0.389010000	-0.381299000

f. MLA_5 ; E_{ZPE} = -458.889456

O	2.014895000	-1.498489000	-0.317379000
C	1.718273000	-0.130548000	-0.321712000
C	0.222575000	0.067012000	-0.199144000
O	-0.541504000	-0.860665000	-0.041689000
O	-0.137684000	1.332723000	-0.284480000
C	-1.540845000	1.608205000	-0.174123000
C	2.461478000	0.589195000	0.793690000
H	1.177008000	-1.966270000	-0.210985000
H	2.011579000	0.306639000	-1.285903000
H	-1.919839000	1.279058000	0.792443000
H	-1.634569000	2.685331000	-0.276699000
H	-2.093138000	1.096971000	-0.961493000
H	2.286774000	1.664171000	0.750111000
H	3.528511000	0.396631000	0.685337000
H	2.141840000	0.211060000	1.766259000
O	-3.396342000	-0.927181000	0.328225000
H	-3.739467000	-1.811743000	0.458348000
H	-2.442503000	-1.036143000	0.212894000

g. MLA_6 ; E_{ZPE} = -458.889381

O	1.439987000	-0.001190000	0.949397000
C	0.534900000	0.477427000	-0.020136000
C	-0.799568000	-0.201154000	0.199283000
O	-0.997559000	-0.967721000	1.110360000
O	-1.703179000	0.136671000	-0.709481000
C	-2.985520000	-0.477897000	-0.563097000
C	0.421702000	1.989847000	0.049794000
H	0.942317000	-0.626370000	1.496886000
H	0.888523000	0.184867000	-1.016662000
H	-3.427165000	-0.210068000	0.396644000
H	-3.589704000	-0.098049000	-1.382206000
H	-2.894628000	-1.562282000	-0.623359000
H	1.411342000	2.425525000	-0.085358000
H	0.037304000	2.298625000	1.023371000
H	-0.238933000	2.363314000	-0.732394000
O	3.349972000	-0.921218000	-0.889675000
H	2.855079000	-0.668993000	-0.095449000
H	4.273006000	-0.808238000	-0.661347000

h. MLA_Pi ; E_{ZPE} = -458.886555

C	-0.058274000	-0.220842000	0.309930000
C	1.251278000	0.158576000	-0.346879000
O	-0.764075000	-1.076024000	-0.410744000
O	-0.394359000	0.208818000	1.389769000
O	1.901718000	1.116629000	0.444753000
C	2.136767000	-1.056872000	-0.573055000
C	-2.056958000	-1.398004000	0.102212000
H	0.988391000	0.604122000	-1.313826000
H	1.372173000	1.203447000	1.248537000
H	1.653855000	-1.772634000	-1.238573000
H	3.076175000	-0.732303000	-1.020385000
H	2.360780000	-1.545600000	0.376928000
H	-1.979625000	-1.802648000	1.111201000
H	-2.678699000	-0.502859000	0.113121000
H	-2.468034000	-2.139719000	-0.577364000
O	-1.602300000	1.867978000	-0.735446000
H	-1.426908000	2.213286000	0.142897000
H	-1.662860000	2.638554000	-1.302441000

3. DMI

a. DMI ; $E_{ZPE} = -380.853417$

N	-1.093982000	-0.114925000	0.194653000
C	-0.756083000	-1.485156000	-0.101689000
C	0.000005000	0.701082000	0.000151000
C	0.756107000	-1.485153000	0.101603000
N	1.093969000	-0.114892000	-0.194631000
H	-1.016584000	-1.739706000	-1.139531000
H	1.270431000	-2.182233000	-0.562344000
H	-1.270418000	-2.182300000	0.562180000
H	1.016644000	-1.739783000	1.139416000
O	-0.000028000	1.914480000	0.000063000
C	2.422277000	0.384295000	0.014248000
H	3.120169000	-0.084678000	-0.682399000
H	2.412267000	1.459183000	-0.159149000
H	2.771436000	0.195943000	1.038221000
C	-2.422270000	0.384275000	-0.014327000
H	-3.120246000	-0.084864000	0.682122000
H	-2.412312000	1.459126000	0.159301000
H	-2.771287000	0.196133000	-1.038389000

b. DMI_1 ; $E_{ZPE} = -457.222158$

O	-0.884937000	-1.096161000	-0.305800000
N	-0.065048000	1.032301000	0.106539000
N	1.369061000	-0.637308000	-0.176416000
C	1.236609000	1.653226000	0.031311000

C	2.167212000	0.472407000	0.287239000
C	0.035692000	-0.310174000	-0.141443000
C	-1.252699000	1.783356000	-0.197911000
C	1.800714000	-1.992826000	0.013921000
H	1.345845000	2.446570000	0.772346000
H	1.405348000	2.084772000	-0.965420000
H	3.108552000	0.549577000	-0.259130000
H	2.394884000	0.369297000	1.357749000
H	-2.126312000	1.140530000	-0.110071000
H	-1.215548000	2.196166000	-1.214154000
H	-1.356533000	2.609103000	0.508210000
H	1.000145000	-2.655553000	-0.309562000
H	2.027491000	-2.201550000	1.067364000
H	2.693760000	-2.192899000	-0.581107000
O	-3.562252000	-0.717966000	0.348734000
H	-2.645622000	-0.945051000	0.113512000
H	-4.107759000	-1.288833000	-0.192773000

c. DMI_2 ; E_{ZPE} = -457.222157

O	0.885380000	-1.095766000	-0.303439000
N	0.064284000	1.032470000	0.107166000
N	-1.368981000	-0.637778000	-0.176329000
C	-1.237495000	1.652951000	0.030392000
C	-2.168012000	0.471916000	0.285762000
C	-0.035746000	-0.310134000	-0.140326000
C	1.252005000	1.783708000	-0.196516000
C	-1.800389000	-1.993373000	0.013912000
H	-1.405298000	2.084152000	-0.966640000
H	-1.347761000	2.446489000	0.771068000
H	-2.397020000	0.369259000	1.356031000
H	-3.108715000	0.548566000	-0.261788000
H	2.125575000	1.140822000	-0.108532000
H	1.355548000	2.609267000	0.509874000
H	1.215251000	2.196799000	-1.212662000
H	-2.691310000	-2.194807000	-0.583860000
H	-2.030537000	-2.201096000	1.066816000
H	-0.998245000	-2.655843000	-0.306198000
O	3.564255000	-0.717367000	0.346525000
H	4.108876000	-1.287126000	-0.197053000
H	2.647256000	-0.944669000	0.113057000

d. DMI_3 ; E_{ZPE} = -457.222139

O	-0.886518000	-1.113305000	-0.036969000
N	-0.039973000	1.034720000	0.175555000
N	1.363873000	-0.645036000	-0.185167000
C	1.239576000	1.652037000	-0.084543000
C	2.201883000	0.487799000	0.126072000

C	0.040624000	-0.318520000	-0.017384000
C	-1.260822000	1.767759000	-0.024372000
C	1.824545000	-1.989583000	0.011764000
H	1.427806000	2.485207000	0.594307000
H	1.289015000	2.027682000	-1.116270000
H	3.074347000	0.536739000	-0.527398000
H	2.550775000	0.442300000	1.167667000
H	-2.113077000	1.135963000	0.217127000
H	-1.360584000	2.108843000	-1.062388000
H	-1.274640000	2.640688000	0.630736000
H	0.996943000	-2.667505000	-0.189077000
H	2.173087000	-2.152336000	1.039850000
H	2.644491000	-2.213213000	-0.673328000
O	-3.638235000	-0.685907000	-0.032198000
H	-2.695052000	-0.924638000	-0.044422000
H	-4.057224000	-1.350774000	0.514601000

e. DMI_4 ; E_{ZPE} = -457.219166

O	-0.500704000	-1.659299000	-1.099510000
N	-1.313012000	0.017308000	0.267258000
N	0.875897000	-0.400969000	0.279906000
C	-0.725720000	1.068843000	1.065126000
C	0.630234000	0.467029000	1.416398000
C	-0.346518000	-0.785356000	-0.274063000
C	-2.587816000	0.178835000	-0.371372000
C	1.943490000	-1.367524000	0.343331000
H	-1.328937000	1.287035000	1.947845000
H	-0.607620000	1.988009000	0.477533000
H	1.410806000	1.221506000	1.517612000
H	0.577904000	-0.118435000	2.344412000
H	-2.768667000	-0.694343000	-0.996075000
H	-2.609795000	1.076593000	-1.000988000
H	-3.380826000	0.256263000	0.375090000
H	1.878920000	-2.007202000	-0.535174000
H	1.868719000	-1.993150000	1.241673000
H	2.908016000	-0.857947000	0.349398000
O	1.572765000	1.942120000	-1.321585000
H	1.657842000	1.844932000	-2.270987000
H	1.394925000	1.048840000	-0.988241000

f. DMI_5 ; E_{ZPE} = -457.219167

O	-0.500722000	1.659686000	-1.099173000
N	-1.312676000	-0.017453000	0.267095000
N	0.876175000	0.400919000	0.279616000
C	-0.725303000	-1.069005000	1.064884000
C	0.630524000	-0.466990000	1.416215000
C	-0.346367000	0.785454000	-0.274067000

C	-2.587953000	-0.178343000	-0.370690000
C	1.943818000	1.367407000	0.342943000
H	-0.607037000	-1.988098000	0.477205000
H	-1.328554000	-1.287329000	1.947546000
H	0.577932000	0.118592000	2.344151000
H	1.411228000	-1.221282000	1.517603000
H	-2.610623000	-1.075720000	-1.000815000
H	-2.769051000	0.695235000	-0.994764000
H	-3.380414000	-0.256009000	0.376333000
H	1.878625000	2.007638000	-0.535115000
H	2.908344000	0.857824000	0.348023000
H	1.869650000	1.992470000	1.241727000
O	1.571310000	-1.942664000	-1.321498000
H	1.658344000	-1.845752000	-2.270749000
H	1.394046000	-1.049147000	-0.988460000

4. CON

a. CON_BC1 ; $E_{ZPE} = -387.986742$

C	1.317327000	-0.509173000	0.118521000
C	0.458618000	-1.702982000	-0.228332000
C	-0.991732000	1.647445000	-0.119794000
C	-0.931014000	-1.393658000	-0.772118000
C	-1.409914000	0.549290000	0.869633000
C	-1.880475000	-0.758703000	0.236544000
H	0.411781000	-2.343398000	0.655127000
H	-0.847785000	-0.752712000	-1.654364000
H	-1.420187000	1.443732000	-1.107850000
H	-2.225380000	0.918594000	1.496703000
H	1.023331000	-2.253885000	-0.991736000
H	-1.426292000	2.599186000	0.196420000
H	-1.375806000	-2.325603000	-1.131039000
H	-0.585928000	0.351947000	1.561989000
H	-2.838890000	-0.583137000	-0.263757000
H	-2.082563000	-1.478968000	1.036531000
C	1.311083000	0.680983000	-0.818111000
H	0.928043000	0.409832000	-1.804617000
H	2.353201000	0.987418000	-0.929793000
C	0.514104000	1.858433000	-0.246773000
H	0.927668000	2.097174000	0.737976000
H	0.698794000	2.729325000	-0.881737000
O	2.016504000	-0.503664000	1.105339000

b. CON_TBC1 ; $E_{ZPE} = -387.98396$

C	0.920067000	-1.620900000	0.472029000
C	-0.499014000	-1.694100000	-0.080888000
C	0.657690000	1.537824000	-0.638582000
C	-1.379906000	-0.465570000	-0.032205000

C	-0.507383000	1.834566000	0.299868000
C	-1.097747000	0.604051000	0.994411000
H	-1.057122000	-2.452604000	0.483779000
O	-2.299512000	-0.343241000	-0.807883000
H	0.290466000	0.982922000	-1.509091000
H	-1.302941000	2.317886000	-0.271837000
H	-0.499011000	-2.040327000	-1.117570000
H	1.009295000	2.494694000	-1.032816000
H	-0.187096000	2.546043000	1.066888000
H	-2.044209000	0.872623000	1.467215000
H	-0.421260000	0.240873000	1.768592000
C	1.904639000	-0.722532000	-0.274208000
H	1.808882000	-0.902197000	-1.351729000
H	2.912244000	-1.054676000	-0.006416000
C	1.839737000	0.784081000	-0.017332000
H	1.873917000	0.970121000	1.063002000
H	2.764591000	1.210249000	-0.414965000
H	0.904054000	-1.343801000	1.531000000
H	1.315779000	-2.640391000	0.448455000

c. CON_CR ; E_{ZPE} = -387.983159

C	0.749306000	-1.159482000	0.027742000
C	-0.497736000	-1.361693000	-0.809515000
C	0.293859000	1.838665000	-0.267320000
C	-1.761656000	-0.929109000	-0.071081000
C	-0.897970000	1.421947000	0.620336000
C	-1.991796000	0.576821000	-0.038341000
H	-0.547285000	-2.435754000	-1.012774000
H	-1.707123000	-1.320625000	0.948914000
H	0.046064000	1.679790000	-1.322952000
H	-1.372527000	2.335052000	0.987031000
H	-0.415993000	-0.848745000	-1.770405000
H	0.433918000	2.917336000	-0.163838000
H	-2.626288000	-1.403370000	-0.543005000
H	-0.531470000	0.906030000	1.514181000
H	-2.930924000	0.751086000	0.495146000
H	-2.157352000	0.942341000	-1.058947000
C	1.822869000	-0.241431000	-0.495322000
H	1.805436000	-0.220116000	-1.588187000
H	2.788423000	-0.628073000	-0.164993000
C	1.636528000	1.180477000	0.046281000
H	1.784308000	1.160824000	1.130285000
H	2.441582000	1.795292000	-0.365174000
O	0.858601000	-1.698529000	1.104754000

d. CON_BC2 ; E_{ZPE} = -387.982756

C	-1.452038000	0.191641000	0.053126000
---	--------------	-------------	-------------

C	-0.923472000	-0.868909000	0.996416000
C	1.607772000	0.951919000	0.468785000
C	-0.051440000	-1.880564000	0.242672000
C	2.029185000	-0.371291000	-0.181173000
C	0.936174000	-1.272310000	-0.745955000
H	-1.786939000	-1.384538000	1.423276000
H	0.481118000	-2.498469000	0.972125000
H	1.267794000	0.784936000	1.493994000
H	2.629167000	-0.938566000	0.538854000
H	-0.372167000	-0.412054000	1.817485000
H	2.510174000	1.561293000	0.566038000
H	-0.714275000	-2.547854000	-0.312802000
H	2.705515000	-0.132276000	-1.008745000
H	1.426491000	-2.094217000	-1.275943000
H	0.375521000	-0.731657000	-1.515890000
C	-0.900325000	1.590692000	0.181366000
H	-0.956554000	1.885260000	1.235560000
H	-1.550586000	2.250129000	-0.394973000
C	0.551240000	1.759982000	-0.292678000
H	0.606991000	1.536667000	-1.362513000
H	0.781057000	2.823933000	-0.199998000
O	-2.273236000	-0.088693000	-0.788978000

e. CON_TBC2 ; $E_{ZPE} = -387.981004$

C	-1.503067000	-0.229764000	0.048318000
C	-1.404221000	1.164236000	-0.521147000
C	1.796767000	-0.872683000	-0.325300000
C	0.049537000	1.626196000	-0.645479000
C	2.045792000	0.417395000	0.457110000
C	0.854881000	1.356880000	0.635089000
H	-1.968303000	1.823413000	0.140522000
H	0.519595000	1.126976000	-1.496178000
H	1.737102000	-0.653999000	-1.396857000
H	2.858952000	0.954958000	-0.042349000
H	-1.888689000	1.173564000	-1.504023000
H	2.692080000	-1.490893000	-0.212734000
H	0.052123000	2.689527000	-0.891952000
H	2.424000000	0.159282000	1.451463000
H	1.219853000	2.295733000	1.058094000
H	0.188844000	0.942133000	1.397756000
C	-0.742501000	-1.344579000	-0.635097000
H	-0.547172000	-1.103934000	-1.683858000
H	-1.404565000	-2.211936000	-0.603037000
C	0.579899000	-1.713599000	0.063612000
H	0.425849000	-1.703185000	1.147118000
H	0.793534000	-2.751996000	-0.199865000
O	-2.145716000	-0.459266000	1.046657000

f. CON_BC1_1 ; E_{ZPE} = -464.355013

C	-0.472965000	-1.019840000	0.151971000
C	0.838274000	-1.759754000	0.197110000
C	0.778424000	1.888928000	0.167718000
C	2.072688000	-0.916274000	0.492904000
C	1.366614000	1.077421000	-0.996048000
C	2.444898000	0.067160000	-0.609702000
H	0.941551000	-2.312368000	-0.739123000
H	1.935405000	-0.380098000	1.435892000
H	1.460572000	1.860248000	1.025219000
H	1.806772000	1.758632000	-1.728615000
H	0.717674000	-2.504063000	0.995316000
H	0.718889000	2.940844000	-0.122682000
H	2.916077000	-1.590959000	0.660904000
H	0.556878000	0.572213000	-1.531826000
H	3.339602000	0.611587000	-0.289618000
H	2.734381000	-0.494249000	-1.504502000
C	-0.745190000	0.047499000	1.182150000
H	-0.085902000	-0.067698000	2.045142000
H	-1.776935000	-0.090762000	1.512370000
C	-0.619440000	1.463863000	0.604075000
H	-1.310082000	1.545962000	-0.239597000
H	-0.985361000	2.159154000	1.363744000
O	-1.310453000	-1.301797000	-0.683702000
O	-3.645261000	0.225678000	-0.386541000
H	-2.907476000	-0.373672000	-0.591807000
H	-4.396155000	-0.119841000	-0.869932000

g. CON_BC1_2 ; E_{ZPE} = -464.354841

C	0.414145000	-1.058357000	0.581403000
C	-1.011215000	-1.552001000	0.614533000
C	-0.328063000	2.007058000	0.104379000
C	-1.766913000	-1.181432000	-0.667941000
C	-0.745394000	1.152566000	-1.091062000
C	-2.012920000	0.307601000	-0.892867000
H	-1.542190000	-1.172691000	1.489942000
H	-1.204784000	-1.584543000	-1.515844000
H	0.630680000	2.479401000	-0.130589000
H	0.086642000	0.509164000	-1.391643000
H	-0.961720000	-2.640557000	0.687427000
H	-1.052634000	2.818811000	0.229811000
H	-2.726785000	-1.704750000	-0.651834000
H	-0.891852000	1.829753000	-1.936164000
H	-2.646033000	0.397307000	-1.779346000
H	-2.608646000	0.711776000	-0.066396000
C	0.791423000	0.124182000	1.432413000

H	1.786016000	0.461172000	1.135322000
H	0.874223000	-0.275959000	2.451908000
C	-0.206025000	1.277609000	1.436386000
H	-1.188806000	0.919506000	1.756355000
H	0.106889000	1.993474000	2.200710000
O	1.231444000	-1.631976000	-0.112739000
O	3.045968000	0.295821000	-1.038081000
H	2.566473000	-0.501700000	-0.759758000
H	3.743007000	-0.014277000	-1.616819000

h. CON_TBC1_1 ; E_{ZPE} = -464.351774

C	0.629074000	1.545363000	-1.169510000
C	-0.696637000	0.799677000	-1.287175000
C	1.115228000	-0.640215000	1.348276000
C	-0.745725000	-0.645721000	-0.870396000
C	1.020697000	-1.827903000	0.394742000
C	0.489699000	-1.492935000	-1.004743000
H	-1.001490000	0.787592000	-2.343015000
O	-1.765422000	-1.130241000	-0.419200000
H	0.108408000	-0.295245000	1.607814000
H	0.361154000	-2.577163000	0.838138000
H	-1.486807000	1.325625000	-0.747279000
H	1.542268000	-1.014273000	2.282383000
H	2.005139000	-2.292307000	0.285862000
H	0.215317000	-2.415409000	-1.520454000
H	1.251956000	-0.985000000	-1.595183000
C	1.180286000	1.723002000	0.244088000
H	0.361747000	2.004969000	0.915808000
H	1.860479000	2.579567000	0.220838000
C	1.948107000	0.551175000	0.860338000
H	2.716825000	0.207949000	0.156741000
H	2.496326000	0.952980000	1.716466000
H	1.390881000	1.082992000	-1.805495000
H	0.461319000	2.538450000	-1.595252000
O	-2.712723000	0.801157000	1.394993000
H	-2.605663000	0.060522000	0.777559000
H	-3.497070000	0.596777000	1.905002000

i. CON_TBC1_2 ; E_{ZPE} = -464.352362

C	2.018822000	-1.184839000	0.413924000
C	0.705385000	-1.780439000	-0.079836000
C	0.540782000	1.642710000	-0.612667000
C	-0.565373000	-0.978260000	0.042636000
C	-0.595888000	1.480728000	0.389957000
C	-0.665038000	0.109195000	1.075128000
H	0.498137000	-2.696693000	0.489418000
O	-1.500081000	-1.224744000	-0.695149000

H	0.360853000	0.995547000	-1.478969000
H	-1.548777000	1.655777000	-0.112951000
H	0.782761000	-2.095420000	-1.123550000
H	0.485094000	2.662976000	-1.000423000
H	-0.506090000	2.242599000	1.169589000
H	-1.629522000	0.015326000	1.577820000
H	0.126403000	0.010602000	1.818148000
C	2.561837000	0.015106000	-0.358978000
H	2.488301000	-0.187026000	-1.434282000
H	3.632197000	0.081579000	-0.142139000
C	1.952172000	1.387585000	-0.070666000
H	1.973856000	1.574217000	1.009874000
H	2.627041000	2.128408000	-0.507445000
H	1.949006000	-0.934228000	1.477095000
H	2.761977000	-1.985109000	0.355296000
O	-3.760755000	0.309687000	-0.061776000
H	-4.569747000	-0.011836000	-0.460557000
H	-3.060995000	-0.286977000	-0.378513000

j. CON_CR_1 ; E_{ZPE} = -464.351431

O	1.059610000	-1.465410000	-0.333214000
C	0.431994000	-0.919819000	0.554050000
C	1.002402000	0.240376000	1.315731000
H	2.078905000	0.093942000	1.417380000
H	0.550033000	0.291492000	2.309209000
C	0.755226000	1.559740000	0.569446000
H	1.340301000	1.546304000	-0.353934000
H	1.176245000	2.357099000	1.187049000
C	-0.703767000	1.883330000	0.256627000
H	-0.758686000	2.958512000	0.070506000
H	-1.319126000	1.713467000	1.147661000
C	-1.322652000	1.154289000	-0.954871000
H	-0.529182000	0.705956000	-1.562274000
H	-1.783749000	1.909001000	-1.595940000
C	-2.392678000	0.100386000	-0.656276000
H	-3.052529000	0.020001000	-1.525143000
H	-3.024847000	0.458301000	0.165094000
C	-1.894617000	-1.303627000	-0.336098000
H	-1.362727000	-1.716765000	-1.197864000
H	-2.758330000	-1.950406000	-0.161402000
C	-0.968237000	-1.386216000	0.875393000
H	-0.869270000	-2.431457000	1.184537000
H	-1.381748000	-0.830575000	1.719277000
H	2.645386000	-0.640719000	-0.813670000
O	3.390626000	-0.030026000	-0.943728000
H	4.001414000	-0.491429000	-1.518964000

k. CON_CR_2 ; E_{ZPE} = -464.351434

C	-0.431883000	-0.920345000	0.554170000
C	0.968548000	-1.386651000	0.874925000
C	0.703542000	1.883442000	0.257094000
C	1.894552000	-1.303257000	-0.336836000
C	1.322360000	1.154858000	-0.954689000
C	2.392437000	0.100903000	-0.656556000
H	0.869892000	-2.432112000	1.183379000
H	1.362451000	-1.716076000	-1.198629000
H	1.319140000	1.713550000	1.147958000
H	1.783409000	1.909813000	-1.595508000
H	1.382268000	-0.831429000	1.718980000
H	0.758134000	2.958683000	0.071196000
H	2.758389000	-1.950029000	-0.162704000
H	0.528854000	0.706736000	-1.562210000
H	3.052188000	0.020838000	-1.525534000
H	3.024707000	0.458579000	0.164843000
C	-1.002042000	0.239822000	1.316106000
H	-0.549350000	0.290750000	2.309451000
H	-2.078495000	0.093286000	1.418163000
C	-0.755294000	1.559423000	0.570125000
H	-1.340587000	1.546156000	-0.353117000
H	-1.176360000	2.356501000	1.188061000
O	-1.059806000	-1.466195000	-0.332711000
O	-3.390293000	-0.029200000	-0.944469000
H	-2.645571000	-0.640395000	-0.813915000
H	-4.001592000	-0.490855000	-1.519011000

l. CON_BC2_1 ; E_{ZPE} = -464.351082

C	-0.548824000	1.020832000	0.170519000
C	-0.639813000	-0.130563000	1.140909000
C	2.424155000	-0.082475000	0.328687000
C	-0.539567000	-1.480361000	0.411859000
C	1.971491000	-1.416560000	-0.273999000
C	0.510767000	-1.551548000	-0.689347000
H	-1.614531000	-0.071018000	1.631343000
H	-0.352608000	-2.258821000	1.157449000
H	2.135304000	-0.019276000	1.380878000
H	2.221616000	-2.218880000	0.428594000
H	0.129615000	-0.037577000	1.906036000
H	3.517261000	-0.087013000	0.334862000
H	-1.515528000	-1.694404000	-0.027141000
H	2.579730000	-1.600926000	-1.165984000
H	0.398009000	-2.515794000	-1.193295000
H	0.274540000	-0.804109000	-1.454918000
C	0.699031000	1.862096000	0.169290000
H	0.913177000	2.150464000	1.204442000

H	0.484348000	2.765278000	-0.403287000
C	1.944535000	1.171901000	-0.409186000
H	1.768766000	0.942625000	-1.464511000
H	2.738712000	1.921675000	-0.396485000
O	-1.453935000	1.255861000	-0.606494000
O	-3.686853000	-0.383941000	-0.152107000
H	-2.990815000	0.243152000	-0.412524000
H	-4.491936000	-0.050674000	-0.549055000

m. CON_BC2_2 ; E_{ZPE} = -464.350786

C	-0.660482000	0.824055000	-0.757596000
C	0.688340000	1.477187000	-0.933636000
C	1.378805000	-1.577632000	-0.462696000
C	1.404523000	1.590604000	0.420001000
C	1.961734000	-0.926632000	0.796938000
C	1.311324000	0.354470000	1.307709000
H	0.520875000	2.477881000	-1.339371000
H	2.453021000	1.845509000	0.239090000
H	1.749830000	-1.075815000	-1.360548000
H	3.031293000	-0.750939000	0.636790000
H	1.290149000	0.923276000	-1.652414000
H	1.788956000	-2.589549000	-0.516802000
H	0.964123000	2.429115000	0.963873000
H	1.898018000	-1.660112000	1.607345000
H	1.775192000	0.600806000	2.267323000
H	0.259115000	0.162017000	1.542381000
C	-0.862223000	-0.558344000	-1.312837000
H	-0.487899000	-0.568458000	-2.342459000
H	-1.932727000	-0.764810000	-1.326409000
C	-0.149530000	-1.667743000	-0.520216000
H	-0.575851000	-1.707235000	0.485659000
H	-0.435255000	-2.606524000	-0.999411000
O	-1.536521000	1.400146000	-0.142229000
O	-3.007591000	-0.611016000	1.154801000
H	-2.669215000	0.195739000	0.733575000
H	-3.711676000	-0.319738000	1.734800000

n. CON_TBC2_1 ; E_{ZPE} = -464.349146

C	-0.633464000	-1.061604000	0.280121000
C	0.576284000	-1.946985000	0.407477000
C	1.133864000	1.810786000	0.435447000
C	1.874563000	-1.156579000	0.224517000
C	1.979886000	1.248058000	-0.707433000
C	1.827857000	-0.241536000	-1.009071000
H	0.486650000	-2.732689000	-0.344099000
H	2.071425000	-0.566281000	1.122296000
H	1.564854000	1.517706000	1.398926000

H	3.029359000	1.465440000	-0.481831000
H	0.556142000	-2.417410000	1.396972000
H	1.236320000	2.899171000	0.400543000
H	2.699345000	-1.867786000	0.153623000
H	1.749099000	1.802081000	-1.622760000
H	2.603879000	-0.528334000	-1.722511000
H	0.883991000	-0.399201000	-1.539909000
C	-0.741102000	0.157865000	1.157826000
H	-0.137003000	0.038445000	2.060851000
H	-1.790705000	0.228368000	1.449832000
C	-0.356443000	1.471676000	0.447156000
H	-0.773333000	1.469403000	-0.563750000
H	-0.882977000	2.268177000	0.975949000
O	-1.497783000	-1.306988000	-0.539408000
O	-3.508788000	0.660479000	-0.523983000
H	-4.314895000	0.393888000	-0.966741000
H	-2.898253000	-0.088981000	-0.626510000

o. CON_TBC2_2 ; E_{ZPE} = -464.348693

C	-0.656640000	1.014642000	0.415092000
C	-0.927128000	-0.105344000	1.381135000
C	2.439056000	-0.033348000	-0.362386000
C	0.119684000	-1.217498000	1.255805000
C	1.795257000	-1.378176000	-0.702391000
C	0.369941000	-1.617889000	-0.206177000
H	-1.926216000	-0.493517000	1.180961000
H	1.053655000	-0.899122000	1.725170000
H	2.732480000	-0.015449000	0.692712000
H	2.450300000	-2.161951000	-0.307199000
H	-0.915664000	0.309590000	2.395402000
H	3.380018000	0.017641000	-0.917747000
H	-0.227821000	-2.071197000	1.839699000
H	1.799663000	-1.505810000	-1.789561000
H	0.130291000	-2.672942000	-0.353794000
H	-0.332181000	-1.083873000	-0.852816000
C	0.684079000	1.702196000	0.453666000
H	1.163854000	1.573564000	1.427100000
H	0.477224000	2.764749000	0.311080000
C	1.639246000	1.234953000	-0.661633000
H	1.075774000	1.132979000	-1.594034000
H	2.348631000	2.049285000	-0.825093000
O	-1.474513000	1.354561000	-0.417692000
O	-3.401590000	-0.642767000	-0.854941000
H	-4.135922000	-0.385941000	-1.413261000
H	-2.846231000	0.150420000	-0.776219000

ii. Etats singulets excitées

Complex	Electron promotion	Etat	Lambda	f	Shift ($\Delta\lambda_{\text{monohydraté}} - \Delta\lambda_{\text{isolés}}$)
TPH	42 → 45	S1	319.23	f=0.0001	
	44 → 45	S2	270.59	f=0.0237	
	43 → 45	S3	245.03	f=0.2788	
	43 → 46	S4	197.06	f=0.0802	
	42 → 46	S5	194.26	f=0.0000	
TPH_1	47 → 50 (HOMO-2 → LUMO)	S1	310.02	0.0003	-9.21
	49 → 50 (HOMO → LUMO)	S2	281.15	0.0253	10.56
	48 → 50 (HOMO-1 → LUMO)	S3	250.69	0.2835	5.66
	46 → 50 (HOMO-3 → LUMO)	S4	245.41	0.0135	48.35
	45 → 50 (HOMO-4 → LUMO)	S5	198.24	0.0008	3.98
TPH_2	46 → 50 (HOMO-3 → LUMO)	S1	310.93	f=0.0001	-8.3
	48 → 50 (HOMO-1 → LUMO)	S2	278.09	f=0.0236	7.5
	49 → 50 (HOMO → LUMO)	S3	274.37	f=0.0107	29.34
	47 → 50 (HOMO-2 → LUMO)	S4	249.5	f=0.3062	52.44
	47 → 51 (HOMO-2 → LUMO+1)	S5	197.7	f=0.0652	3.44
MLA	27 → 29	S1	201.96	f=0.0012	
	28 → 29	S2	190.4	f=0.0328	
MLA_1	33 → 34 (HOMO → LUMO)	S1	211.94	f=0.0049	9.98
MLA_2	33 → 34 (HOMO → LUMO)	S1	211.7	f=0.0033	-9.74
	32 → 34 (HOMO-1 → LUMO)	S2	190.25	f=0.0079	0.15
DMI	31 → 32	S1	224.88	f=0.0002	
	31 → 33	S2	210.56	f=0.0765	
	31 → 34	S3	202.68	f=0.0453	
	31 → 34	S4	199.92	f=0.0235	
	31 → 35	S5	198.84	f=0.0002	
DMI_1	36 → 37 (HOMO → LUMO)	S1	220.97	f=0.0003	-3.91
	36 → 38 (HOMO → LUMO+1)	S2	205.68	f=0.0962	-4.88
	36 → 40 (HOMO → LUMO+3)	S3	198.47	f=0.0489	-4.21
	36 → 39 (HOMO → LUMO+2)	S4	195.84	f=0.0021	-4.08
	35 → 37 (HOMO-1 → LUMO+1)	S5	193.52	f=0.0055	-5.32
DMI_2	36 → 37 (HOMO → LUMO)	S1	220.99	f=0.0003	-3.89
	36 → 38 (HOMO → LUMO+1)	S2	205.69	f=0.0962	-4.87
	36 → 40 (HOMO → LUMO+3)	S3	198.48	f=0.0489	-4.2
	36 → 39 (HOMO → LUMO+2)	S4	195.85	f=0.0021	-4.07
	35 → 37 (HOMO-1 → LUMO+1)	S5	193.52	f=0.0055	-5.32

CON_BC1	35 → 36	S1	289.07	f=0.0000	
	35 → 37	S2	204.4	f=0.0057	
	35 → 38	S3	192.3	f=0.0053	
	35 → 39	S4	191.52	f=0.0017	
CON_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	279.2	f=0.0000	-9.87
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	S2	195.22	f=0.0068	-9.18
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	192.21	f=0.0077	-0.09
CON_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	280.93	f=0.0001	-8.14
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S2	192.46	f=0.0069	-11.94
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	S3	192.41	f=0.0022	0.11
CON_TBC1	35 → 36	S1	291.54	f=0.0001	
	35 → 37	S2	205.05	f=0.0059	
	35 → 39	S3	193.33	f=0.0028	
	35 → 38	S4	192.26	f=0.0039	
	35 → 40	S5	188.63	f=0.0172	
CON_TBC1_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	284.89	f=0.0001	-6.65
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S2	193.84	f=0.0069	-11.21
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	S3	191.39	f=0.0034	-1.94
CON_TBC1_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	281.32	f=0.0000	-10.22
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	196.4	f=0.0048	-8.65
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	192.67	f=0.0074	-0.66
CON_CR	35 → 36	S1	293.46	f=0.0001	
	35 → 37	S2	202.57	f=0.0048	
	35 → 38	S3	191.25	f=0.0020	
	35 → 39	S4	190.87	f=0.0009	
CON_CR_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	283.54	f=0.0002	-9.92
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	197.58	f=0.0053	-4.99
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	191.11	f=0.0061	-0.14
CON_CR_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	283.54	f=0.0002	-9.92
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	197.58	f=0.0053	-4.99
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	191.11	f=0.0061	-0.14
CON_BC2	35 → 36	S1	294.19	f=0.0000	
	35 → 37	S2	202.89	f=0.0046	
	35 → 38	S3	193.16	f=0.0006	
	35 → 39	S4	191.42	f=0.0074	
CON_BC2_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	284.16	f=0.0000	-10.03
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	198.04	f=0.0038	-4.85

	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	190.69	f=0.0061	-2.47
CON_BC2_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	286.06	f=0.0002	-8.13
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	194.09	f=0.0039	-8.8
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	192.11	f=0.0078	-1.05
CON_TBC2	35 → 36	S1	292.02	f=0.0000	
	35 → 37	S2	202.74	f=0.0069	
	35 → 38	S3	193.65	f=0.0004	
CON_TBC2_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	282.02	f=0.0001	-10
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	196.2	f=0.0066	-6.54
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	190.83	f=0.0092	-2.82
CON_TBC2_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	S1	282.99	f=0.0002	-9.03
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO+1)	S2	195.94	f=0.0035	-6.8
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	S3	190.94	f=0.0079	-2.71

iii. Etats triplet excitées

Complex	Electron promotion	Etat	Lambda	Shift
TPH	43 → 45	T1	394.66	
	42 → 45	T2	379.17	
	44 → 45	T3	326.79	
	44 → 46	T4	282.52	
	43 → 46	T5	237.42	
TPH_1	47 → 50 (HOMO-2 → LUMO)	T1	363.37	-31.29
	49 → 50 (HOMO → LUMO)	T2	342.64	-36.53
	49 → 51 (HOMO → LUMO+1)	T3	283.97	-42.82
	46 → 50 (HOMO-3 → LUMO)	T4	247.27	-35.25
TPH_2	47 → 50 (HOMO-2 → LUMO)	T1	400.8	6.14
	46 → 50 (HOMO-3 → LUMO)	T2	365.3	-13.87
	48 → 50 (HOMO-1 → LUMO)	T3	337.68	10.89
	48 → 51 (HOMO-1 → LUMO+1)	T4	283.67	1.15
	49 → 50 (HOMO → LUMO)	T5	274.9	37.48
MLA	27 → 29	T1	223.65	
	26 → 29	T2	206.61	
	28 → 29	T3	196.28	
MLA_1	32 → 34 (HOMO-1 → LUMO+1)	T1	234.44	10.79
	30 → 34 (HOMO-3 → LUMO+1)	T2	207.33	0.72
	32 → 34 (HOMO-1 → LUMO+1)	T3	195.23	-1.05
MLA_2	33 → 34 (HOMO → LUMO+1)	T1	234.28	10.63
	30 → 34 (HOMO-3 → LUMO+1)	T2	206.83	0.22
	33 → 34 (HOMO → LUMO+1)	T3	198.16	1.88
DMI	31 → 32	T1	229.29	
	31 → 33	T2	217.52	
	30 → 41	T3	213.2	
	30 → 32	T4	208.78	
	30 → 32	T5	201.14	
DMI_1	36 → 37 (HOMO → LUMO)	T1	225.27	-4.02
	36 → 38 (HOMO → LUMO+1)	T2	219.11	1.59
	35 → 45 (HOMO-1 → LUMO+9)	T3	209.98	-3.22
	36 → 38 (HOMO → LUMO+2)	T4	204.58	-4.2
	36 → 39 (HOMO → LUMO+3)	T5	198.16	-2.98
DMI_2	36 → 37 (HOMO → LUMO)	T1	225.28	-4.01
	36 → 38 (HOMO → LUMO+1)	T2	219.1	1.58
	35 → 45 (HOMO-1 → LUMO+9)	T3	209.95	-3.25
	36 → 38 (HOMO → LUMO+2)	T4	204.59	-4.19

	36 → 39 (HOMO → LUMO+3)	T5	198.17	-2.97
CON_BC1	35 → 36	T1	337.9	
	34 → 36	T2	231.02	
	35 → 37	T3	206.33	
	35 → 38	T4	193.95	
	35 → 39	T5	192.27	
CON_BC1_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	322.37	-15.53
	38 → 41 (HOMO-2 → LUMO)	T2	229.23	-1.79
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	196.5	-9.83
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	194.13	0.18
CON_BC1_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	324.77	-13.13
	38 → 41 (HOMO-2 → LUMO)	T2	229.95	-1.07
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T3	194.49	-11.84
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T4	193.46	-0.49
CON_TBC1	35 → 36	T1	340.62	
	30 → 36	T2	230.27	
	35 → 37	T3	207.03	
	35 → 39	T4	195	
	35 → 38	T5	192.93	
CON_TBC1_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	329.73	-10.89
	33 → 41 (HOMO-7 → LUMO+1)	T2	227.88	-2.39
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T3	195.92	-11.11
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T4	191.71	-3.29
CON_TBC1_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	324.6	-16.02
	33 → 41 (HOMO-7 → LUMO+1)	T2	227.82	-2.45
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	197.51	-9.52
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	194.64	-0.36
CON_CR	35 → 36	T1	342.73	
	34 → 36	T2	233.61	
	35 → 37	T3	204.7	
	35 → 38	T4	192.74	
	35 → 39	T5	191.72	
CON_CR_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	327.22	-15.51
	38 → 41 (HOMO-2 → LUMO+1)	T2	232.06	-1.55
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	198.57	-6.13
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	193.43	0.69
CON_CR_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	327.22	-15.51
	38 → 41 (HOMO-2 → LUMO+1)	T2	232.06	-1.55

	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	198.57	-6.13
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	193.43	0.69
CON_BC2	35 → 36	T1	345.96	
	31 → 37	T2	229.4	
	35 → 37	T3	204.93	
	35 → 38	T4	194.08	
	35 → 39	T5	192.97	
CON_BC2_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	329.94	-16.02
	38 → 41 (HOMO-2 → LUMO+1)	T2	227.1	-2.3
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	199.72	-5.21
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	192.78	-1.3
CON_BC2_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	332.45	-13.51
	35 → 41 (HOMO-5 → LUMO+1)	T2	227.91	-1.49
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T3	194.32	-10.61
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T4	194.24	0.16
CON_TBC2	35 → 36	T1	343.48	
	32 → 36	T2	228.18	
	35 → 37	T3	204.73	
	35 → 38	T4	194.46	
	35 → 39	T5	191.2	
CON_TBC2_1	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	327.43	-16.05
	31 → 41 (HOMO-9 → LUMO+1)	T2	226.01	-2.17
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	197.38	-7.35
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	192.81	-1.65
CON_TBC2_2	40 → 41 (HOMO → LUMO)	T1	328.69	-14.79
	29 → 41 (HOMO-11 → LUMO+1)	T2	226.42	-1.76
	39 → 41 (HOMO-1 → LUMO)	T3	195.92	-8.81
	40 → 42 (HOMO → LUMO+1)	T4	192.94	-1.52

b. Annexe liée au Chapitre III

i. Coordonnées cartésiennes des complexes Acide acétique-eau AcW_x avec $x = 1$ à 4

a. AcW_1 ; $E_{ZPE} = -305,369607$

6	2.151835000	-0.012825000	0.006464000
6	0.660572000	0.087184000	0.004442000
8	0.047127000	1.133245000	0.000925000
8	0.067822000	-1.100454000	0.004200000
1	2.478277000	-0.597814000	0.866637000
1	2.587141000	0.982218000	0.038111000
1	2.479268000	-0.537798000	-0.891581000
1	-0.907735000	-0.964633000	-0.004376000
8	-2.427369000	-0.048395000	-0.080418000
1	-3.129152000	0.041475000	0.566512000
1	-1.882882000	0.755223000	-0.038391000

b. AcW_2 ; $E_{ZPE} = -381,779738$

6	-2.675560000	-0.238338000	-0.009656000
6	-1.185976000	-0.095987000	-0.000348000
8	-0.426234000	-1.045477000	-0.014261000
8	-0.793761000	1.159466000	0.026914000
1	-3.087445000	0.218796000	0.890672000
1	-2.946784000	-1.289576000	-0.054782000
1	-3.087043000	0.296175000	-0.866206000
1	0.201145000	1.235648000	0.039623000
8	2.313819000	-1.229999000	-0.078421000
1	2.669794000	-1.835732000	0.573367000
1	1.343093000	-1.340089000	-0.070858000
8	1.848103000	1.402182000	0.076087000
1	2.237513000	0.501171000	0.047528000
1	2.303528000	1.930192000	-0.581863000

c. AcW_3 ; $E_{ZPE} = -458,183180$

6	-2.854368000	0.006328000	-0.290804000
6	-1.381172000	0.037427000	-0.037552000
8	-0.556520000	0.136842000	-0.940390000
8	-1.064363000	-0.061079000	1.223131000
1	-3.232358000	-0.986047000	-0.040067000
1	-3.058478000	0.224482000	-1.335580000
1	-3.357284000	0.721786000	0.359325000
1	-0.055125000	-0.075317000	1.357322000
8	1.579148000	-1.784092000	-0.735508000

1	2.252512000	-1.823378000	-1.416942000
1	0.881982000	-1.201249000	-1.071571000
8	1.753152000	1.721272000	-0.562689000
1	0.924517000	1.318083000	-0.868242000
1	1.726726000	2.646822000	-0.809060000
8	1.504340000	-0.125150000	1.496148000
1	1.769442000	-0.856086000	0.909932000
1	1.835246000	0.666035000	1.039481000

d. AcW_4 ; $E_{ZPE} = -534,591458$

8	-1.026444000	0.905814000	-0.011680000
6	-1.819607000	-0.022618000	-0.137241000
6	-3.248993000	0.190852000	-0.524750000
8	-1.512132000	-1.270692000	0.055075000
1	-3.445592000	1.250210000	-0.665859000
1	-3.897944000	-0.214049000	0.252321000
1	-3.458586000	-0.358924000	-1.442922000
1	-0.534046000	-1.395144000	0.335900000
8	1.196496000	0.919723000	1.996126000
1	0.302142000	1.127549000	1.698284000
1	1.752874000	1.369781000	1.350186000
8	0.901931000	-1.606034000	0.808774000
1	1.548236000	-1.563865000	0.078493000
1	1.135690000	-0.862584000	1.394977000
8	1.488230000	1.588547000	-0.870472000
1	1.444426000	2.359157000	-1.439822000
1	0.564662000	1.346577000	-0.658586000
8	2.589385000	-0.925335000	-1.269361000
1	3.544070000	-0.984717000	-1.325418000
1	2.355934000	0.020413000	-1.273310000

ii. Coordonnées cartésiennes des points stationnaires de l'approche SR avec n , le nombre de molécule d'eau

1. Pour $n = 0$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -324,736822$

6	-2.531649000	0.187944000	0.338235000
7	-1.854147000	-0.482327000	-0.761944000
1	-1.807880000	0.384449000	1.130233000
1	-3.362315000	-0.380010000	0.775582000
1	-2.921825000	1.149721000	-0.001913000
1	-2.500798000	-0.734811000	-1.497025000
1	-1.404987000	-1.329009000	-0.438559000
6	1.223893000	0.010154000	0.213293000

6	0.848470000	1.407559000	-0.145629000
8	0.761241000	-0.633358000	1.119258000
8	2.143374000	-0.507582000	-0.621102000
1	1.668815000	1.926459000	-0.637099000
1	0.000906000	1.332107000	-0.831162000
1	0.529467000	1.938680000	0.748310000
1	2.296438000	-1.417716000	-0.335398000

b. TS ; $E_{ZPE} = -324,675252$; Fréquence imaginaire : $-1024,17 \text{ cm}^{-1}$

8	0.181711000	-0.655112000	1.325568000
6	0.430585000	-0.295210000	0.199809000
6	1.561420000	-0.808077000	-0.644621000
7	-0.788000000	0.138965000	-0.671046000
6	-2.091607000	-0.154931000	-0.084913000
1	1.358151000	-1.849742000	-0.907666000
1	2.470978000	-0.768414000	-0.049961000
1	1.704255000	-0.210611000	-1.543707000
1	-0.701304000	-0.180860000	-1.629600000
1	-2.266812000	-1.230184000	-0.052829000
1	-2.870485000	0.334728000	-0.668458000
1	-2.101283000	0.221637000	0.935058000
8	0.823216000	1.551808000	0.088286000
1	0.846708000	1.895407000	0.984847000
1	-0.366008000	1.191021000	-0.502836000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -324,752689$

8	-0.036164000	-1.038954000	-0.000336000
6	0.911954000	-0.265994000	-0.000105000
7	0.747759000	1.070149000	-0.000110000
6	2.328248000	-0.773297000	0.000202000
6	-0.569339000	1.673412000	-0.000019000
1	1.561532000	1.659185000	0.000504000
1	2.470387000	-1.400950000	-0.879330000
1	2.470343000	-1.400059000	0.880383000
1	3.074332000	0.021619000	-0.000184000
1	-0.459014000	2.756508000	-0.000172000
1	-1.137489000	1.371826000	0.880773000
1	-1.137605000	1.371633000	-0.880660000
8	-2.833021000	-0.631595000	0.000213000
1	-1.880977000	-0.826255000	0.000052000
1	-3.267523000	-1.484887000	-0.000080000

2. Pour $n = 1$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -401,145077$

8	0.708272000	0.029880000	1.176368000
6	1.081425000	-0.545403000	0.172958000
6	1.087682000	-2.026178000	0.013162000
8	1.510888000	0.095780000	-0.907250000
1	1.062232000	-2.505075000	0.988677000
1	1.950101000	-2.353609000	-0.565017000
1	0.180471000	-2.276305000	-0.540413000
1	1.340123000	1.052958000	-0.789796000
7	-1.763386000	-0.142873000	-0.807147000
6	-2.559401000	-0.377720000	0.387935000
1	-1.395785000	0.800985000	-0.819042000
1	-2.313861000	-0.263990000	-1.646683000
1	-2.939310000	-1.401478000	0.377553000
1	-3.415351000	0.298921000	0.507826000
1	-1.919353000	-0.279227000	1.266099000
8	0.412357000	2.435017000	0.020038000
1	0.661634000	3.307594000	0.328297000
1	0.422426000	1.829722000	0.784955000

b. TS ; $E_{ZPE} = -401,083034$; Fréquence imaginaire : $-1453,47 \text{ cm}^{-1}$

8	-0.233206000	-0.328554000	-1.190260000
6	0.561597000	-0.390073000	-0.239046000
6	1.760102000	-1.303101000	-0.277666000
7	0.918676000	0.954504000	0.445139000
6	0.229369000	2.112693000	-0.113109000
1	2.413430000	-0.987336000	-1.093534000
1	1.409723000	-2.312779000	-0.481416000
1	2.309778000	-1.303953000	0.664205000
1	1.919630000	1.091714000	0.519711000
1	-0.844251000	1.989077000	0.020110000
1	0.430652000	2.208674000	-1.180433000
1	0.551883000	3.009322000	0.415726000
8	-0.162280000	-0.811024000	1.233084000
1	-1.126938000	-0.793819000	1.079066000
1	0.326019000	0.326918000	1.347387000
8	-2.594657000	-0.277399000	0.004883000
1	-1.895481000	-0.267600000	-0.686093000
1	-3.310442000	-0.823044000	-0.323433000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -401,158333$

8	0.361621000	0.161404000	-1.421357000
6	1.015914000	-0.115495000	-0.419057000
6	1.728093000	-1.428460000	-0.281606000
7	1.114241000	0.727322000	0.625111000
6	0.313833000	1.928806000	0.703350000

1	2.045802000	-1.765942000	-1.265749000
1	1.007434000	-2.142096000	0.123308000
1	2.585926000	-1.373421000	0.389091000
1	1.490345000	0.353282000	1.480191000
1	-0.721139000	1.704748000	0.972982000
1	0.320997000	2.424816000	-0.266056000
1	0.745196000	2.599075000	1.445904000
8	-1.273122000	-1.268150000	1.336511000
1	-1.770062000	-0.808144000	0.636314000
1	-1.931318000	-1.602406000	1.946549000
8	-2.295230000	0.228649000	-0.808146000
1	-1.405600000	0.330780000	-1.199794000
1	-2.860461000	-0.096279000	-1.510705000

3. Pour $n = 2$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -477,554144$

8	-0.807360000	0.847463000	-0.938129000
6	-0.323596000	1.455810000	-0.000158000
8	-0.471153000	1.091416000	1.256473000
6	0.519781000	2.674978000	-0.163199000
1	-0.860016000	0.182320000	1.311194000
1	0.337608000	3.383821000	0.642769000
1	1.558393000	2.343142000	-0.103190000
1	0.339182000	3.127925000	-1.134747000
8	-1.233995000	-1.484170000	1.333130000
1	-1.718235000	-1.680522000	0.501341000
1	-1.718732000	-1.889436000	2.054099000
8	-2.358563000	-1.388774000	-1.083718000
1	-2.217893000	-1.883288000	-1.892225000
1	-1.878504000	-0.540726000	-1.176940000
7	1.806963000	-0.726684000	-0.224078000
6	3.076240000	-1.430567000	-0.166628000
1	1.121138000	-1.151713000	0.388212000
1	1.419520000	-0.729531000	-1.158164000
1	3.799647000	-0.935907000	-0.817938000
1	3.029189000	-2.488777000	-0.456682000
1	3.473982000	-1.379321000	0.848666000

b. TS ; $E_{ZPE} = -477,477827$; Fréquence imaginaire : $-1470,95 \text{ cm}^{-1}$

8	-0.103355000	0.166944000	1.156804000
6	-0.935071000	-0.314775000	0.355997000
6	-2.093416000	-1.129078000	0.885240000
7	-1.412663000	0.631224000	-0.783367000
6	-0.831810000	1.968602000	-0.754942000
1	-2.698814000	-0.496545000	1.537200000

1	-1.688700000	-1.949629000	1.475005000
1	-2.710356000	-1.542116000	0.085667000
1	-2.422886000	0.653066000	-0.856679000
1	0.250404000	1.900676000	-0.852633000
1	-1.054518000	2.473306000	0.186475000
1	-1.225694000	2.546834000	-1.590968000
8	-0.297904000	-1.259538000	-0.802500000
1	0.689836000	-1.261900000	-0.749493000
1	-0.790438000	-0.308266000	-1.382869000
8	2.421294000	-1.132649000	-0.791049000
1	2.625661000	-0.361153000	-0.218849000
1	2.961508000	-1.861073000	-0.481104000
8	2.346175000	1.045708000	0.786648000
1	1.411990000	0.791943000	1.004418000
1	2.772763000	1.284075000	1.610409000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -477,569310$

8	1.971847000	-0.142152000	-0.474808000
6	0.953046000	-0.832175000	-0.391516000
6	0.384312000	-1.534138000	-1.591462000
7	0.302720000	-1.016020000	0.765213000
6	0.733826000	-0.379813000	1.987816000
1	0.408269000	-0.850406000	-2.438705000
1	-0.633161000	-1.886374000	-1.425086000
1	1.028045000	-2.382644000	-1.829286000
1	-0.643376000	-1.379982000	0.723813000
1	0.390059000	0.656274000	2.048070000
1	1.822205000	-0.386722000	2.031963000
1	0.338280000	-0.934766000	2.837771000
8	-2.513425000	-0.944018000	0.220472000
1	-2.331951000	-0.005009000	0.014304000
1	-3.389981000	-0.979024000	0.604492000
8	0.881013000	2.336459000	-0.196260000
1	1.460284000	1.552110000	-0.285777000
1	1.355904000	2.985608000	0.323866000
8	-1.771936000	1.650917000	-0.369763000
1	-0.842014000	1.927441000	-0.238103000
1	-2.048700000	2.062745000	-1.189983000

4. Pour $n = 3$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -553,962280$

8	1.969525000	-1.415932000	-1.011490000
1	2.343014000	-1.468978000	-0.122773000
1	2.114098000	-0.486340000	-1.253066000
8	2.182048000	1.365559000	-0.645986000

1	2.856794000	2.033916000	-0.774792000
1	2.251424000	1.055155000	0.276906000
8	2.035377000	-0.199904000	1.590137000
1	2.219818000	-0.170386000	2.530104000
1	1.085364000	-0.445848000	1.486134000
8	-0.515433000	-0.795187000	1.110950000
6	-1.183490000	-1.163107000	0.156587000
6	-2.669877000	-1.049727000	0.121267000
8	-0.672267000	-1.682577000	-0.933011000
1	-3.061072000	-0.949958000	1.130696000
1	-3.112725000	-1.901686000	-0.391758000
1	-2.889109000	-0.143979000	-0.447448000
1	0.324124000	-1.635240000	-0.925047000
7	-1.037524000	1.790244000	-0.859063000
6	-1.341209000	2.467696000	0.391146000
1	-0.037866000	1.648332000	-0.953982000
1	-1.343600000	2.334968000	-1.654218000
1	-2.419562000	2.621722000	0.475414000
1	-0.851954000	3.443102000	0.514552000
1	-1.042636000	1.828677000	1.223914000

b. TS ; $E_{ZPE} = -553,902863$; Fréquence imaginaire : $-1502,11 \text{ cm}^{-1}$

8	0.042201000	-0.090209000	-0.919875000
6	0.795763000	-0.647379000	-0.044821000
6	1.157875000	-2.098367000	-0.260289000
7	2.022951000	0.184750000	0.362260000
6	2.245783000	1.414892000	-0.390149000
1	1.686832000	-2.196137000	-1.209613000
1	0.234496000	-2.674335000	-0.311816000
1	1.769113000	-2.492813000	0.553050000
1	2.857715000	-0.387902000	0.405904000
1	1.424210000	2.106878000	-0.216421000
1	2.307889000	1.212305000	-1.460526000
1	3.171986000	1.873883000	-0.044484000
8	0.269317000	-0.540217000	1.405021000
1	-0.670002000	-0.153465000	1.434970000
1	1.255830000	0.150186000	1.413782000
8	-1.100179000	2.262954000	-0.429775000
1	-1.478484000	2.679149000	-1.205198000
1	-0.646668000	1.436490000	-0.731288000
8	-2.368062000	-1.248497000	-0.870499000
1	-1.476450000	-0.879777000	-1.074656000
1	-2.838687000	-1.347850000	-1.698246000
8	-2.141728000	0.405587000	1.344063000
1	-2.025114000	1.242455000	0.859525000
1	-2.542242000	-0.194134000	0.689268000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -553,978649$

8	-0.460114000	-1.913265000	-0.051673000
6	0.347575000	-1.136474000	0.468259000
6	-0.016019000	-0.313993000	1.671176000
7	1.588834000	-0.999265000	-0.004028000
6	2.006625000	-1.698595000	-1.196483000
1	-0.310585000	-0.991268000	2.473428000
1	-0.876180000	0.309414000	1.426786000
1	0.803608000	0.320915000	2.002259000
1	2.146245000	-0.221811000	0.335265000
1	1.871077000	-2.773186000	-1.071328000
1	3.059714000	-1.487749000	-1.375027000
1	1.423802000	-1.384141000	-2.065703000
8	0.140924000	2.510653000	-0.735762000
1	0.157261000	2.655929000	-1.682964000
1	-0.759421000	2.180303000	-0.533074000
8	2.445805000	1.695461000	0.502682000
1	2.895104000	2.428727000	0.923257000
1	1.638545000	2.054589000	0.080634000
8	-2.399438000	1.606416000	-0.304639000
1	-3.049952000	2.092409000	0.203984000
1	-2.665731000	0.658623000	-0.275320000
8	-2.966392000	-1.019748000	-0.078451000
1	-3.482937000	-1.521084000	-0.711087000
1	-2.087761000	-1.468582000	-0.017892000

5. Pour $n = 4$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -630,369191$

8	0.211301000	0.587015000	0.785553000
6	0.621759000	1.310087000	-0.124798000
6	1.763732000	2.248973000	0.063821000
8	0.120393000	1.311302000	-1.321560000
1	1.883836000	2.490086000	1.117293000
1	1.632989000	3.146738000	-0.537405000
1	2.648218000	1.714503000	-0.289094000
1	-0.586818000	0.587509000	-1.449870000
7	2.797283000	-0.925607000	-0.581329000
6	3.340994000	-1.046098000	0.761942000
1	3.487209000	-1.164791000	-1.280743000
1	2.007800000	-1.549240000	-0.702326000
1	4.196921000	-0.376591000	0.874559000
1	3.666706000	-2.057810000	1.035730000
1	2.585993000	-0.726460000	1.482949000
8	-2.268617000	0.243960000	1.933443000

1	-1.386019000	0.434406000	1.566134000
1	-2.311656000	0.661508000	2.794414000
8	-1.572422000	-0.574694000	-1.718326000
1	-1.187602000	-1.353670000	-1.284208000
1	-2.457591000	-0.460799000	-1.317588000
8	-3.863288000	-0.254689000	-0.235131000
1	-4.569244000	0.375513000	-0.384679000
1	-3.460513000	-0.037045000	0.627145000
8	-0.082789000	-2.107907000	0.097704000
1	-0.455006000	-2.689557000	0.763230000
1	0.008256000	-1.232722000	0.514505000

b. TS ; $E_{ZPE} = -630,309812$; Fréquence imaginaire : $-1505,15 \text{ cm}^{-1}$

8	0.476704000	-0.345049000	-0.914458000
6	1.457785000	-0.266316000	-0.098087000
6	2.694995000	-1.073928000	-0.421100000
7	1.855603000	1.166914000	0.326878000
6	1.004876000	2.234837000	-0.181999000
1	3.078598000	-0.764581000	-1.394554000
1	2.408712000	-2.123135000	-0.476216000
1	3.468259000	-0.964248000	0.341255000
1	2.839166000	1.350297000	0.168928000
1	-0.009632000	2.105258000	0.192300000
1	0.980130000	2.229384000	-1.273040000
1	1.386644000	3.191870000	0.173315000
8	1.113811000	-0.588026000	1.364720000
1	0.115537000	-0.772232000	1.489156000
1	1.487671000	0.564516000	1.407243000
8	-1.794683000	0.735100000	-1.641751000
1	-0.886193000	0.420000000	-1.393335000
1	-1.712923000	1.219152000	-2.464186000
8	-2.555284000	1.350548000	0.875345000
1	-3.461877000	1.621357000	1.026895000
1	-2.442206000	1.245013000	-0.092336000
8	-1.386891000	-1.061034000	1.660323000
1	-1.884927000	-0.235148000	1.516034000
1	-1.598350000	-1.628440000	0.891845000
8	-1.469243000	-2.268283000	-0.824327000
1	-2.121094000	-1.842730000	-1.387491000
1	-0.657980000	-1.738343000	-0.965667000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -630,387150$

8	-0.762856000	-1.466552000	-0.457382000
6	0.185300000	-1.174480000	0.289476000
6	-0.048625000	-0.652257000	1.675447000

7	1.447116000	-1.289935000	-0.112773000
6	1.770781000	-1.697685000	-1.460767000
1	-0.669285000	-1.362291000	2.222331000
1	-0.604339000	0.283237000	1.595870000
1	0.880764000	-0.472869000	2.212724000
1	2.177139000	-0.878111000	0.464015000
1	1.204109000	-2.589664000	-1.725832000
1	2.836025000	-1.915211000	-1.514077000
1	1.533135000	-0.912055000	-2.182873000
8	-0.659347000	1.405484000	-1.288733000
1	-0.739875000	0.451468000	-1.408588000
1	-1.488251000	1.664685000	-0.839954000
8	1.643342000	2.360215000	-0.251550000
1	1.966950000	2.981025000	-0.905925000
1	0.796593000	2.005824000	-0.610559000
8	-3.046406000	1.683472000	0.070566000
1	-3.276945000	2.183278000	0.854413000
1	-3.264743000	0.744445000	0.251141000
8	-3.252734000	-0.998994000	0.429852000
1	-3.895127000	-1.561486000	-0.005335000
1	-2.364660000	-1.272948000	0.098849000
8	3.199280000	0.584802000	1.094505000
1	2.707372000	1.302927000	0.641321000
1	3.656373000	0.976410000	1.838885000

iii. Coordonnées cartésiennes des points stationnaires de l'approche STS avec n , le nombre de molécule d'eau

1. Pour $n = 1$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -401,137553$

8	-1.684026000	-1.322764000	-0.667577000
6	-1.360056000	-0.377576000	-0.007427000
6	-0.948446000	-0.385970000	1.425488000
7	1.524776000	-0.397807000	-0.604532000
6	2.179731000	-1.448023000	0.156501000
1	-0.671374000	-1.397229000	1.710438000
1	-1.794117000	-0.058132000	2.033844000
1	-0.116980000	0.298000000	1.584400000
1	1.950296000	0.507621000	-0.444238000
1	3.232921000	-1.614662000	-0.103552000
1	1.643351000	-2.389057000	0.016673000
1	2.135970000	-1.205526000	1.220318000
8	-1.420159000	0.884817000	-0.512755000

1	-1.708044000	0.795464000	-1.430685000
1	1.561068000	-0.590741000	-1.596472000
8	0.974572000	2.474331000	0.138023000
1	0.157894000	2.018096000	-0.104888000
1	0.745122000	3.399163000	0.236982000

b. TS ; $E_{ZPE} = -401,088024$; Fréquence imaginaire : $-239,37 \text{ cm}^{-1}$

8	1.655322000	-1.048677000	-0.466769000
6	0.676897000	-0.656122000	0.093284000
6	-0.023235000	-1.321130000	1.231576000
7	0.372490000	0.830465000	-0.076408000
6	1.525438000	1.715268000	0.104451000
1	0.578069000	-1.161347000	2.132351000
1	-0.058047000	-2.388760000	1.028698000
1	-1.027702000	-0.934675000	1.382440000
1	-0.465019000	1.090712000	0.469513000
1	1.257578000	2.723023000	-0.207995000
1	2.345102000	1.339150000	-0.503758000
1	1.822911000	1.724041000	1.152502000
8	-1.040573000	-0.613334000	-1.258987000
1	-1.200936000	-1.364898000	-1.829106000
1	-0.013106000	0.758982000	-1.047165000
8	-2.328540000	0.746045000	0.418050000
1	-2.061205000	0.121373000	-0.341698000
1	-3.149340000	1.178774000	0.184864000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -401,154773$

8	-2.353296000	-0.075110000	0.487668000
6	-1.271218000	-0.414393000	0.053184000
6	-0.830444000	-1.854369000	0.011242000
7	-0.357507000	0.490487000	-0.411728000
6	-0.753184000	1.866838000	-0.629421000
1	-1.456175000	-2.380463000	-0.711209000
1	-1.010309000	-2.304028000	0.987324000
1	0.216340000	-1.970720000	-0.269613000
1	0.428702000	0.129623000	-0.943841000
1	0.138428000	2.473044000	-0.787972000
1	-1.286274000	2.234575000	0.246283000
1	-1.416084000	1.967837000	-1.493006000
8	1.958923000	0.536961000	1.461267000
1	1.924531000	0.264429000	2.379822000
1	1.041945000	0.612280000	1.155928000
8	2.318713000	-0.612441000	-1.023501000
1	2.547015000	-0.296206000	-0.133888000
1	3.108786000	-0.547513000	-1.561227000

2. Pour n = 2:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -477,548085$

8	2.128119000	0.698312000	-1.037769000
6	1.977369000	-0.182995000	-0.235158000
6	2.117150000	-0.066637000	1.245392000
7	-0.975912000	1.052083000	-0.441601000
6	-0.894349000	2.190201000	0.466416000
1	2.477903000	0.926063000	1.500322000
1	2.805700000	-0.826917000	1.614330000
1	1.144859000	-0.245067000	1.707946000
1	-1.931600000	0.902917000	-0.755387000
1	-0.391778000	1.203731000	-1.254826000
1	-1.468686000	1.974783000	1.368939000
1	-1.269401000	3.124895000	0.036252000
1	0.144635000	2.346974000	0.759795000
8	1.639318000	-1.433604000	-0.613720000
1	1.562263000	-1.423686000	-1.577076000
8	-3.489354000	-0.679917000	-0.452428000
1	-2.827966000	-1.160900000	0.076079000
1	-4.343144000	-0.876747000	-0.066140000
8	-1.137039000	-1.385376000	0.841546000
1	-0.911692000	-0.530244000	0.394223000
1	-0.489083000	-2.019110000	0.525817000

b. TS ; $E_{ZPE} = -477,504725$; Fréquence imaginaire : $-253,35 \text{ cm}^{-1}$

8	2.167441000	-0.991404000	0.074708000
6	1.077750000	-0.570215000	0.335128000
6	0.282786000	-0.885846000	1.561217000
7	0.678854000	0.736111000	-0.353761000
6	1.785474000	1.673043000	-0.566115000
1	0.694040000	-0.301361000	2.390358000
1	0.410630000	-1.942200000	1.784653000
1	-0.773081000	-0.661621000	1.439699000
1	-0.137487000	1.181376000	0.112286000
1	0.302702000	0.301391000	-1.223238000
1	2.115039000	2.074195000	0.391479000
1	1.443599000	2.485751000	-1.204476000
1	2.608847000	1.140057000	-1.035362000
8	-0.337359000	-1.307389000	-1.049639000
1	-0.091256000	-2.180146000	-1.358946000
8	-1.769319000	1.712321000	0.475759000
1	-2.261215000	0.899174000	0.176089000
1	-2.196200000	2.027899000	1.273042000
8	-2.644405000	-0.622048000	-0.324732000

1	-1.758481000	-1.022065000	-0.672853000
1	-3.316046000	-0.788969000	-0.986548000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -477,563558$

8	-2.723134000	-0.241325000	-0.560343000
6	-1.656916000	0.307795000	-0.369568000
6	-1.150494000	1.421171000	-1.248574000
7	-0.816578000	-0.063990000	0.644841000
6	-1.307950000	-0.943236000	1.687977000
1	-1.771085000	2.301648000	-1.074650000
1	-1.276396000	1.132071000	-2.291322000
1	-0.109171000	1.673035000	-1.049732000
1	-0.062566000	0.579306000	0.884569000
1	-2.073608000	-0.457677000	2.298596000
1	-0.472979000	-1.236063000	2.323395000
1	-1.750020000	-1.833943000	1.242888000
8	1.089171000	-1.729922000	-0.855259000
1	0.686273000	-2.094777000	-1.645365000
1	0.387972000	-1.245076000	-0.383515000
8	1.612425000	1.478799000	1.042625000
8	3.271001000	-0.134808000	-0.413820000
1	2.325708000	0.999872000	0.573640000
1	1.936396000	2.359416000	1.233607000
1	2.592181000	-0.780493000	-0.692747000
1	3.999793000	-0.645717000	-0.057894000

3. Pour $n = 3$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -553,947950$

8	2.573327000	-1.140910000	0.377633000
6	1.389050000	-1.172102000	0.547981000
6	0.621178000	-0.509078000	1.638197000
7	0.904242000	1.254769000	-1.191029000
6	2.232746000	1.810560000	-0.984390000
1	1.311732000	-0.160874000	2.401959000
1	-0.105328000	-1.197234000	2.070707000
1	0.081644000	0.343015000	1.219309000
1	0.203236000	1.799613000	-0.697708000
1	2.463615000	1.807136000	0.082252000
1	2.358976000	2.836565000	-1.354425000
1	2.980131000	1.176490000	-1.464907000
8	0.586482000	-1.897421000	-0.282099000
1	1.147327000	-2.201514000	-1.007472000
1	0.660958000	1.260691000	-2.172643000
8	-1.294047000	2.353574000	0.659243000
8	-3.406385000	0.740920000	-0.064045000

8	-2.228313000	-1.702391000	-0.498626000
1	-2.105172000	1.856961000	0.435479000
1	-1.556833000	3.052160000	1.259148000
1	-2.506386000	-2.503175000	-0.050665000
1	-3.023490000	-0.147696000	-0.204395000
1	-3.921634000	0.933778000	-0.848950000
1	-1.257244000	-1.703794000	-0.477443000

b. TS ; $E_{ZPE} = -553,914154$; Fréquence imaginaire : $-293,20 \text{ cm}^{-1}$

8	2.585338000	-0.786462000	0.433603000
6	1.433321000	-0.455861000	0.474249000
6	0.515784000	-0.608741000	1.646666000
7	1.005084000	0.676493000	-0.470347000
6	2.118515000	1.448983000	-1.027604000
1	0.792309000	0.139348000	2.395583000
1	0.666854000	-1.599727000	2.067514000
1	-0.528092000	-0.482096000	1.370442000
1	0.287296000	1.290798000	-0.035858000
1	2.620463000	1.994384000	-0.230421000
1	1.725776000	2.148278000	-1.763736000
1	2.828251000	0.766527000	-1.487817000
8	0.305988000	-1.603852000	-0.803905000
1	0.827033000	-2.353574000	-1.096905000
1	0.542060000	0.065341000	-1.176438000
8	-1.073092000	2.271236000	0.432630000
8	-3.119217000	0.663202000	-0.067571000
8	-2.187694000	-1.761804000	-0.418578000
1	-1.890151000	1.742539000	0.247263000
1	-1.232308000	2.753302000	1.245235000
1	-2.409563000	-2.516755000	0.126730000
1	-2.816584000	-0.279279000	-0.179728000
1	-3.765883000	0.825550000	-0.755784000
1	-1.179347000	-1.794923000	-0.602938000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -553,970182$

8	-2.983517000	0.685967000	0.429947000
6	-1.967238000	0.033364000	0.571286000
6	-1.352368000	-0.222154000	1.921874000
7	-1.281998000	-0.483111000	-0.491649000
6	-1.905442000	-0.505869000	-1.800169000
1	-2.043127000	-0.836679000	2.500807000
1	-1.243394000	0.728761000	2.442783000
1	-0.388369000	-0.725721000	1.855544000
1	-0.559870000	-1.178108000	-0.297697000
1	-2.763142000	-1.182931000	-1.826411000

1	-1.168685000	-0.829569000	-2.534163000
1	-2.260135000	0.490373000	-2.063657000
8	0.333264000	1.977693000	-0.693978000
1	-0.330657000	2.668400000	-0.646042000
1	-0.149467000	1.133213000	-0.659343000
8	0.941926000	-2.234436000	0.050681000
8	3.342754000	-0.968082000	-0.055881000
8	2.887218000	1.690937000	0.243094000
1	1.832481000	-1.825107000	-0.003020000
1	1.059183000	-3.103731000	0.435168000
1	2.997665000	2.152055000	1.075853000
1	3.231753000	-0.003681000	0.089803000
1	3.946821000	-1.058917000	-0.794517000
1	1.990058000	1.904753000	-0.082412000

4. Pour $n = 4$:

a. Pré-complexe ; $E_{ZPE} = -630,357223$

8	2.171857000	0.225470000	1.205976000
6	1.174151000	-0.446719000	1.079407000
6	-0.028095000	-0.355090000	1.952615000
7	-0.006688000	1.456866000	-0.888739000
6	1.049382000	2.456400000	-0.899485000
1	0.248034000	0.100674000	2.900370000
1	-0.473163000	-1.336485000	2.111847000
1	-0.760741000	0.282426000	1.452279000
1	-0.845460000	1.805387000	-0.435142000
1	-0.260956000	1.191544000	-1.831059000
1	1.346211000	2.679995000	0.126638000
1	0.778159000	3.400209000	-1.390900000
1	1.929876000	2.053470000	-1.404420000
8	1.070531000	-1.385681000	0.124708000
1	1.853575000	-1.309318000	-0.470318000
8	-2.672267000	1.663169000	0.622001000
1	-3.112684000	0.883362000	0.231828000
1	-3.322815000	2.100063000	1.172156000
8	-3.635649000	-0.638580000	-0.548251000
1	-2.868539000	-1.238476000	-0.642119000
1	-4.047920000	-0.602319000	-1.412810000
8	-1.432609000	-2.243399000	-0.855767000
1	-1.410434000	-3.161488000	-0.580510000
1	-0.578742000	-1.863305000	-0.587461000
8	3.354802000	-0.623139000	-1.097101000
1	3.323096000	-0.065870000	-0.298900000
1	4.223359000	-1.028198000	-1.128054000

b. TS ; $E_{ZPE} = -630,317675$; Fréquence imaginaire :

8	-2.063621000	-0.355038000	1.134212000
6	-0.884867000	-0.286672000	0.881311000
6	0.191469000	-0.013686000	1.880328000
7	-0.386240000	-1.004358000	-0.353641000
6	-1.387568000	-1.828147000	-1.037656000
1	0.335782000	-0.917611000	2.479041000
1	-0.145285000	0.791550000	2.528076000
1	1.129505000	0.263162000	1.405841000
1	0.504024000	-1.507684000	-0.174355000
1	-0.193083000	-0.094127000	-0.872539000
1	-1.779290000	-2.579559000	-0.354609000
1	-0.908976000	-2.309426000	-1.888853000
1	-2.202232000	-1.192553000	-1.379001000
8	-0.464790000	1.375623000	-0.280106000
1	-1.273301000	1.805039000	-0.576754000
8	2.175738000	-2.032431000	-0.131846000
1	2.725421000	-1.224155000	-0.284959000
1	2.657579000	-2.587761000	0.482315000
8	3.468491000	0.264868000	-0.506467000
1	2.912027000	1.079103000	-0.373498000
1	3.999367000	0.427980000	-1.287502000
8	1.875052000	2.338000000	-0.224154000
1	1.961342000	3.042091000	0.418680000
1	0.891433000	2.068530000	-0.260876000
8	-3.474547000	1.010504000	-0.864279000
1	-3.215191000	0.541813000	-0.056499000
1	-4.340242000	1.382936000	-0.691790000

c. Produit ; $E_{ZPE} = -630,385330$

8	-1.472126000	-1.279237000	0.981087000
6	-0.261858000	-1.318099000	0.736948000
6	0.744427000	-1.261773000	1.848538000
7	0.221886000	-1.400292000	-0.503842000
6	-0.645664000	-1.409035000	-1.657817000
1	0.433121000	-1.941566000	2.640464000
1	0.741529000	-0.245618000	2.244476000
1	1.751125000	-1.505967000	1.512494000
1	1.229721000	-1.368120000	-0.644724000
1	-1.983210000	2.583381000	-1.465751000
1	-1.446790000	-2.137370000	-1.524998000
1	-0.057899000	-1.680936000	-2.533063000
1	-1.100678000	-0.430346000	-1.826398000
8	-1.872588000	2.252401000	-0.573745000
1	-2.498950000	1.498537000	-0.465943000
8	3.031816000	-0.927415000	-0.929836000

1	3.088904000	0.013982000	-0.660506000
1	3.872614000	-1.332020000	-0.714330000
8	2.924593000	1.658588000	-0.107532000
1	2.029451000	1.855426000	0.244488000
1	3.154131000	2.394746000	-0.676484000
8	0.435235000	2.181511000	0.831396000
1	0.248441000	2.745628000	1.583114000
1	-0.379985000	2.178406000	0.282404000
8	-3.390849000	0.063212000	-0.263214000
1	-2.732637000	-0.534215000	0.168588000
1	-4.172172000	0.049069000	0.291806000

iv. Coordonnées cartésiennes des points stationnaires de l'approche en deux étapes avec n , le nombre de molécule d'eau

1. Pour $n = 0$:

a. TS1 ; $E_{ZPE} = -324,680990$; Fréquence imaginaire : $-1556,55 \text{ cm}^{-1}$

6	0.536155000	0.087944000	0.034997000
8	0.864950000	0.735112000	1.160421000
7	-0.845026000	-0.431076000	0.549402000
8	0.310603000	0.935447000	-1.055581000
1	-0.773114000	-1.408342000	0.814209000
6	1.421003000	-1.057070000	-0.401583000
1	0.412365000	1.818966000	-0.684744000
1	-0.388527000	0.288206000	1.404209000
6	-2.058028000	-0.164000000	-0.214111000
1	2.403737000	-0.649579000	-0.634456000
1	1.532420000	-1.779339000	0.408640000
1	1.025518000	-1.548234000	-1.292577000
1	-2.920036000	-0.550670000	0.329841000
1	-2.172134000	0.909038000	-0.345493000
1	-2.004250000	-0.628225000	-1.199981000

b. Produit TS1; $E_{ZPE} = -324,729378$

6	0.412267000	-0.024196000	-0.001968000
8	0.485326000	-0.977951000	-1.041146000
7	-0.754522000	0.791133000	-0.223951000
8	0.373538000	-0.772117000	1.185180000
1	-0.669919000	1.659587000	0.285682000
6	1.646766000	0.849646000	0.048429000
1	-0.003787000	-1.629011000	0.966613000
1	0.179928000	-0.535610000	-1.838274000

6	-2.030063000	0.150207000	0.042009000
1	2.525012000	0.208529000	0.094864000
1	1.700174000	1.479235000	-0.840294000
1	1.626119000	1.480035000	0.938920000
1	-2.835726000	0.827535000	-0.242203000
1	-2.124208000	-0.746722000	-0.572741000
1	-2.160668000	-0.134899000	1.091992000

c. Réactif TS2 ; $E_{ZPE} = -324,727602$

6	-0.401323000	-0.005437000	-0.011056000
8	-0.318208000	-0.960015000	-1.039585000
7	0.770129000	0.804526000	-0.130421000
8	-0.513128000	-0.690051000	1.229469000
1	0.707653000	1.578967000	0.515191000
6	-1.643679000	0.849463000	-0.125276000
1	-1.047554000	-1.572390000	-0.913064000
1	0.265062000	-1.247236000	1.325530000
6	2.044704000	0.121901000	-0.032443000
1	-2.531391000	0.223215000	-0.029616000
1	-1.667676000	1.592705000	0.672691000
1	-1.645835000	1.348388000	-1.092593000
1	2.845051000	0.841370000	-0.205847000
1	2.231147000	-0.352209000	0.943141000
1	2.105121000	-0.639524000	-0.808910000

d. TS2 ; $E_{ZPE} = -324,680935$; Fréquence imaginaire : $-1209,51 \text{ cm}^{-1}$

6	0.288243000	0.283084000	0.168047000
8	0.280606000	-0.447764000	1.265943000
7	-0.888914000	0.662289000	-0.338785000
8	0.991617000	-1.359810000	-0.661749000
1	-0.859665000	1.266965000	-1.143241000
6	1.468499000	1.148169000	-0.133657000
1	0.688821000	-1.281721000	0.678959000
1	0.417403000	-1.862153000	-1.244351000
6	-2.119280000	-0.047576000	-0.067768000
1	2.374408000	0.574818000	0.038949000
1	1.458859000	1.497543000	-1.165769000
1	1.444163000	2.004279000	0.544980000
1	-2.963179000	0.626144000	-0.211873000
1	-2.235256000	-0.914909000	-0.724205000
1	-2.105713000	-0.388458000	0.964755000

e. Produit TS2 ; $E_{ZPE} = -324,752861$

6	0.262408000	-0.273464000	-0.021200000
8	-0.267468000	0.828590000	-0.089416000

7	1.603237000	-0.394837000	0.041963000
8	-3.040039000	0.499316000	0.043060000
1	2.009945000	-1.311950000	0.093211000
6	-0.536963000	-1.545762000	-0.017685000
1	-2.106498000	0.765269000	-0.032055000
1	-3.536647000	1.313133000	0.131798000
6	2.459173000	0.770168000	0.023428000
1	-1.024791000	-1.650761000	-0.987464000
1	0.068148000	-2.430862000	0.179249000
1	-1.328504000	-1.463736000	0.726448000
1	3.496399000	0.448943000	0.105442000
1	2.329415000	1.331484000	-0.903353000
1	2.222226000	1.433432000	0.856567000

2. Pour $n = 1$:

a. TS1 ; $E_{ZPE} = -401,090857$; Fréquence imaginaire : $-1553,44 \text{ cm}^{-1}$

6	-0.246800000	0.534944000	0.005219000
8	0.574702000	0.461542000	-1.083669000
7	-1.298754000	-0.465412000	-0.557207000
8	0.280504000	0.044244000	1.182839000
1	-2.161629000	0.006099000	-0.806675000
6	-0.878224000	1.884931000	0.253100000
1	1.172471000	-0.307266000	0.998569000
1	-0.408720000	-0.371483000	-1.385739000
6	-1.542213000	-1.699913000	0.179066000
1	-0.080363000	2.585383000	0.495744000
1	-1.386924000	2.240139000	-0.644691000
1	-1.574538000	1.842708000	1.092389000
1	-2.254999000	-2.312458000	-0.373190000
1	-0.607665000	-2.247229000	0.280939000
1	-1.925638000	-1.487488000	1.177575000
8	2.764517000	-0.469921000	0.073007000
1	3.202734000	-1.217554000	-0.334694000
1	2.162190000	-0.079661000	-0.601492000

b. Produit TS1; $E_{ZPE} = -401,134178$

6	2.275369000	-0.976367000	-0.047178000
1	3.330601000	-0.898826000	0.217528000
1	1.811686000	-1.702533000	0.620571000
1	2.181531000	-1.350495000	-1.070473000
7	1.646507000	0.321290000	0.147453000
1	2.072799000	1.029930000	-0.432870000
6	0.227365000	0.348106000	-0.010331000
6	-0.269022000	1.780862000	-0.089360000
1	0.042581000	2.345188000	0.790755000

1	-1.357837000	1.779436000	-0.146310000
1	0.125409000	2.262712000	-0.985298000
8	-0.356303000	-0.302541000	1.126456000
1	0.120552000	0.013498000	1.899330000
1	-2.183306000	-0.629820000	0.674298000
8	-2.799789000	-0.583602000	-0.073999000
1	-3.344051000	-1.371582000	-0.035843000
1	-1.134817000	-0.469283000	-1.105470000
8	-0.168030000	-0.385465000	-1.124603000

c. Réactif TS2 ; $E_{ZPE} = -401,132529$

6	2.367696000	-0.839255000	-0.027901000
1	3.434363000	-0.627096000	-0.102321000
1	2.216413000	-1.456588000	0.871385000
1	2.077689000	-1.420382000	-0.901847000
7	1.639399000	0.412907000	-0.025255000
1	1.942993000	1.031688000	0.712933000
6	0.215859000	0.334303000	-0.032289000
6	-0.390174000	1.719728000	-0.065123000
1	-0.090485000	2.287061000	0.817177000
1	-1.477858000	1.650796000	-0.082326000
1	-0.045029000	2.229188000	-0.962859000
8	-0.315845000	-0.292235000	1.159321000
1	0.100430000	-1.157649000	1.225838000
1	-2.194369000	-0.548737000	0.692208000
8	-2.796046000	-0.565546000	-0.069336000
1	-3.458527000	-1.235969000	0.103020000
1	-1.106692000	-0.541069000	-1.115224000
8	-0.142486000	-0.440999000	-1.131150000

d. TS2 ; $E_{ZPE} = -401,103443$; Fréquence imaginaire : $-1060,38 \text{ cm}^{-1}$

6	-0.398932000	2.049438000	-0.109039000
7	0.746385000	1.172947000	-0.227220000
6	0.720783000	-0.099033000	0.236568000
8	-0.259159000	-1.083430000	-1.141996000
6	1.999561000	-0.867161000	0.145742000
8	-0.055247000	-0.374758000	1.240715000
8	-2.184301000	-0.594424000	0.151536000
1	-1.228785000	1.734757000	-0.747530000
1	-0.095681000	3.061473000	-0.373909000
1	-0.746209000	2.049941000	0.923492000
1	1.390902000	1.352553000	-0.979102000
1	1.773909000	-1.927116000	0.213843000
1	2.633767000	-0.572468000	0.984349000
1	2.522276000	-0.668882000	-0.789737000

1	-0.192625000	-0.662625000	-2.001999000
1	-1.388539000	-0.912663000	-0.623673000
1	-1.104299000	-0.404549000	0.931495000
1	-2.728226000	-1.339621000	0.411637000

e. Produit TS2 ; $E_{ZPE} = -401,158334$

6	-0.313580000	1.928003000	0.705714000
7	-1.112858000	0.725818000	0.627122000
6	-1.016155000	-0.115043000	-0.418742000
8	1.274228000	-1.269540000	1.334944000
6	-1.726907000	-1.428861000	-0.282111000
8	-0.364211000	0.164163000	-1.421974000
8	2.293716000	0.229752000	-0.809350000
1	0.721956000	1.704698000	0.973834000
1	-0.744690000	2.597052000	1.449520000
1	-0.322438000	2.424989000	-0.263173000
1	-1.486900000	0.350009000	1.482328000
1	-1.004837000	-2.142467000	0.120371000
1	-2.046030000	-1.765035000	-1.266236000
1	-2.583492000	-1.375786000	0.390315000
1	1.933319000	-1.604576000	1.943593000
1	1.770188000	-0.808312000	0.634864000
1	1.404130000	0.332966000	-1.200734000
1	2.858779000	-0.093851000	-1.512655000

3. Pour $n = 2$:

a. TS1 ; $E_{ZPE} = -477,502489$; Fréquence imaginaire : $-1563,22 \text{ cm}^{-1}$

6	0.837553000	-0.518474000	0.168300000
8	-0.057768000	-1.019381000	-0.741153000
7	1.417608000	0.543752000	-0.815304000
8	0.306649000	0.069052000	1.285611000
6	1.918298000	-1.484387000	0.594577000
6	1.189630000	1.949903000	-0.499396000
1	2.385612000	0.355082000	-1.051552000
1	0.568581000	-0.091050000	-1.427036000
1	-0.547879000	0.497500000	1.066333000
1	1.443237000	-2.296288000	1.143276000
1	2.415018000	-1.905807000	-0.280540000
1	2.645409000	-0.997292000	1.246268000
1	1.592749000	2.567118000	-1.302190000
1	0.118164000	2.129803000	-0.418539000
1	1.662268000	2.214830000	0.447483000
1	-3.052802000	-1.802237000	-0.233757000
8	-2.683175000	-1.001427000	-0.606961000
1	-1.701390000	-1.138268000	-0.668081000

8	-2.059019000	1.298872000	0.588825000
1	-2.507505000	0.528714000	0.169554000
1	-2.671100000	1.672455000	1.224445000

b. Produit TS1; $E_{ZPE} = -477,543696$

6	0.634646000	-0.216960000	0.017564000
8	-0.146993000	-1.321077000	-0.441246000
7	2.001676000	-0.556329000	-0.287444000
8	0.344094000	0.927328000	-0.698852000
6	0.315596000	-0.062873000	1.495478000
6	2.984323000	0.495769000	-0.101342000
1	2.250298000	-1.389272000	0.230069000
1	0.166294000	-1.488422000	-1.338772000
1	-0.733475000	0.199915000	1.636105000
1	0.523230000	-0.994196000	2.023998000
1	0.924433000	0.736786000	1.916835000
1	3.964718000	0.110847000	-0.384055000
1	2.743303000	1.330116000	-0.756741000
1	3.045500000	0.871070000	0.929062000
1	-0.533363000	1.263234000	-0.431268000
1	-1.921748000	-1.256858000	-0.249211000
8	-2.861448000	-1.010984000	-0.134154000
1	-3.228709000	-1.606323000	0.520734000
1	-2.692067000	0.759918000	-0.019581000
8	-2.255867000	1.634046000	0.023617000
1	-2.765823000	2.227367000	-0.530185000

c. Réactif TS2 ; $E_{ZPE} = -477,537303$

6	-2.409569000	1.168063000	-0.679167000
7	-2.120181000	-0.108257000	-0.051431000
6	-0.743715000	-0.408003000	0.147253000
6	-0.584786000	-1.760280000	0.818102000
8	-0.116158000	-0.340893000	-1.071184000
1	-2.022996000	2.025891000	-0.116916000
1	-3.490002000	1.269078000	-0.786775000
1	-1.966665000	1.181752000	-1.673725000
1	-2.643000000	-0.245047000	0.801657000
1	0.475413000	-1.977524000	0.952775000
1	-1.033224000	-2.522797000	0.183549000
1	-1.080370000	-1.782200000	1.793064000
8	-0.083835000	0.599676000	0.983427000
1	-0.308128000	0.431275000	1.901785000
1	0.809085000	-0.638563000	-0.974750000
8	2.555947000	-0.964237000	-0.652642000
8	2.431902000	1.556430000	0.323574000

1	2.782130000	-0.076015000	-0.312512000
1	3.126407000	-1.127571000	-1.405541000
1	1.500529000	1.377144000	0.557274000
1	2.817649000	2.035885000	1.057605000

d. TS2 ; $E_{ZPE} = -477,515092$; Fréquence imaginaire : $-604,01 \text{ cm}^{-1}$

6	-2.632729000	0.327730000	-0.997059000
7	-2.058692000	-0.048839000	0.280688000
6	-0.776414000	-0.406285000	0.352617000
6	-0.185619000	-0.694752000	1.692896000
8	-0.277096000	-0.926456000	-0.708820000
1	-2.057436000	1.147715000	-1.432735000
1	-3.666008000	0.632735000	-0.840135000
1	-2.614816000	-0.522646000	-1.676425000
1	-2.422835000	0.405620000	1.100944000
1	0.897106000	-0.623193000	1.640648000
1	-0.463096000	-1.713595000	1.975379000
1	-0.555355000	0.003783000	2.440948000
8	0.160510000	1.485412000	0.152408000
1	-0.058073000	2.211113000	0.739784000
1	0.744429000	-1.134258000	-0.628216000
8	2.174981000	-1.271288000	-0.504139000
8	2.516454000	1.153270000	-0.230214000
1	2.459695000	-0.267205000	-0.387735000
1	2.623995000	-1.620413000	-1.275893000
1	1.414602000	1.405489000	-0.033122000
1	3.078419000	1.529054000	0.447141000

e. Produit TS2 ; $E_{ZPE} = -477,569248$

6	-0.807176000	-0.467949000	1.949297000
1	-0.652114000	0.612069000	2.007605000
1	-1.879451000	-0.659718000	1.928607000
1	-0.377571000	-0.940681000	2.831678000
7	-0.197739000	-1.037223000	0.768477000
1	0.788783000	-1.269486000	0.803203000
6	-0.774370000	-0.947265000	-0.436566000
6	-0.030730000	-1.580360000	-1.577829000
1	-0.094145000	-0.923111000	-2.443668000
1	1.012656000	-1.779296000	-1.335400000
1	-0.528111000	-2.517669000	-1.833090000
1	3.456490000	-0.427226000	0.810662000
8	2.611642000	-0.557766000	0.379081000
1	2.292656000	0.326486000	0.109258000
8	1.498286000	1.836158000	-0.443516000
1	1.668320000	2.144218000	-1.335012000

1	0.553207000	2.023353000	-0.270485000
8	-1.210512000	2.173653000	-0.041873000
1	-1.808378000	2.874871000	-0.303142000
1	-1.653403000	1.320885000	-0.236336000
8	-1.864554000	-0.395882000	-0.609021000

4. Pour $n = 3$:

a. TS1 ; $E_{ZPE} = -553,907187$; Fréquence imaginaire : $-1535,69 \text{ cm}^{-1}$

6	-0.767563000	-0.851764000	1.603112000
1	-1.086227000	-0.293709000	2.484776000
1	0.294492000	-1.073776000	1.704518000
1	-1.308822000	-1.797318000	1.534983000
6	-0.968569000	-0.015347000	0.356059000
7	-2.426992000	0.424870000	0.183306000
1	-2.931460000	0.307053000	1.055831000
6	-3.193905000	-0.061970000	-0.959593000
1	-4.175351000	0.412372000	-0.954388000
1	-2.666957000	0.194562000	-1.874486000
1	-3.303074000	-1.146062000	-0.916870000
1	-1.767357000	1.445182000	0.183801000
8	-0.474965000	1.259706000	0.449606000
1	3.009814000	0.776915000	-0.138037000
8	3.559928000	-0.042961000	-0.049262000
1	4.105024000	0.076445000	0.729592000
1	2.466065000	-1.325013000	-0.229723000
8	1.732655000	-1.970292000	-0.367678000
1	2.045368000	-2.601282000	-1.017699000
1	0.222415000	-1.161098000	-0.667244000
8	-0.637733000	-0.703919000	-0.794594000
1	1.818822000	2.456369000	-1.102586000
8	1.924699000	2.030709000	-0.250846000
1	1.009742000	1.743814000	0.029118000

b. Produit TS1; $E_{ZPE} = -553,950901$

6	-1.211193000	-1.931987000	0.591337000
1	-1.798997000	-2.046593000	1.502584000
1	-0.200204000	-2.300283000	0.764204000
1	-1.667122000	-2.520296000	-0.207016000
6	-1.142244000	-0.472112000	0.188052000
7	-2.459042000	0.065227000	0.019800000
1	-3.044701000	-0.610016000	-0.451507000
6	-2.526932000	1.363585000	-0.632290000
1	-3.563929000	1.700922000	-0.636929000
1	-1.945976000	2.089060000	-0.061113000
1	-2.146168000	1.350622000	-1.658080000
1	-1.163780000	0.446424000	1.903533000

8	-0.499499000	0.280844000	1.227666000
1	0.687541000	1.479384000	0.581414000
8	1.337967000	2.021545000	0.095210000
1	1.014005000	1.988306000	-0.809274000
1	2.830037000	1.118970000	0.192099000
8	3.535374000	0.433605000	0.180159000
1	4.035425000	0.532064000	0.991527000
1	2.639569000	-0.981987000	-0.288195000
8	1.992022000	-1.638622000	-0.626857000
1	2.420503000	-2.089749000	-1.356068000
1	0.455554000	-0.811113000	-0.874134000
8	-0.372895000	-0.292275000	-0.952957000

c. Réactif TS2 ; $E_{ZPE} = -553,946975$

6	-1.296908000	-1.935586000	0.555953000
1	-1.897050000	-2.028139000	1.465567000
1	-0.303321000	-2.343846000	0.741611000
1	-1.781521000	-2.499921000	-0.239162000
6	-1.172384000	-0.486256000	0.126933000
7	-2.457601000	0.067462000	-0.138289000
1	-3.093234000	-0.119228000	0.623807000
6	-2.483031000	1.456576000	-0.554605000
1	-3.519306000	1.758599000	-0.708530000
1	-2.019469000	2.138885000	0.168246000
1	-1.962589000	1.551964000	-1.506917000
1	-0.834737000	0.039480000	2.029966000
8	-0.462319000	0.246235000	1.169982000
1	0.716942000	1.470147000	0.588571000
8	1.379614000	2.028713000	0.139241000
1	1.048360000	2.095885000	-0.760059000
1	2.851130000	1.100308000	0.183315000
8	3.547980000	0.406522000	0.158283000
1	4.093407000	0.527673000	0.936526000
1	2.618256000	-1.006191000	-0.259548000
8	1.957586000	-1.659286000	-0.577628000
1	2.370714000	-2.126336000	-1.305903000
1	0.440912000	-0.815757000	-0.877893000
8	-0.399279000	-0.325206000	-1.000035000

d. TS2 ; $E_{ZPE} = -553,921840$; Fréquence imaginaire : $-500,14 \text{ cm}^{-1}$

6	-2.801799000	0.773216000	-1.100773000
7	-2.492191000	-0.058021000	0.046900000
6	-1.272840000	-0.555360000	0.199693000
6	-0.928168000	-1.281382000	1.453440000
8	-0.579268000	-0.709234000	-0.864765000

1	-2.163444000	1.659333000	-1.088279000
1	-3.850610000	1.060512000	-1.052306000
1	-2.629138000	0.213966000	-2.018161000
1	-2.969176000	0.159061000	0.906126000
1	0.144229000	-1.233663000	1.616646000
1	-1.227779000	-2.326548000	1.340954000
1	-1.443288000	-0.845780000	2.307002000
8	-0.304841000	1.325998000	0.850750000
1	-0.379129000	1.688254000	1.735389000
1	0.344469000	-1.147765000	-0.699200000
1	2.789287000	0.856531000	-0.130317000
8	3.375825000	-0.008113000	-0.197634000
1	3.990057000	0.008668000	0.537122000
1	2.380558000	-1.126212000	-0.333732000
8	1.632558000	-1.809412000	-0.484249000
1	1.921767000	-2.388976000	-1.191545000
1	1.806458000	2.586025000	-0.676591000
8	1.869231000	1.945825000	0.031700000
1	0.799883000	1.663388000	0.418011000

e. Produit TS2 ; $E_{ZPE} = -553,978651$

6	-2.006081000	-1.698663000	-1.196586000
7	-1.588555000	-1.000051000	-0.003614000
6	-0.346961000	-1.136503000	0.468074000
6	0.016316000	-0.314722000	1.671562000
8	0.461196000	-1.912159000	-0.052794000
1	-1.423814000	-1.382879000	-2.065698000
1	-3.059419000	-1.488620000	-1.374609000
1	-1.869516000	-2.773240000	-1.072448000
1	-2.146324000	-0.223117000	0.336234000
1	-0.803445000	0.319891000	2.002883000
1	0.876483000	0.308891000	1.427755000
1	0.310732000	-0.992475000	2.473474000
8	-2.446422000	1.694575000	0.503814000
1	-2.895712000	2.428065000	0.924005000
1	2.088960000	-1.467425000	-0.018185000
1	0.757924000	2.179722000	-0.534176000
8	2.398481000	1.607508000	-0.303751000
1	3.048501000	2.093438000	0.205573000
1	2.665287000	0.659820000	-0.274906000
8	2.967425000	-1.018263000	-0.078381000
1	3.483987000	-1.518614000	-0.711782000
1	-0.158527000	2.654625000	-1.684501000
8	-0.142573000	2.509331000	-0.737303000
1	-1.639734000	2.053667000	0.080698000

5. Pour $n = 4$:

a. TS1 ; $E_{ZPE} = -630,312502$; Fréquence imaginaire : $-1570,03 \text{ cm}^{-1}$

6	-2.860169000	-0.986095000	-0.409294000
1	-3.630511000	-0.849368000	0.351702000
1	-2.660415000	-2.053648000	-0.497227000
1	-3.207037000	-0.612486000	-1.374286000
6	-1.574159000	-0.305371000	0.010385000
7	-1.828187000	1.168623000	0.354820000
1	-2.811018000	1.410553000	0.288495000
6	-0.964218000	2.189840000	-0.233537000
1	-1.262302000	3.163589000	0.154799000
1	0.066597000	2.000192000	0.059895000
1	-1.043938000	2.187313000	-1.321184000
1	-1.458166000	0.618079000	1.380869000
8	-1.126173000	-0.661080000	1.246221000
1	-0.003560000	-1.093215000	-0.825548000
8	-0.630113000	-0.365479000	-1.012187000
1	1.684252000	-1.757505000	0.296161000
8	1.573448000	-2.003056000	-0.670298000
1	1.724116000	-2.944922000	-0.762241000
1	2.182300000	-0.414744000	-1.576973000
1	0.550276000	-0.912792000	1.695237000
8	2.072699000	0.538188000	-1.732178000
1	2.413645000	1.250013000	-0.148407000
1	1.116258000	0.624328000	-1.827302000
8	2.390114000	1.513769000	0.796720000
1	3.187301000	2.017421000	0.967194000
1	1.893922000	-0.136506000	1.630082000
8	1.525882000	-1.030706000	1.724182000

b. Produit TS1; $E_{ZPE} = -630,357968$

6	-2.750828000	-1.212044000	-0.082743000
1	-3.500217000	-1.082120000	0.698866000
1	-2.323688000	-2.211348000	0.001779000
1	-3.224987000	-1.114710000	-1.060407000
6	-1.644285000	-0.185253000	0.065854000
7	-2.182274000	1.136228000	0.056823000
1	-2.939820000	1.207157000	-0.607389000
6	-1.218173000	2.214165000	-0.102831000
1	-1.701957000	3.162121000	0.134696000
1	-0.394907000	2.072534000	0.597865000
1	-0.799533000	2.275443000	-1.112522000
1	-1.516048000	0.033700000	1.982121000
8	-0.969316000	-0.381200000	1.307841000
1	-0.192231000	-1.175971000	-0.840066000

8	-0.686794000	-0.339843000	-0.938546000
1	1.676876000	-1.800060000	0.145365000
8	1.404483000	-2.110398000	-0.759727000
1	1.614719000	-3.042760000	-0.827950000
1	2.042453000	-0.348205000	-1.724544000
1	0.870244000	-0.684186000	1.652519000
8	1.859051000	0.601284000	-1.721142000
1	2.576222000	1.269585000	-0.258230000
1	0.903226000	0.622699000	-1.559781000
8	2.829735000	1.455181000	0.671928000
1	3.687869000	1.880278000	0.653812000
1	2.288150000	-0.118430000	1.422391000
8	1.798999000	-0.950091000	1.567401000

c. Réactif TS2 ; $E_{ZPE} = -630,354134$

6	-0.877287000	2.185224000	0.042801000
7	-1.920707000	1.250935000	-0.336144000
6	-1.674921000	-0.123397000	-0.079087000
6	-2.927852000	-0.940044000	-0.337587000
8	-0.623981000	-0.525626000	-0.893434000
1	-0.720699000	2.255023000	1.125238000
1	-1.130130000	3.173624000	-0.341356000
1	0.065869000	1.885160000	-0.410019000
1	-2.836633000	1.530974000	-0.018697000
1	-2.716852000	-1.994011000	-0.157314000
1	-3.231220000	-0.806814000	-1.374675000
1	-3.749257000	-0.629751000	0.314569000
8	-1.210216000	-0.377353000	1.265525000
1	-1.950822000	-0.311930000	1.873169000
1	-0.191921000	-1.318207000	-0.527666000
1	2.602215000	1.034441000	-0.599146000
8	2.758343000	1.508001000	0.247435000
1	3.638547000	1.883430000	0.205041000
1	2.056389000	0.324835000	1.440648000
1	1.052409000	0.111939000	-1.891087000
8	1.584058000	-0.435979000	1.829278000
1	1.595385000	-1.668265000	0.701276000
1	0.641605000	-0.214013000	1.794995000
8	1.421390000	-2.221097000	-0.106083000
1	1.626730000	-3.131957000	0.108717000
1	2.071547000	-0.923896000	-1.484003000
8	2.008174000	-0.033925000	-1.863151000

d. TS2 ; $E_{ZPE} = -630,329848$; Fréquence imaginaire : $-753,89 \text{ cm}^{-1}$

6	-2.687308000	1.933859000	0.194421000
---	--------------	-------------	-------------

7	-2.814562000	0.498128000	0.041558000
6	-1.677327000	-0.242116000	-0.179409000
6	-1.920884000	-1.721427000	-0.347911000
8	-0.824587000	0.331607000	-0.981187000
1	-2.057379000	2.200012000	1.048410000
1	-3.680914000	2.361891000	0.324772000
1	-2.244742000	2.352347000	-0.707418000
1	-3.482385000	0.055860000	0.652033000
1	-0.974636000	-2.258966000	-0.335280000
1	-2.407441000	-1.876854000	-1.311647000
1	-2.567347000	-2.114717000	0.438357000
8	-0.815155000	-0.218986000	1.361482000
1	-1.307441000	-0.687927000	2.041020000
1	0.028245000	-0.281358000	-1.228475000
1	3.329795000	0.911069000	0.382733000
8	3.362484000	0.652560000	1.334252000
1	4.278126000	0.455464000	1.536819000
1	2.114633000	-0.527193000	1.357043000
1	2.565812000	1.806096000	-1.639512000
8	1.384420000	-1.141040000	1.101842000
1	1.417478000	-1.205547000	0.061696000
1	0.319250000	-0.665226000	1.289665000
8	1.213312000	-0.948650000	-1.361413000
1	1.273308000	-1.642053000	-2.018991000
1	2.345222000	0.272411000	-1.449559000
8	2.987709000	1.016496000	-1.296874000

e. Produit TS2 ; $E_{ZPE} = -630,384917$

6	0.464003000	0.920467000	2.131160000
7	1.338956000	0.172440000	1.254646000
6	0.962959000	-0.966388000	0.679600000
6	1.936864000	-1.604359000	-0.266758000
8	-0.129115000	-1.508956000	0.918162000
1	-0.241377000	1.532844000	1.565023000
1	1.068658000	1.567949000	2.764917000
1	-0.087947000	0.227911000	2.765165000
1	2.104381000	0.668760000	0.811358000
1	1.436152000	-1.784634000	-1.218197000
1	2.232228000	-2.568683000	0.148984000
1	2.814714000	-0.987103000	-0.444212000
8	2.477585000	1.444621000	-1.045638000
1	2.849538000	2.157488000	-1.565296000
1	-0.912498000	-1.967461000	-0.621715000
1	-2.339417000	1.332749000	0.231988000
8	-1.936984000	2.144114000	-0.150421000
1	-2.650364000	2.754415000	-0.341313000

1	-0.738307000	1.421408000	-1.324070000
1	-1.846990000	-0.660521000	1.100654000
8	-0.095981000	0.881636000	-1.821250000
1	-0.509628000	0.013218000	-1.920809000
1	1.584103000	1.266121000	-1.409100000
8	-1.402111000	-1.767011000	-1.446196000
1	-1.500645000	-2.587294000	-1.932413000
1	-2.756911000	-0.803191000	-0.097754000
8	-2.671060000	-0.305576000	0.725375000

c. Annexe liée au Chapitre IV

i. Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xH^+ avec $x = 1 \text{ à } 5$

1. AcH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -229,261095$

6	1.407169000	-0.133118000	-0.000006000
6	-0.056832000	-0.011799000	0.000041000
8	-0.764724000	-1.064357000	-0.000009000
8	-0.683136000	1.104377000	-0.000003000
1	1.810513000	0.365459000	0.885786000
1	1.810489000	0.365555000	-0.885754000
1	1.698032000	-1.180577000	-0.000076000
1	-0.112706000	1.890319000	-0.000045000
1	-1.725467000	-0.891411000	-0.000023000

2. Ac_2H^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -458,269551$

1	-0.258740000	0.394356000	-0.003096000
6	3.226718000	-0.960777000	-0.023861000
6	2.144108000	0.049001000	-0.000935000
8	2.569751000	1.287237000	0.030626000
8	0.949073000	-0.246523000	-0.011120000
1	2.807699000	-1.962286000	-0.041652000
1	3.859906000	-0.826985000	0.854370000
1	3.852175000	-0.793607000	-0.902061000
1	1.842310000	1.924318000	0.043617000
6	-2.091202000	-1.438402000	0.028110000
6	-2.205426000	0.030853000	-0.007773000
8	-1.236413000	0.829534000	-0.005925000
8	-3.395703000	0.516772000	-0.022510000
1	-1.078040000	-1.762048000	-0.196390000
1	-2.809329000	-1.874260000	-0.665781000
1	-2.364463000	-1.768633000	1.034038000
1	-3.390370000	1.488946000	-0.024855000

3. Ac_3H^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -687,269088$

8	-3.035719000	0.307740000	0.034683000
8	-5.105432000	-0.451745000	0.049539000
6	-3.809614000	-0.644108000	0.014394000
6	-3.416260000	-2.074724000	-0.052289000
1	-1.573166000	0.254891000	0.004190000
1	-5.294214000	0.497629000	0.089154000
1	-3.836727000	-2.516794000	-0.956550000

1	-2.334611000	-2.181407000	-0.053273000
1	-3.846030000	-2.604483000	0.798480000
8	4.382548000	-1.899451000	-0.005112000
8	2.553364000	-0.672598000	-0.013792000
6	3.777896000	-0.735828000	0.005777000
6	4.705620000	0.423597000	0.042809000
1	3.720542000	-2.606346000	-0.029124000
1	4.157375000	1.362049000	0.048101000
1	5.332032000	0.350562000	0.932598000
1	5.365804000	0.380016000	-0.824173000
8	1.276007000	1.450333000	-0.002327000
8	-0.539160000	0.234899000	-0.005761000
6	0.016143000	1.377601000	-0.005750000
6	-0.757996000	2.639641000	-0.042488000
1	1.786742000	0.529971000	-0.006539000
1	-1.745036000	2.512663000	0.396746000
1	-0.200713000	3.427410000	0.459112000
1	-0.879602000	2.923343000	-1.091270000

4. Ac_4H^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -916,263522$

8	0.021828000	-1.404665000	-0.007990000
8	-1.747116000	-2.752620000	-0.006301000
6	-0.545195000	-2.619748000	-0.009810000
6	0.432474000	-3.739800000	-0.016633000
1	-0.676849000	-0.708306000	-0.003789000
1	1.075700000	-3.673199000	0.861916000
1	-0.100337000	-4.686229000	-0.016422000
1	1.067612000	-3.669204000	-0.900756000
8	-3.745762000	-1.052320000	0.013555000
8	-2.103781000	0.427841000	0.004952000
6	-3.320052000	0.162624000	0.011915000
6	-4.381248000	1.203232000	0.007796000
1	-2.989238000	-1.706877000	0.005090000
1	-5.088045000	1.000019000	0.812084000
1	-3.962326000	2.200550000	0.115727000
1	-4.931304000	1.134475000	-0.932251000
8	-1.076664000	2.720392000	0.014608000
8	0.651891000	1.401143000	-0.012086000
6	0.183332000	2.575587000	0.001645000
6	1.033260000	3.786315000	-0.023009000
1	-1.556475000	1.799546000	0.008610000
1	2.059928000	3.557724000	0.254745000
1	1.018886000	4.184018000	-1.040786000
1	0.609486000	4.543716000	0.634215000
8	3.035617000	0.973045000	0.006276000
8	2.785917000	-1.247062000	0.002989000

6	3.514441000	-0.162698000	0.009324000
6	4.976677000	-0.407870000	0.020797000
1	1.721184000	1.261364000	-0.007264000
1	1.815963000	-1.091373000	-0.002451000
1	5.248409000	-0.998539000	-0.854913000
1	5.514826000	0.535346000	0.023067000
1	5.235008000	-0.994922000	0.903007000

5. Ac_5H^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -1145,253236$

8	0.690356000	-0.772660000	2.019839000
8	-0.941355000	-1.511679000	0.715898000
6	-0.563269000	-0.927325000	1.738193000
6	-1.509203000	-0.379393000	2.748304000
1	1.263502000	-1.146875000	1.294045000
1	-1.754008000	-1.180200000	3.449746000
1	-1.050660000	0.434584000	3.304709000
1	-2.431576000	-0.053546000	2.271837000
8	-3.458780000	-1.565168000	-0.100741000
8	-3.270306000	0.622995000	-0.490763000
6	-3.932075000	-0.417368000	-0.487829000
6	-5.350718000	-0.456646000	-0.930385000
1	-2.510345000	-1.515557000	0.200249000
1	-5.964120000	-0.912126000	-0.152967000
1	-5.703214000	0.544601000	-1.160174000
1	-5.425362000	-1.091313000	-1.814854000
8	4.070622000	0.206870000	0.131203000
8	2.140979000	1.247852000	-0.056573000
6	3.368591000	1.297731000	0.031292000
6	4.166735000	2.552402000	0.043218000
1	3.473090000	-0.583288000	0.125292000
1	1.214773000	2.270360000	-0.228425000
1	3.533903000	3.420307000	-0.124249000
1	4.667084000	2.640283000	1.008781000
1	4.942279000	2.496396000	-0.720563000
8	0.667336000	-2.903660000	-0.947908000
8	2.243676000	-1.763756000	0.112132000
6	1.909246000	-2.554789000	-0.772640000
6	2.871013000	-3.190861000	-1.709951000
1	0.075017000	-2.414139000	-0.321254000
1	2.543617000	-3.030564000	-2.737082000
1	3.872581000	-2.797226000	-1.559424000
1	2.869566000	-4.267550000	-1.532336000
8	0.471401000	3.011228000	-0.409795000
8	-0.901761000	1.322104000	-0.257227000
6	-0.704045000	2.559712000	-0.474990000
6	-1.799818000	3.491608000	-0.828450000

1	-1.884578000	1.000976000	-0.347771000
1	-2.769877000	3.099112000	-0.532690000
1	-1.608952000	4.463723000	-0.378078000
1	-1.788806000	3.618612000	-1.913878000

ii. Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMaH^+
avec $x = 1 \text{ à } 5$

1. AcMaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -325,110361$

7	-2.263076000	-0.700561000	-0.000406000
6	-3.065848000	0.551740000	0.000369000
1	-2.464472000	-1.269979000	0.821613000
1	-2.464341000	-1.268864000	-0.823236000
1	-2.811140000	1.125816000	-0.887304000
1	-2.811862000	1.124274000	0.889246000
1	-4.126007000	0.307841000	-0.000257000
8	2.240388000	1.146874000	-0.000195000
6	1.439223000	0.105033000	0.000022000
6	2.165144000	-1.192341000	0.000241000
8	0.223827000	0.242901000	0.000036000
1	1.716895000	1.961381000	-0.000345000
1	-1.232352000	-0.469213000	-0.000244000
1	2.810375000	-1.243017000	-0.877661000
1	2.810589000	-1.242626000	0.878004000
1	1.469012000	-2.026479000	0.000505000

2. Ac_2MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -554,101335$

6	3.447347000	-1.610122000	0.076857000
6	2.216699000	-0.786024000	-0.036148000
8	1.094451000	-1.471534000	0.099853000
8	2.213281000	0.417986000	-0.237955000
8	-1.255929000	-0.066413000	-0.101992000
6	-2.314962000	-0.677636000	-0.002995000
6	-3.661928000	-0.060664000	-0.107207000
8	-2.355436000	-1.973588000	0.210750000
1	-0.564694000	1.694751000	-0.423741000
1	4.326901000	-0.979402000	-0.013133000
1	3.449536000	-2.132255000	1.034172000
1	3.445773000	-2.367788000	-0.707957000
1	-1.466017000	-2.351546000	0.273457000
1	-4.210659000	-0.533496000	-0.922746000
1	-4.217836000	-0.254560000	0.810953000
1	-3.583455000	1.008961000	-0.279411000
1	0.321434000	-0.871484000	0.011231000
7	0.285070000	2.272569000	-0.494277000

6	0.372196000	3.270145000	0.597544000
1	0.306302000	2.714818000	-1.411569000
1	1.078212000	1.578581000	-0.437427000
1	0.349563000	2.744589000	1.549575000
1	-0.466822000	3.959966000	0.535498000
1	1.309217000	3.815083000	0.507478000

3. Ac_3MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -783,092672$

6	-3.718264000	1.849685000	-0.205726000
6	-2.864154000	0.633592000	-0.116006000
8	-3.286367000	-0.494862000	-0.016574000
8	-1.549368000	0.882272000	-0.155152000
8	-1.904763000	-2.758005000	0.127506000
6	-0.635030000	-2.510193000	0.101358000
6	0.233561000	-3.711668000	0.212496000
8	-0.185785000	-1.356846000	0.010660000
8	2.505594000	-1.177403000	-0.031684000
6	3.064385000	0.003592000	-0.123638000
6	4.552699000	-0.035831000	-0.138305000
8	2.411049000	1.035639000	-0.188545000
1	-1.048095000	0.013500000	-0.090738000
1	-3.527553000	2.364771000	-1.148490000
1	-4.764901000	1.564003000	-0.151455000
1	-3.479579000	2.530900000	0.612246000
1	-2.445506000	-1.923559000	0.076310000
1	-0.174590000	-4.519166000	-0.393122000
1	1.256138000	-3.487099000	-0.079036000
1	0.221718000	-4.043325000	1.253007000
1	1.517378000	-1.119528000	-0.021710000
1	4.889684000	-0.653929000	-0.971122000
1	4.956295000	0.968643000	-0.227377000
1	4.909392000	-0.505511000	0.779115000
1	1.244519000	2.150326000	-0.329645000
7	0.475422000	2.862980000	-0.344635000
6	0.575666000	3.761908000	0.828226000
1	-0.405522000	2.325201000	-0.337900000
1	0.536631000	3.379362000	-1.220293000
1	1.536284000	4.271535000	0.806083000
1	0.506082000	3.160016000	1.731463000
1	-0.232393000	4.490125000	0.804986000

4. Ac_4MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -1012,090367$

6	-4.223706000	-1.293640000	-0.724271000
6	-3.076177000	-0.483826000	-0.234115000
8	-2.073929000	-0.973946000	0.290752000

8	-3.201179000	0.798994000	-0.415208000
8	0.861214000	3.182110000	-0.554411000
6	-0.427453000	2.964754000	-0.496416000
6	-1.249830000	4.019863000	-1.149940000
8	-0.886761000	1.970046000	0.056932000
8	3.241791000	-0.888735000	-0.267069000
6	3.108361000	0.404968000	-0.190037000
6	4.262578000	1.174650000	-0.727252000
8	2.099182000	0.933412000	0.279310000
1	-2.359876000	1.280306000	-0.178535000
1	-5.161533000	-0.825162000	-0.428517000
1	-4.196173000	-1.308715000	-1.815664000
1	-4.165312000	-2.310685000	-0.345730000
1	1.356968000	2.415585000	-0.175479000
1	-2.310109000	3.811316000	-1.033279000
1	-1.007175000	4.988640000	-0.712288000
1	-0.992741000	4.069890000	-2.208724000
1	2.409692000	-1.363446000	0.000927000
1	4.187268000	2.222821000	-0.450362000
1	5.195112000	0.746148000	-0.361922000
1	4.265739000	1.082902000	-1.815126000
1	0.760431000	0.323431000	1.282464000
7	0.022830000	-0.059385000	1.902189000
6	-0.313768000	0.851404000	3.011699000
1	0.357570000	-0.966878000	2.220071000
1	-0.786474000	-0.250147000	1.282401000
1	-0.673092000	1.786583000	2.590516000
1	0.573084000	1.034545000	3.615034000
1	-1.090306000	0.402832000	3.628189000
8	-0.817904000	-3.276406000	-0.371848000
6	0.473087000	-3.099251000	-0.262684000
6	1.287737000	-4.197970000	-0.849730000
8	0.943074000	-2.102576000	0.279860000
1	-1.310099000	-2.482501000	-0.048048000
1	0.968996000	-5.151034000	-0.427158000
1	1.103754000	-4.242841000	-1.924126000
1	2.345596000	-4.036800000	-0.660030000

5. Ac_5MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -1241,087196$

6	-5.069824000	-1.141081000	-0.198030000
6	-3.832620000	-0.322809000	-0.061733000
8	-4.038579000	0.965547000	-0.103131000
8	-2.705274000	-0.791030000	0.079922000
8	-1.700137000	2.240784000	-0.003982000
6	-1.472159000	3.433946000	-0.198080000
6	-2.537021000	4.455994000	-0.396256000

8	-0.260894000	3.912075000	-0.249318000
8	1.708597000	2.148635000	-0.000711000
6	2.901191000	2.434092000	-0.119498000
8	3.829172000	1.522005000	-0.091730000
6	3.406783000	3.822170000	-0.304059000
8	-2.150185000	-3.340885000	-0.190750000
6	-0.874751000	-3.591832000	-0.216736000
6	-0.533346000	-5.024689000	-0.433181000
8	-0.030006000	-2.705409000	-0.074899000
8	2.726685000	-0.863614000	0.085777000
6	3.284570000	-1.939966000	-0.109125000
7	-0.005115000	0.019187000	0.652773000
6	-0.017531000	-0.068871000	2.122348000
6	4.758423000	-2.105680000	-0.250245000
8	2.613413000	-3.055781000	-0.209530000
1	-3.178361000	1.459559000	-0.042778000
1	-5.766689000	-0.871387000	0.596186000
1	-5.552589000	-0.905409000	-1.146991000
1	-4.841746000	-2.202788000	-0.149217000
1	0.437007000	3.209041000	-0.138694000
1	-2.416379000	5.250080000	0.341010000
1	-2.418334000	4.907216000	-1.382114000
1	-3.524115000	4.009591000	-0.308451000
1	-2.339385000	-2.364658000	-0.069030000
1	1.634739000	-2.897373000	-0.141157000
1	-1.037747000	-5.633904000	0.317004000
1	-0.909268000	-5.334087000	-1.409370000
1	0.541356000	-5.179917000	-0.384683000
1	3.431162000	0.610022000	0.002795000
1	3.942807000	3.882803000	-1.251938000
1	2.589519000	4.538694000	-0.292253000
1	4.120457000	4.052429000	0.487477000
1	5.267617000	-1.150004000	-0.155407000
1	5.116212000	-2.796710000	0.513699000
1	4.978195000	-2.552241000	-1.220481000
1	0.876944000	0.426681000	0.323233000
1	-0.759720000	0.631221000	0.321082000
1	-0.968898000	-0.486893000	2.444205000
1	0.799133000	-0.710371000	2.446227000
1	0.108628000	0.926515000	2.543290000
1	-0.119375000	-0.918684000	0.241336000

iii. Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMaH^+ avec $x = 1$ à 5, contenant une liaison C-N

1. AcMaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -325,083082$

6	0.662573000	1.474995000	-0.168466000
6	0.495899000	-0.006686000	0.037333000
8	0.462047000	-0.299580000	1.373768000
8	1.379042000	-0.800554000	-0.663546000
7	-0.838572000	-0.480494000	-0.564927000
6	-2.064916000	0.085621000	0.051811000
1	-2.929398000	-0.450133000	-0.335188000
1	-2.140438000	1.139253000	-0.205621000
1	-1.992028000	-0.037848000	1.129949000
1	-0.808243000	-0.290136000	-1.568906000
1	2.250496000	-0.393445000	-0.721891000
1	0.867504000	-1.161333000	1.532582000
1	1.660492000	1.754409000	0.171334000
1	-0.048472000	2.031335000	0.440361000
1	0.555232000	1.748971000	-1.219121000
1	-0.835186000	-1.500124000	-0.474853000

2. Ac_2MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -554,078758$

6	-1.550610000	-0.477543000	0.040628000
6	-1.373206000	-0.468720000	1.536331000
8	-0.685753000	-1.418104000	-0.529834000
7	-1.132572000	0.833775000	-0.567178000
8	-2.838880000	-0.672426000	-0.396710000
6	-1.795192000	2.047676000	-0.039586000
1	-1.444275000	2.235169000	0.972184000
1	-2.873795000	1.905122000	-0.057859000
1	-1.519268000	2.889015000	-0.671907000
1	-0.080879000	0.886515000	-0.436621000
1	-1.156716000	-1.913226000	-1.211705000
1	-3.363204000	-1.154727000	0.251249000
1	-1.561758000	-1.475519000	1.909816000
1	-2.061901000	0.227040000	2.014484000
1	-0.348926000	-0.199078000	1.795262000
1	-1.313200000	0.752449000	-1.569544000
8	1.479252000	0.881497000	-0.073920000
6	2.387713000	0.061300000	-0.034575000
8	2.171485000	-1.230864000	-0.168473000
1	1.220833000	-1.398929000	-0.305104000
6	3.815763000	0.415661000	0.165378000
1	4.381076000	0.124874000	-0.721459000
1	4.219141000	-0.149487000	1.005897000
1	3.915231000	1.483281000	0.337990000

3. Ac_3MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -783,068861$

7	1.406550000	0.223159000	0.973035000
6	2.390834000	-0.028945000	2.046509000
6	1.978606000	0.320900000	-0.457764000
8	2.546869000	-0.885850000	-0.741857000
8	0.889256000	0.636504000	-1.255130000
6	3.002794000	1.414185000	-0.548851000
1	2.598165000	2.363805000	-0.195805000
1	3.895690000	1.153294000	0.016107000
1	3.277328000	1.517643000	-1.597002000
1	1.864163000	-1.568744000	-0.833549000
1	0.275147000	-0.117001000	-1.244614000
1	3.020342000	-0.863929000	1.746703000
1	0.846897000	1.057476000	1.155329000
1	2.997064000	0.860349000	2.201687000
1	1.856823000	-0.271690000	2.963233000
1	0.716264000	-0.542021000	0.910552000
8	-1.430057000	0.890806000	0.572445000
6	-1.863310000	1.912048000	0.048152000
8	-1.150969000	2.575976000	-0.836541000
1	-0.337817000	2.071501000	-1.041233000
6	-3.195690000	2.507754000	0.323532000
1	-3.823857000	2.382651000	-0.560708000
1	-3.093955000	3.578797000	0.497125000
1	-3.659681000	2.020838000	1.176731000
8	-2.215032000	-1.709894000	0.429089000
1	-1.996990000	-0.762474000	0.592560000
6	-1.189073000	-2.344392000	-0.069995000
8	-0.100079000	-1.788760000	-0.233468000
6	-1.454478000	-3.761285000	-0.426222000
1	-1.981239000	-4.256845000	0.388697000
1	-0.525952000	-4.275278000	-0.657949000
1	-2.112241000	-3.782335000	-1.297585000

4. Ac_4MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -1012,065676$

6	-0.078180000	-1.022765000	2.594404000
7	0.041556000	-0.980779000	1.125731000
1	-0.743249000	-0.452163000	0.716985000
1	0.888016000	-0.466058000	0.819507000
6	0.052688000	-2.323034000	0.412357000
8	-1.136413000	-2.951294000	0.636911000
1	-1.854075000	-2.450176000	0.216415000
6	1.188159000	-3.179685000	0.896683000
1	1.007487000	-3.506747000	1.918921000
1	2.136316000	-2.642762000	0.841813000
1	1.237679000	-4.058502000	0.256686000
8	0.269512000	-1.997648000	-0.931417000

1	-0.529598000	-1.581563000	-1.292078000
1	-0.271942000	-0.013171000	2.951211000
1	-0.903158000	-1.679314000	2.863669000
1	0.849114000	-1.389980000	3.028077000
8	-2.196040000	-0.683266000	-0.549038000
6	-3.078694000	0.120521000	-0.858830000
8	-2.966437000	1.392111000	-0.603165000
1	-2.094532000	1.586213000	-0.164210000
6	-4.346701000	-0.266231000	-1.531967000
1	-4.327688000	-1.316616000	-1.808935000
1	-5.178144000	-0.077410000	-0.850595000
1	-4.501130000	0.359682000	-2.410803000
8	-0.568970000	1.798735000	0.464517000
6	0.046904000	2.849246000	0.619941000
8	1.353382000	2.873228000	0.702809000
1	1.727418000	1.975095000	0.545292000
6	-0.589372000	4.190578000	0.723737000
1	-0.209414000	4.708577000	1.604193000
1	-0.306730000	4.783600000	-0.147653000
1	-1.671445000	4.101969000	0.773427000
8	2.234974000	0.384374000	0.031141000
6	2.949565000	0.098610000	-0.930012000
6	4.148659000	0.879287000	-1.330801000
1	4.995849000	0.205660000	-1.459401000
1	3.958046000	1.346642000	-2.298515000
1	4.375967000	1.639961000	-0.589028000
8	2.699210000	-0.931702000	-1.693396000
1	1.852406000	-1.362958000	-1.435058000

5. Ac_5MaH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -1241,056853$

6	-4.351626000	-2.159046000	-1.752325000
6	-3.464380000	-1.213826000	-1.023203000
8	-2.429151000	-1.549514000	-0.446592000
8	-3.858067000	0.026762000	-1.037537000
8	2.360186000	-2.780982000	-1.231335000
6	3.031214000	-1.677445000	-1.046091000
6	4.347786000	-1.639561000	-1.738090000
8	2.595746000	-0.766089000	-0.342815000
8	-0.005552000	-2.528291000	0.056265000
6	-0.087575000	-1.975396000	1.330444000
6	1.052209000	-2.482566000	2.171283000
8	-1.272208000	-2.229797000	1.961688000
8	1.324459000	1.993276000	0.097967000
6	2.425286000	2.480168000	-0.154058000
6	2.691275000	3.941006000	-0.266469000
8	3.472897000	1.726533000	-0.344693000

8	-1.924210000	1.473199000	0.014850000
6	-1.945851000	2.704523000	0.007876000
6	-3.190580000	3.508818000	-0.143840000
8	-0.861491000	3.415114000	0.126136000
1	-3.174903000	0.593942000	-0.580517000
1	-4.317084000	-1.923050000	-2.817325000
1	-4.031113000	-3.184490000	-1.590577000
1	-5.381858000	-2.022477000	-1.423847000
1	1.492693000	-2.736232000	-0.761628000
1	4.812812000	-0.662451000	-1.635650000
1	4.994676000	-2.402061000	-1.301012000
1	4.215422000	-1.891020000	-2.790183000
1	3.204874000	0.768860000	-0.304189000
1	-2.003114000	-2.089556000	1.339489000
1	3.464018000	4.220028000	0.450648000
1	3.079897000	4.158566000	-1.261911000
1	1.787723000	4.517425000	-0.084923000
1	-0.038981000	2.841640000	0.130169000
1	-3.217154000	4.290586000	0.614596000
1	-3.171868000	4.000776000	-1.117954000
1	-4.073790000	2.879277000	-0.071080000
1	-0.853665000	-2.397025000	-0.410577000
1	0.935042000	-2.158036000	3.203370000
1	1.017718000	-3.570098000	2.147606000
1	2.009690000	-2.139796000	1.779567000
7	0.035050000	-0.465295000	1.128439000
1	0.883849000	-0.289252000	0.569501000
1	-0.757476000	-0.136276000	0.556518000
6	0.065405000	0.317680000	2.381072000
1	-0.738609000	-0.029489000	3.026335000
1	1.027725000	0.183844000	2.868944000
1	-0.071736000	1.365602000	2.134488000

iv. Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMa sous forme de diol avec $x = 1$ à 5

1. $AcMa$; $E_{ZPE} = -324,729378$

6	0.412267000	-0.024196000	-0.001968000
8	0.485326000	-0.977951000	-1.041146000
7	-0.754522000	0.791133000	-0.223951000
8	0.373538000	-0.772117000	1.185180000
1	-0.669919000	1.659587000	0.285682000
6	1.646766000	0.849646000	0.048429000
1	-0.003787000	-1.629011000	0.966613000
1	0.179928000	-0.535610000	-1.838274000

6	-2.030063000	0.150207000	0.042009000
1	2.525012000	0.208529000	0.094864000
1	1.700174000	1.479235000	-0.840294000
1	1.626119000	1.480035000	0.938920000
1	-2.835726000	0.827535000	-0.242203000
1	-2.124208000	-0.746722000	-0.572741000
1	-2.160668000	-0.134899000	1.091992000

2. Ac_2Ma ; $E_{ZPE} = -553,719128$

6	1.494813000	-0.439988000	-0.038181000
8	1.019497000	-1.387332000	-0.940310000
7	0.941542000	0.863979000	-0.472114000
8	1.077813000	-0.681201000	1.265486000
1	1.161955000	0.960423000	-1.458520000
6	3.004065000	-0.492784000	-0.062735000
1	0.125528000	-0.859972000	1.234623000
1	0.070034000	-1.491575000	-0.774951000
6	1.421477000	2.023761000	0.275446000
1	3.314493000	-1.505572000	0.187126000
1	3.374546000	-0.242440000	-1.057717000
1	3.423581000	0.193872000	0.671276000
1	2.474355000	2.249714000	0.084909000
1	0.823137000	2.896015000	0.008628000
1	1.290584000	1.828462000	1.339296000
1	-0.651114000	0.927878000	-0.406941000
8	-1.681986000	1.042868000	-0.370208000
8	-1.592828000	-1.086525000	0.262154000
6	-2.238335000	-0.080096000	-0.000717000
6	-3.730860000	-0.028396000	0.073060000
1	-4.031578000	0.750124000	0.774895000
1	-4.131888000	0.239767000	-0.904899000
1	-4.121354000	-0.992016000	0.388865000

3. Ac_3Ma ; $E_{ZPE} = -782,703504$

6	0.116263000	1.395024000	-0.489838000
8	-0.205432000	0.294902000	-1.310904000
7	0.289261000	0.854019000	0.867780000
8	1.292953000	1.999917000	-0.903795000
1	-0.571640000	0.345835000	1.084919000
6	-1.001520000	2.402443000	-0.606709000
1	1.954419000	1.302343000	-1.021301000
1	0.599185000	-0.255789000	-1.376701000
6	0.546985000	1.859523000	1.896766000
1	-0.742622000	3.312289000	-0.067380000
1	-1.141407000	2.646467000	-1.658329000

1	-1.924023000	1.988280000	-0.198231000
1	0.829661000	1.354246000	2.820800000
1	1.375696000	2.492084000	1.579698000
1	-0.325040000	2.487190000	2.098141000
1	-1.699664000	-0.500868000	-1.186398000
8	-2.563170000	-0.983017000	-1.119602000
8	-2.380435000	-0.447751000	1.038608000
6	-2.984131000	-0.984088000	0.132705000
6	-4.280072000	-1.710369000	0.307473000
1	-4.586502000	-1.673811000	1.349341000
1	-5.040894000	-1.254847000	-0.327044000
1	-4.161773000	-2.745418000	-0.014672000
1	1.411528000	-0.180963000	0.976641000
8	2.195665000	-0.879950000	1.119047000
8	2.360823000	-0.705222000	-1.090208000
6	2.737386000	-1.183584000	-0.021921000
6	3.863284000	-2.164077000	0.064175000
1	4.637447000	-1.769364000	0.722810000
1	3.498691000	-3.091285000	0.507620000
1	4.269721000	-2.354784000	-0.925431000

4. Ac_4Ma ; $E_{ZPE} = -1011,685671$

6	2.268078000	-0.821101000	0.082110000
8	1.900767000	-0.048789000	-1.020436000
7	1.168374000	-0.702665000	1.062422000
8	2.433061000	-2.162195000	-0.243127000
1	0.991722000	0.292468000	1.183096000
6	3.586791000	-0.293047000	0.594536000
1	1.656683000	-2.428997000	-0.758236000
1	1.172550000	-0.511194000	-1.467735000
6	1.412938000	-1.336398000	2.355578000
1	4.309827000	-0.326528000	-0.218514000
1	3.470428000	0.737714000	0.932864000
1	3.953152000	-0.908842000	1.414638000
1	2.186341000	-0.828133000	2.937559000
1	0.486829000	-1.332420000	2.931822000
1	1.715749000	-2.369953000	2.189780000
1	-1.048901000	1.642303000	1.295432000
8	-1.847386000	1.179956000	1.673969000
8	-2.446927000	1.096723000	-0.470726000
6	-2.653248000	0.821998000	0.701892000
6	-3.833177000	0.034041000	1.158979000
1	-4.585953000	0.002210000	0.375512000
1	-3.484424000	-0.977309000	1.374058000
1	-4.242095000	0.457419000	2.075115000
1	-1.137244000	1.895184000	-1.080272000

8	-0.332099000	2.358441000	-1.445969000
8	0.348243000	2.250333000	0.671159000
6	0.548127000	2.557268000	-0.501027000
6	1.819937000	3.173521000	-0.968193000
1	1.624492000	3.917628000	-1.738372000
1	2.351964000	3.610174000	-0.126667000
1	2.419018000	2.370894000	-1.401925000
1	-0.158511000	-1.287507000	0.556492000
8	-1.109897000	-1.648397000	0.268810000
8	-0.086848000	-1.933907000	-1.683175000
6	-1.104241000	-1.953935000	-1.000140000
6	-2.445525000	-2.298244000	-1.561672000
1	-3.009201000	-2.911856000	-0.860120000
1	-2.988648000	-1.362447000	-1.710889000
1	-2.331790000	-2.804092000	-2.517006000

v. Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xMa sous forme de peptide avec $x = 1$ à 5

1. $AcMa$; $E_{ZPE} = -324,752543$

8	-0.316082000	-0.811812000	-0.000009000
6	0.260745000	0.266712000	-0.000086000
7	1.609969000	0.356603000	-0.000084000
6	-0.469800000	1.583839000	-0.000040000
6	2.476352000	-0.799173000	0.000180000
1	2.021653000	1.274561000	-0.000050000
1	-0.200769000	2.165046000	-0.884010000
1	-0.202915000	2.163568000	0.885557000
1	-1.542731000	1.406109000	-0.001399000
1	1.845009000	-1.685458000	0.000027000
1	3.108127000	-0.816159000	0.890499000
1	3.108598000	-0.816182000	-0.889800000
8	-3.090570000	-0.492075000	-0.000254000
1	-3.601508000	-1.301656000	0.001632000
1	-2.155816000	-0.763225000	-0.000090000

2. Ac_2Ma ; $E_{ZPE} = -553,736650$

3. Ac_3Ma ; $E_{ZPE} = -782,721898$

8	-2.155859000	-1.829657000	0.740067000
6	-0.933912000	-1.935220000	0.586585000
7	-0.351587000	-1.941802000	-0.612862000
6	-0.026978000	-2.070667000	1.774673000

6	-1.103840000	-1.695856000	-1.820236000
1	0.655778000	-1.824270000	-0.642617000
1	1.005504000	-2.274333000	1.494668000
1	-0.405524000	-2.867262000	2.414407000
1	-0.071961000	-1.138316000	2.339224000
1	-1.361272000	-0.638697000	-1.918639000
1	-2.025253000	-2.277398000	-1.804799000
1	-0.505775000	-2.002112000	-2.677437000
8	-3.517770000	0.162761000	-0.302241000
1	-3.048799000	-0.641504000	0.041118000
1	-4.403479000	0.143748000	0.064610000
1	1.327013000	0.896373000	0.030695000
8	2.312816000	1.018067000	0.110037000
8	2.466333000	-1.134142000	-0.472892000
6	2.987246000	-0.083010000	-0.168023000
6	4.468089000	0.110599000	-0.063248000
1	4.721348000	0.447683000	0.942365000
1	4.979057000	-0.821787000	-0.287612000
1	4.782781000	0.888828000	-0.759322000
1	-2.652359000	1.466943000	-0.113267000
8	-2.161809000	2.343668000	0.004737000
8	-0.335181000	1.080465000	-0.019161000
6	-0.869467000	2.177519000	0.066990000
6	-0.115076000	3.457228000	0.253475000
1	-0.354238000	4.136757000	-0.564907000
1	-0.442116000	3.932252000	1.178903000
1	0.955800000	3.272845000	0.286952000

4. Ac_4Ma ; $E_{ZPE} = -1011,705325$

8	1.578994000	-2.323408000	-0.294843000
6	0.489293000	-1.809966000	-0.558289000
7	-0.592951000	-2.055611000	0.186536000
6	0.303997000	-0.859838000	-1.707493000
6	-0.517899000	-2.904579000	1.353142000
1	-1.469256000	-1.608502000	-0.060358000
1	1.062678000	-1.049178000	-2.464354000
1	0.416664000	0.159752000	-1.336274000
1	-0.689928000	-0.951552000	-2.144978000
1	-0.146080000	-3.894850000	1.085777000
1	-1.515751000	-3.001434000	1.778746000
1	0.155339000	-2.478925000	2.100183000
8	3.781711000	-1.296850000	-1.333259000
1	4.531058000	-1.663252000	-0.860135000
1	2.973523000	-1.733144000	-0.952173000
1	-1.988234000	1.451913000	-0.202433000
8	-2.789289000	1.594001000	-0.782484000

8	-3.061886000	-0.604887000	-0.526276000
6	-3.421824000	0.458980000	-0.992618000
6	-4.629898000	0.615622000	-1.861272000
1	-5.320732000	1.321851000	-1.399695000
1	-4.332046000	1.032122000	-2.824092000
1	-5.113402000	-0.347392000	-2.001236000
1	1.310395000	0.620337000	1.770781000
8	0.528645000	0.403240000	2.366027000
8	-0.632266000	1.287478000	0.695727000
6	-0.591399000	0.725767000	1.784700000
6	-1.821965000	0.371263000	2.555823000
1	-2.511656000	-0.154540000	1.895288000
1	-1.581119000	-0.237980000	3.423272000
1	-2.306507000	1.293485000	2.880582000
1	3.582444000	0.265587000	-1.232933000
8	3.364315000	1.255282000	-1.227506000
8	2.515347000	0.756187000	0.755204000
6	2.717724000	1.567691000	-0.137909000
6	2.228182000	2.978134000	-0.076966000
1	2.520882000	3.418610000	0.875817000
1	2.613049000	3.568989000	-0.904295000
1	1.137499000	2.950589000	-0.108669000

vi. Coordonnées cartésiennes des complexes Ac_xWH^+
sous forme de peptide avec $x = 1$ à 5

1. AcWH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -305,693287$

8	-0.411043000	1.254840000	0.001529000
6	-0.735467000	0.001607000	-0.017586000
6	-2.141092000	-0.445363000	0.015468000
8	0.190726000	-0.833947000	-0.038979000
1	-1.174241000	1.850519000	0.015766000
1	1.172365000	-0.453226000	-0.022956000
1	-2.776284000	0.201336000	-0.590724000
1	-2.209065000	-1.475036000	-0.326940000
1	-2.486677000	-0.399061000	1.052879000
8	2.541102000	-0.066640000	0.029580000
1	3.262231000	-0.700258000	0.105518000
1	2.904751000	0.804231000	-0.157878000

2. Ac_2WH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -534,691872$

6	-2.712076000	-1.414910000	0.020719000
6	-1.309546000	-0.929039000	-0.009877000

8	-1.087958000	0.381057000	0.015575000
8	-0.343901000	-1.670686000	-0.031753000
8	2.044976000	-1.000392000	-0.016178000
6	2.355942000	0.218021000	0.016513000
6	3.778196000	0.602391000	-0.007783000
8	1.492489000	1.167537000	0.048305000
1	1.022330000	-1.248215000	-0.023656000
1	-3.066575000	-1.374316000	1.053771000
1	-3.365224000	-0.789474000	-0.586124000
1	-2.740475000	-2.447790000	-0.315905000
1	0.542551000	0.881564000	0.035462000
1	3.930354000	1.526599000	0.545517000
1	4.391730000	-0.206416000	0.381179000
1	4.055347000	0.779355000	-1.050801000
1	-1.909022000	0.960753000	0.011390000
8	-3.171829000	1.911173000	-0.031779000
1	-3.404806000	2.463261000	-0.784707000
1	-3.601530000	2.286383000	0.743087000

3. Ac_3WH^+ ; $E_{\text{ZPE}} = -763,684554$

8	1.845905000	1.559275000	-0.021861000
8	2.009362000	-0.611870000	0.022288000
6	2.572269000	0.541163000	-0.004011000
6	4.045168000	0.700884000	0.017194000
1	0.750596000	1.362227000	-0.010688000
1	2.643021000	-1.393141000	0.018071000
1	4.339422000	0.930130000	1.044602000
1	4.555907000	-0.204683000	-0.302615000
1	4.325534000	1.549085000	-0.604215000
8	-1.171453000	-1.652548000	0.005925000
8	-3.179365000	-0.690661000	0.003720000
6	-2.491206000	-1.698190000	0.007376000
6	-3.050792000	-3.075221000	0.011447000
1	-0.881120000	-0.718244000	0.002133000
1	-2.672334000	-3.619416000	0.877150000
1	-4.135742000	-3.032211000	0.037047000
1	-2.716554000	-3.602750000	-0.882702000
8	-2.627557000	1.788121000	-0.020795000
8	-0.531394000	1.110396000	-0.005223000
6	-1.377576000	2.038351000	-0.014453000
6	-0.994816000	3.473604000	0.007098000
1	-2.828007000	0.784524000	-0.010032000
1	-1.157966000	3.850943000	1.019057000
1	0.048905000	3.615016000	-0.263148000
1	-1.645613000	4.035078000	-0.661018000
8	3.616677000	-2.634147000	-0.031564000

1	3.617565000	-3.238436000	-0.780842000
1	3.840708000	-3.150193000	0.749374000

4. Ac_5WH^+ ; $E_{ZPE} = -1221,659220$

1	0.813736000	-0.577245000	-1.292217000
8	0.932368000	-2.251586000	-0.715039000
8	2.909818000	-2.001595000	0.252413000
6	1.838012000	-2.682855000	0.010675000
6	1.792888000	-4.023169000	0.657359000
1	0.805403000	-4.468677000	0.565977000
1	2.530421000	-4.666492000	0.174042000
1	2.076305000	-3.934517000	1.705439000
1	2.904750000	-1.122821000	-0.241677000
8	2.908633000	0.287347000	-0.957602000
8	0.800494000	0.337182000	-1.662415000
6	2.005246000	0.864390000	-1.541523000
6	2.170224000	2.195639000	-2.182862000
1	2.547191000	2.036175000	-3.195518000
1	1.222227000	2.724678000	-2.245467000
1	2.904833000	2.775574000	-1.629678000
1	0.213376000	2.996042000	0.361381000
8	-0.569439000	3.377345000	-0.162322000
8	-1.626746000	1.614587000	0.645519000
6	-1.622984000	2.652677000	-0.041885000
6	-2.817628000	3.114981000	-0.797772000
1	-2.776793000	2.669290000	-1.794546000
1	-3.734715000	2.794461000	-0.307359000
1	-2.800662000	4.196783000	-0.908251000
1	-0.146581000	0.809451000	1.284543000
8	0.673508000	0.431760000	1.673737000
8	1.452424000	2.432222000	1.097272000
6	1.622883000	1.348688000	1.635439000
6	2.889222000	0.963645000	2.309715000
1	3.024217000	-0.115400000	2.305313000
1	3.724167000	1.463861000	1.825716000
1	2.834000000	1.303337000	3.346441000
1	-2.766203000	0.747290000	0.788312000
8	-3.518161000	0.034778000	0.961044000
8	-2.309432000	-1.105645000	-0.446602000
6	-3.293114000	-1.049555000	0.349382000
6	-4.210671000	-2.191432000	0.566529000
1	-5.019907000	-2.114756000	-0.164344000
1	-3.695078000	-3.138393000	0.414670000
1	-4.644570000	-2.136849000	1.562113000
1	-2.055455000	-2.053876000	-0.840133000
8	-1.427185000	-3.242491000	-1.224976000

1	-1.551559000	-3.628033000	-2.096716000
1	-0.463828000	-3.029182000	-1.096617000

vii. Coordonnées cartésiennes des complexes AcMaW
sous forme de diol avec $x = 1$ ou 2

1. AcMaW ; $E_{ZPE} = -401,134178$

6	2.275369000	-0.976367000	-0.047178000
1	3.330601000	-0.898826000	0.217528000
1	1.811686000	-1.702533000	0.620571000
1	2.181531000	-1.350495000	-1.070473000
7	1.646507000	0.321290000	0.147453000
1	2.072799000	1.029930000	-0.432870000
6	0.227365000	0.348106000	-0.010331000
6	-0.269022000	1.780862000	-0.089360000
1	0.042581000	2.345188000	0.790755000
1	-1.357837000	1.779436000	-0.146310000
1	0.125409000	2.262712000	-0.985298000
8	-0.356303000	-0.302541000	1.126456000
1	0.120552000	0.013498000	1.899330000
1	-2.183306000	-0.629820000	0.674298000
8	-2.799789000	-0.583602000	-0.073999000
1	-3.344051000	-1.371582000	-0.035843000
1	-1.134817000	-0.469283000	-1.105470000
8	-0.168030000	-0.385465000	-1.124603000

2. Ac₂MaW ; $E_{ZPE} = -630,124650$

6	1.545913000	0.204653000	0.108795000
8	1.006793000	0.950729000	1.158448000
7	1.113671000	-1.175719000	0.409133000
8	1.046652000	0.570772000	-1.129400000
1	1.330148000	-1.345237000	1.386659000
6	3.051214000	0.370621000	0.064679000
1	0.073640000	0.481323000	-1.095087000
1	0.552377000	1.739416000	0.806285000
6	1.688551000	-2.213037000	-0.440632000
1	3.274992000	1.424970000	-0.092316000
1	3.488194000	0.059043000	1.014430000
1	3.489441000	-0.202962000	-0.751790000
1	2.755516000	-2.372310000	-0.261593000
1	1.160890000	-3.151642000	-0.266495000
1	1.546354000	-1.927138000	-1.482745000
1	-0.447232000	-1.269824000	0.403943000

8	-1.480388000	-1.436487000	0.478250000
8	-1.685161000	0.426863000	-0.721940000
6	-2.179964000	-0.494973000	-0.079097000
6	-3.655236000	-0.616094000	0.136914000
1	-4.188425000	0.066217000	-0.520012000
1	-3.974271000	-1.644075000	-0.030664000
1	-3.874346000	-0.367446000	1.176846000
8	-0.652845000	2.932859000	0.094137000
1	-1.256700000	2.266724000	-0.265746000
1	-0.309547000	3.408071000	-0.665548000

viii. Coordonnées cartésiennes des complexes AcMaW
sous forme de peptide avec $x = 1$ ou 2

1. AcMaW ; $E_{ZPE} = -401,158333$

8	0.361621000	0.161404000	-1.421357000
6	1.015914000	-0.115495000	-0.419057000
6	1.728093000	-1.428460000	-0.281606000
7	1.114241000	0.727322000	0.625111000
6	0.313833000	1.928806000	0.703350000
1	2.045802000	-1.765942000	-1.265749000
1	1.007434000	-2.142096000	0.123308000
1	2.585926000	-1.373421000	0.389091000
1	1.490345000	0.353282000	1.480191000
1	-0.721139000	1.704748000	0.972982000
1	0.320997000	2.424816000	-0.266056000
1	0.745196000	2.599075000	1.445904000
8	-1.273122000	-1.268150000	1.336511000
1	-1.770062000	-0.808144000	0.636314000
1	-1.931318000	-1.602406000	1.946549000
8	-2.295230000	0.228649000	-0.808146000
1	-1.405600000	0.330780000	-1.199794000
1	-2.860461000	-0.096279000	-1.510705000

2. Ac₂MaW ; $E_{ZPE} = -630,146904$

8	0.124560000	-1.614039000	-0.127898000
6	0.980679000	-0.959766000	0.481681000
7	2.240876000	-0.905735000	0.051652000
6	0.654634000	-0.223799000	1.747107000
6	2.617781000	-1.511822000	-1.204560000
1	2.837920000	-0.186513000	0.443286000
1	0.360091000	-0.953860000	2.502307000
1	-0.195147000	0.433233000	1.562801000
1	1.494351000	0.365131000	2.110771000

1	2.334918000	-2.564073000	-1.211207000
1	3.696443000	-1.427780000	-1.324960000
1	2.120783000	-1.020656000	-2.044760000
8	0.639913000	2.015990000	-0.901271000
1	-0.221680000	1.640672000	-0.641147000
1	0.605217000	2.118909000	-1.853261000
1	-1.389349000	-1.316049000	0.023365000
8	-2.388716000	-1.147446000	0.072757000
8	-1.856038000	0.997201000	-0.253104000
6	-2.683800000	0.115625000	-0.096022000
6	-4.157613000	0.383324000	-0.070217000
1	-4.345552000	1.446824000	-0.191375000
1	-4.640046000	-0.178398000	-0.870831000
1	-4.574566000	0.030220000	0.873374000
8	3.011031000	1.809856000	0.494121000
1	2.184260000	1.990696000	0.005939000
1	3.330141000	2.647924000	0.829365000

Valorisation de la thèse

Enseignements réalisés

Trois années d'enseignement en tant que chargé de mission d'enseignement (192h)

- TP – Spectroscopie (L2) - Sorbonne Université : 120h.
- TD - Liaisons intramoléculaire (L2) - Sorbonne Université : 72h dont 12 de TP informatique.

Productions scientifiques

- Derbali, I.; Aroule, O.; Hoffmann, G.; Thissen, R.; Alcaraz, C.; Romanzin, C.; Zins, E.-L. On the Relevance of the Electron Density Analysis for the Study of Micro-Hydration and Its Impact on the Formation of a Peptide-like Bond. *Theor. Chem. Acc.* 2022, 141 (7), 34. <https://doi.org/10.1007/s00214-022-02893-7>
- Olivier Aroule, Mahmoud Jarraya, Emilie-Laure Zins, Majdi Hochlaf 2024. Probing micro hydration induced effects on Carbonyl Compounds. **Réponse aux referees envoyée le 13 mai 2024.**

Formations suivies

- Formation NEO : prévention, risque incendie et risque chimique - 2 heures organisées par le CNRS.
- Label de chimie théorique - 57 heures organisé par le pôle Nord/IdF ThéMoSia.
- Journée des 1^{ères} années de Doctorat - 3 heures.
- Ecole MoDerm - 23 heures organisées par le CNRS.
- Formation MOOC sur l'introduction à Python - 30 heures.
- Formation à l'éthique scientifique - 3 heures.
- Formation PEDAGOGIE - 13 heures.

Conférences, séminaires

- Mes présentations orales :
 - Séminaire à Dijon, à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, 2022.
 - Rencontre des jeunes chercheurs organisée par le pôle Nord/IdF ThéMoSia, 2023.
 - Journée des doctorants de l'UFR de Chimie, 2023.
- Mes présentations posters :
 - Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, 2022, Bordeaux, France.
 - 150 ans de la Société Française de Physique, 2023, Cité des Sciences et de l'Industrie, Paris.
 - Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, 2024, Rouen, France.

Influence de la microhydratation sur la réactivité de carbonyles et d'amines

Résumé :

L'objet d'étude de cette thèse est l'influence de la microhydratation sur la formation de la méthylacétamide. Les réactifs conduisant à la formation de cette espèce, à savoir la méthylamine et l'acide acétique ont tous deux été détectés dans le milieu interstellaire. Des études précédentes ont montré que l'ajout de molécule d'eau dans le système abaissait la barrière énergétique de la réaction. L'utilisation d'outils topologiques tel que la méthode QTAIM ou ELF nous semble pertinente pour comprendre l'influence d'interaction non covalente sur la réactivité et ainsi, suivre l'évolution de la densité électronique au cours du chemin réactionnel. La méthodologie a tout d'abord été validée sur des petites molécules organiques dont la monohydratation a récemment été reportée dans la littérature, par une double analyse théorique et expérimentale. Puis cette méthodologie a été utilisée dans le cadre de l'étude l'effet de la microhydratation sur la réaction entre l'acide acétique et la méthylamine. Enfin, nous avons pu étudier la réactivité d'agrégats d'acide acétique protoné microhydratés avec la méthylamine avec une double approche théorique et expérimentale par spectrométrie de masse couplée au rayonnement synchrotron.

Mots clés : micro-hydratation et réactivité, DFT, QTAIM, ELF, BET, MESP, liaison de type peptidique, réactivité en phase gazeuse, interactions non covalentes

Influence of microhydration on the reactivity of carbonyls and amines

Abstract :

The subject of this thesis is the influence of microhydration on the formation of methylacetamide. The reagents leading to the formation of this species, namely methylamine and acetic acid, have both been detected in the interstellar medium. Previous studies have shown that adding water molecules to the system lowers the energy barrier of the reaction. The use of topological tools such as the QTAIM or ELF method seems appropriate to understand the influence of non-covalent interactions on reactivity, and thus to follow the evolution of electron density along the reaction path. The methodology was first validated on small organic molecules whose monohydratation has recently been reported in the literature, through a dual theoretical and experimental analysis. The methodology was then used to study the effect of microhydration on the reaction between acetic acid and methylamine. Finally, we were able to study the reactivation of microhydrated protonated acetic acid aggregates with methylamine with a dual theoretical and experimental approach using mass spectrometry coupled synchrotron radiation.

Keywords : micro-hydratation and reactivity, DFT, QTAIM, ELF, BET, MESP, peptide-like bond, gas-phase reactivity, non-covalent interactions