

11/86²

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
" HOUARI BOUMEDIENE " - ALGER

pour l'obtention du grade de

MAGISTER

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Option

CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

par

Chérifa MEHADJI

Contribution quantique à l'étude de la structure de Benzaldéhydes ortho-substitués

Soutenue le 25 Juin 1986 devant la commission d'examen :

M. S. RAHAL

Président

Mlle O. OUAMERALI

MM. B. Y. MEKLATI

B. MAUCHE

Examineurs

A. BOUCEKKINE

Rapporteur

THESE

présentée à

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« HOUARI BOUMEDIENE » - ALGER

pour l'obtention du grade de

MAGISTER

option

CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

par

Chénifa MEHADJI

*Contribution quantique à l'étude
de la structure
de Benzaldéhydes ortho-substitués*

Soutenu le 25 Juin 1986 devant la commission d'examen :

M. S. RAHAL

Président

Mlle O. OUAMERALI

MM. B. Y. MEKLATI

Examineurs

B. MAUCHE

A. BOUCEKKINE

Rapporteur

A la mémoire de mon père,
à tous ceux qui me sont chers
en témoignage d'affection.

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Institut de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie "Houari Boumediene", sous la direction de Monsieur A. BOUCEKKINE, Professeur.

Tous les mots sont impuissants à lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude.

Je lui suis reconnaissante de m'avoir guidée au cours de ce travail qu'il m'a proposé, de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de sa profonde connaissance de la Chimie Théorique et de m'avoir fait profiter d'une véritable atmosphère de recherche au sein de son Laboratoire.

Qu'il soit assuré de ma volonté d'oeuvrer afin d'être digne de la confiance qu'il m'a accordée.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur S. RAHAL, Professeur à l'U.S.T.H.B., qui me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je suis heureuse de compter parmi les membres du Jury, Monsieur B. V. MEKLATI, Professeur à l'U.S.T.H.B., qui est à l'origine de notre intérêt pour les Benzaldéhydes substitués. Je le remercie sincèrement.

J'exprime tous mes remerciements à Mademoiselle O. OUAMERALI et à Monsieur B. MAUCHE, Maîtres de Conférences à l'U.S.T.H.B., pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mes collègues de Laboratoire : Madame G. BOUCEKKINE, Madame S. DJENNANE, Monsieur H. MEGHEZZI et Monsieur M. NAIT ACHOUR, qui, par leur collaboration et leur amicale contribution, ont rendu la réalisation de ce travail plus agréable.

Particulièrement sensible à l'accueil chaleureux de Monsieur R. LISSILLOUR, Professeur à l'Université de Rennes I, je lui exprime mes remerciements les plus sincères pour m'avoir permis l'accès aux moyens de calcul de son Laboratoire et je remercie vivement Messieurs A. BOTREL, Maître-Assistant et C. ZERROUKI pour leur amicale collaboration.

Je remercie le Directeur Général de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, de m'avoir facilité l'accès au centre de calcul de l'Ecole où une partie importante de ce travail a été réalisée.

Je remercie également Monsieur G. BERTHIER, Directeur de Recherche au CNRS qui a mis à notre disposition le programme de calcul FEMOLH.

J'associe dans une même pensée tous mes amis pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

Enfin, je remercie très vivement Madame M. L. MEKEBEL et Messieurs A. MAAROUF et M. BELKATEB pour leur aide efficace au cours de la réalisation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
I - INTRODUCTION GENERALE	1
II - MOLECULES ETUDIEES ET METHODES	4
II.1 - COMPOSES ETUDIES	5
II.2 - APERCU BIBLIOGRAPHIQUE	5
II.3 - METHODES UTILISEES	6
II.3.1 - Présentation générale	6
II.3.2 - Calcul de la barrière de rotation dans le Benzaldéhyde	7
III - RESULTATS	11
III.1 - CARTE CONFORMATIONNELLE DE L'ALDEHYDE SALICYLIQUE	12
III.2 - ETUDE DE LA ROTATION DU GROUPEMENT CHO DANS LES BENZALDEHYDES ORTHOSUBSTITUES	18
III.2.1 - Résultats	18
III.2.2 - Evolution de la barrière de rotation	23
III.2.3 - La liaison Hydrogène intramoléculaire	25
a - Aspect énergétique	25
b - Aspect électronique	26
III.3 - AUTRES GRANDEURS CALCULEES	28
III.3.1 - Moments dipolaires	28
a - Résultats	
b - Discussion	
III.3.2 - Energie d'ionisation	33
III.3.3 - Relation structure-propriétés	33
IV - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	35
ANNEXES	38
- Annexe I : Tableaux des résultats	39
géométrie, coordonnées des atomes, dis- tributions électroniques des molécules, autres grandeurs calculées	
- Annexe II : Méthodes de la chimie quantique	98
BIBLIOGRAPHIE	107

I - INTRODUCTION GENERALE

Le Benzaldéhyde et certains de ses dérivés substitués fréquemment rencontrés dans le monde végétal (1, 2) entrent dans la composition d'une grande variété d'essences artificielles utilisées par les industries alimentaires (1, 2, 3).

Parmi les plus utilisées, nous citerons le Benzaldéhyde (essence artificielle d'amandes amères) (3), l'aldéhyde para-toluique ou para-méthylbenzaldéhyde (essence artificielle de cerise) (3), la vanilline ou para-hydroxy-méta-méthoxy-benzaldéhyde et l'éthylvanilline dotés d'un pouvoir aromatisant important (2,3).

Signalons que les aldéhydes phénoliques représentent une part importante des substances rejetées par les industries papetières (2, 4, 5).

L'étude conformationnelle du Benzaldéhyde et de certains de ses dérivés substitués a fait, de longue date, l'objet de divers travaux, tant expérimentaux (RMN du proton (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17), RMN du carbone 13 (10, 11, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36), RMN du Fluor (37, 38), spectroscopie IR (39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46), spectroscopie électronique (47, 48, 49, 50, 51, 52, 53), spectroscopie de microondes (54, 55, 56), mesures d'indices de réfractations molaires (57, 58), de polarisabilités moléculaires (59, 60, 61, 62, 63), de moments dipolaires (59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 75, 76), de constantes de Kerr (61, 62, 63, 77, 78),) que théoriques (79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104).

En particulier, une prévision de la conformation de dérivés du Benzaldéhyde orthosubstitués par $X = OH, OCH_3, NO_2, F, Cl, Br$, a été réalisée au moyen de mesures de constantes de couplage en RMN du proton (6, 10, 11, 15, 31) et en RMN du carbone 13 (10, 11, 24, 27, 29, 31).

Sur le plan théorique, la plupart des calculs publiés sont consacrés, soit à l'évaluation de la barrière de rotation du groupement CHO dans le Benzaldéhyde (7, 30, 31, 41, 47, 54, 79, 84), ou le méta-méthoxybenzaldéhyde (102, 103), soit à l'estimation de l'énergie de liaison Hydrogène intramoléculaire dans l'aldéhyde salicylique (ortho-hydroxy-benzaldéhyde) (14, 55, 96, 103, 104) ou le méta-méthoxybenzaldéhyde (102, 103).

Pour notre part, nous nous sommes proposés d'effectuer une étude quantitative systématique de la conformation de dérivés du Benzaldéhyde orthosubstitués par CH_3 , NH_2 , OH , F ou OCH_3 dans laquelle nous déterminons pour chacune des molécules étudiées, la conformation moléculaire privilégiée, celle de plus basse énergie.

Les barrières de rotation ainsi que les différences d'énergie entre conformations particulières sont d'une grande importance, car elles peuvent conditionner le comportement réactionnel des molécules. Elles ne sont pas toujours accessibles expérimentalement. Nous évaluerons ces différentes grandeurs.

Diverses méthodes seront utilisées, aussi bien empiriques, semi-empiriques (méthode CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap) (105, 106, 107), méthode MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) (108, 109), méthode EHT (Extended Huckel Theory) (110)), que non empiriques (calcul SCF sur base STO-3G) (111)).

Dans la première partie de ce mémoire, nous présenterons les méthodes utilisées, ainsi qu'une justification du choix de la méthode EHT (110) pour l'analyse conformationnelle préliminaire des composés étudiés.

Dans la seconde partie, nous présenterons d'abord une analyse détaillée de la carte conformationnelle de l'Aldéhyde salicylique (composé comportant une liaison Hydrogène intra-moléculaire) (55), dans lequel nous examinons l'effet de la rotation simultanée des groupements OH et CHO .

Par la suite, nous déterminerons les conformations moléculaires privilégiées des Benzaldéhydes orthosubstitués, par l'étude de la rotation du groupement CHO .

Nous discuterons l'évolution des barrières de rotation éventuelles en fonction de la nature du substituant.

Une attention particulière sera accordée aux composés dans lesquels intervient une liaison Hydrogène intramoléculaire.

Les autres propriétés moléculaires (moments dipolaires, énergies d'ionisation, ...) seront ensuite examinées.

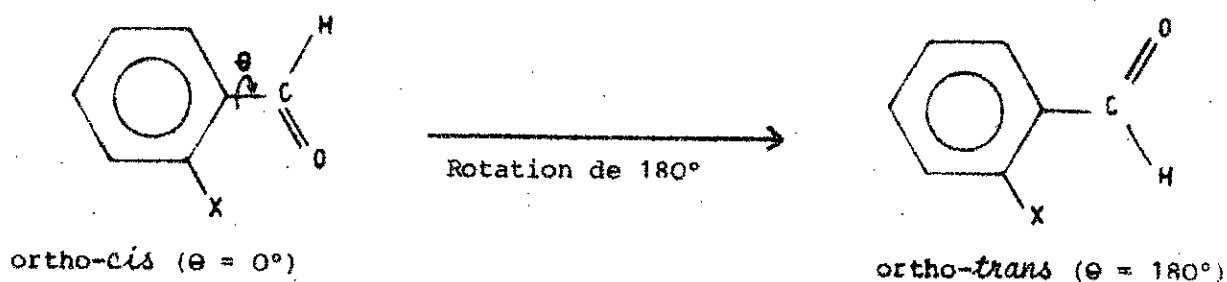
Les conclusions de ce travail seront finalement tirées.

II - MOLECULES ETUDIÉES ET METHODES

II.1 - COMPOSES ETUDIÉS

Les molécules auxquelles nous nous sommes intéressés, sont les dérivés du Benzaldéhyde substitué en ortho, méta ou para par X = CH₃, OCH₃, NH₂, F ou OH.

Certains dérivés orthosubstitués pourraient présenter deux formes planes distinctes : une forme *cis* (Oxygène du carbonyle du côté du groupement X) et une forme *trans*, obtenue à la suite d'une rotation du groupement carbonyle d'un angle de 180°.



θ = angle de rotation du carbonyle.

Figure 1 : Formes *cis* et *trans* d'un dérivé orthosubstitué du Benzaldéhyde

II.2 - APERCU BIBLIOGRAPHIQUE

Des techniques expérimentales variées ont été appliquées à l'étude structurale des dérivés substitués du Benzaldéhyde.

Une étude conformationnelle basée sur la mesure de constantes de couplage en RMN du proton et en RMN du carbone 13 a permis une prévision de la conformation la plus stable de dérivés du Benzaldéhyde orthosubstitués par OH, OCH₃, NO₂, F, Cl ou Br (6, 10, 11, 15, 24, 27, 29, 31).

Certains dérivés substitués en ortho ou méta peuvent exister sous les deux conformations planes, *cis* et *trans* : cas des substituants F, Cl, Br, CH₃, NO₂, OCH₃ (11, 29, 31, 41, 42, 45, 46, 62, 63, 72, 73, 74, 78).

L'examen des spectres IR en phase vapeur et liquide a permis une estimation des pourcentages relatifs d'isomères *cis* et *trans* dans les dérivés ortho et méta-substitués du Benzaldéhyde par F, Cl, Br ou CH₃ (41, 42, 44, 62, 73).

L'étude de ces mêmes composés en spectroscopie RMN du proton et du carbone 13 a conduit à l'évaluation des populations relatives d'isomères *cis* et *trans*, en accord avec les résultats précédents (10, 27, 29, 31). La barrière de rotation du groupement CHO a également pu être estimée (10, 27, 29).

La mesure des polarisabilités moléculaires et des constantes de Kerr en dilution infinie a permis de distinguer des conformations moléculaires privilégiées de dérivés du Benzaldéhyde substitué par NO₂, CN, F, Cl ou Br (61, 62, 63, 77, 78). De plus, plusieurs études structurales basées sur l'analyse des moments dipolaires ont été publiées (60, 61, 62, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76).

Sur le plan théorique, la barrière de rotation du groupement CHO dans le Benzaldéhyde (7, 30, 31, 41, 47, 54, 79, 84), le méta-méthoxybenzaldéhyde (100, 101) et le méthyl-Benzaldéhyde (27, 29, 31) a été évaluée et l'énergie de liaison Hydrogène intramoléculaire dans l'aldéhyde salicylique (ortho-hydroxybenzaldéhyde) (9, 14, 55, 96, 103, 104) et le méta-méthoxybenzaldéhyde (102, 103) a été estimée au moyen de diverses méthodes, aussi bien semi-empiriques que non empiriques.

Signalons enfin, quelques études expérimentales et théoriques de la protonation de dérivés du Benzaldéhyde (10, 22, 115, 116, 117).

II.3 - METHODES UTILISEES

II.3.1 - Présentation générale

Vue la taille des composés étudiés, nous nous sommes restreints dans un premier temps à l'utilisation de techniques empiriques et semi-empiriques de type CNDO/2 (105, 106, 107), MNDO (108, 109) et EHT (110).

Les méthodes semi-empiriques CNDO/2 (105, 106, 107), MNDO (108, 109) et EHT (110) tiennent compte de tous les électrons de valence.

Elles dérivent de la simplification des équations de Hartree-Fock-Roothan (HFR)(118) et correspondent à différents degrés d'application de l'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN). Cette approximation permet de négliger des intégrales biélectroniques dont l'évaluation nécessite un temps de calcul important.

Les calculs MNDO ont été effectués avec une optimisation complète des longueurs et angles de liaison et des angles de torsion (angles dièdres), à partir d'une géométrie standard (113) (voir Annexe I, page 39).

Les calculs EHT et CNDO/2 ont été menés au moyen de la géométrie optimisée en méthode MNDO.

Les paramétrisations utilisées sont celles de BOTREL et GUERILLOT (86) en méthode EHT et de POPLÉ, SANTRY et SEGAL (105, 106, 107) en méthode CNDO/2.

Les calculs EHT ont été repris, en utilisant une géométrie standard (113) pour la plupart des molécules étudiées.

Afin de nous assurer de la validité des résultats obtenus au moyen des méthodes semi-empiriques, un calcul SCF *ab initio* sur base STO-3G (111) (calcul HFR rigoureux, sur base minimale) a été effectué chaque fois que nous l'avons jugé nécessaire. Une géométrie standard (113) a été utilisée dans ces calculs.

Nous donnons en annexe (page 98) les principales caractéristiques des méthodes EHT et STO-3G. Les autres méthodes utilisées sont décrites dans la référence (114).

Les diverses grandeurs de l'état fondamental, telles que géométries optimisées, enthalpies de formation, énergies d'ionisation, affinités électroniques, distribution de densités électroniques, moments dipolaires, énergies totales, ont été calculées au moyen de ces différentes méthodes.

Une partie des calculs a été effectuée sur les ordinateurs IBM 370/145 de l'E.N.S.I et VAX/750 de l'E.N.P. d'Alger, les exécutions les plus volumineuses ont été réalisées au Centre du CNRS à Orsay sur IBM 370/168, ainsi qu'à l'Université de Rennes I sur Multics.

II.3.2 - Calcul de la barrière de rotation dans le Benzaldéhyde

La mesure en spectroscopie IR, de la barrière de rotation du Benzaldéhyde dont la conformation la plus stable est plane (16, 54), s'élève à 4,66 Kcal/mole en phase gazeuse et à 6,7 Kcal/mole en phase liquide (41);

cette barrière est définie comme étant la différence d'énergie entre le conformère plan et celui où le carbonyle est perpendiculaire au cycle benzénique.

Sa mesure en spectroscopie RMN (46) conduit à 7,9 Kcal/mole et à 4,90 Kcal/mole en spectroscopie de microondes (54).

Sur le plan théorique, la barrière de rotation du Benzaldéhyde fournie par un calcul *ab initio* sur base STO-3G (84,98) s'élève à 6,6 Kcal/mole.

Par contre, la méthode CNDO/2 standard (105,106, 107) est en défaut, car elle prédit une conformation non plane pour le Benzaldéhyde (119).

Il est nécessaire d'introduire une modification dans les équations de la méthode (120) afin de rétablir l'accord avec l'expérience. Nous avons constaté que la méthode MNDO (108, 109) présentait le même défaut.

On obtient une courbe de variation de l'énergie totale de la molécule semblable à celle obtenue en méthode CNDO/2. Cette courbe est représentée dans la figure 2.

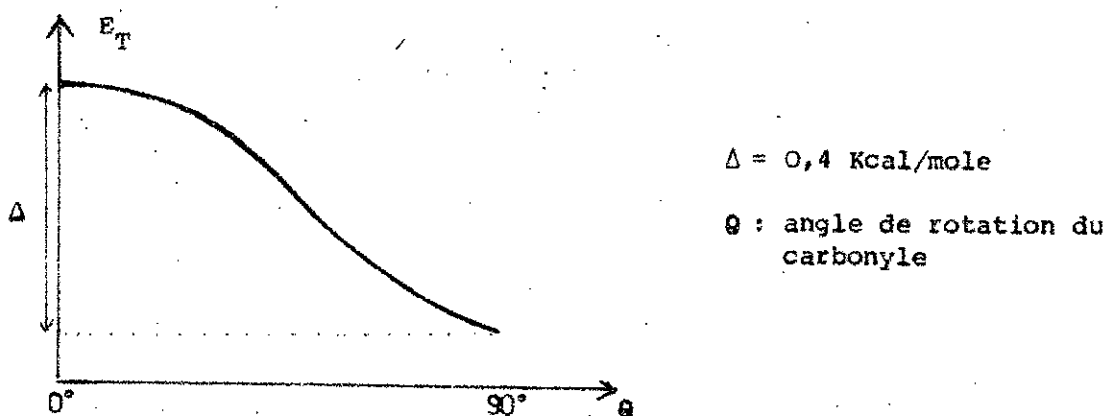


Figure 2 : Barrière de rotation du Benzaldéhyde en méthode MNDO.

La conformation la plus stable du Benzaldéhyde ne serait pas plane; le groupement carbonyle serait perpendiculaire au plan moléculaire.

En méthode EHT (110), les résultats obtenus par HOFFMAN sont en accord avec l'expérience. En effet, la conformation la plus stable du Benzaldéhyde est prédite plane et la barrière de rotation est évaluée par cet auteur à 3,91 Kcal/mole (79).

Nous avons examiné l'effet de la géométrie et de la paramétrisation utilisées sur les grandeurs calculées, en méthode EHT. Les géométries de la plupart des Benzaldéhydes substitués étudiés ne sont pas connues expérimentalement.

Nous avons jugé utile de déterminer l'ensemble des géométries au moyen d'une optimisation complète en méthode MNDO (108, 109) sachant que cette méthode reproduit généralement de manière correcte les géométries expérimentales de diverses classes de molécules organiques.

Toutefois, signalons que cette méthode surestime les répulsions à moyenne distance. Elle peut conduire dans certains cas à des écarts non négligeables sur les angles de liaison et distances interatomiques (114).

Deux paramétrisations ont été utilisées; d'une part, celle originale de HOFFMAN (110), d'autre part, celle due à BOTREL et GUERILLOT (86, 121), qui diffère de la précédente par les paramètres de l'oxygène (voir annexe II, p. 105).

Dans le tableau 1 figurent les barrières de rotation évaluées pour le Benzaldéhyde et exprimées en Kcal/mole.

Géométrie	Paramétrisation	Barrière de rotation
Standard	d'HOFFMAN	0,70
Standard	de BOTREL et GUERILLOT	1,77
Optimisée MNDO	HOFFMAN	0,96
Optimisée MNDO	BOTREL et GUERILLOT	2,12

Tableau 1 : Influence de la paramétrisation et de la géométrie utilisées sur la barrière de rotation EHT du Benzaldéhyde.

Sur le plan quantitatif, notons que la barrière de rotation obtenue pour cette molécule avec une géométrie standard et la paramétrisation originale, est sous-estimée relativement à la valeur obtenue par HOFFMAN : 0,70 Kcal/mole au lieu de 3,91 Kcal/Mole (79).

Cette différence est due essentiellement au terme d'interaction des charges nettes (122), non pris en compte dans le calcul réalisé par HOFFMAN qui assimile l'énergie totale à l'énergie électronique.

En effet, la différence d'énergie électronique entre la conformation plane du Benzaldéhyde et celle avec un carbonyle perpendiculaire, calculée dans ce travail avec les mêmes paramètres, est de l'ordre de 4,5 Kcal/mole.

Dans ce travail, nous avons retenu d'inclure les répulsions entre charges nettes dans le calcul de l'énergie totale et de vérifier à chaque fois que la considération des énergies électroniques seules conduit qualitativement aux mêmes conclusions.

Si l'on examine les autres valeurs figurant dans le tableau 1, on constate que :

- un changement de paramétrisation introduit une variation de la barrière de rotation de l'ordre de 1 Kcal/mole,
- un changement de la géométrie introduit une variation de la barrière de rotation de l'ordre de 0,3 Kcal/mole,

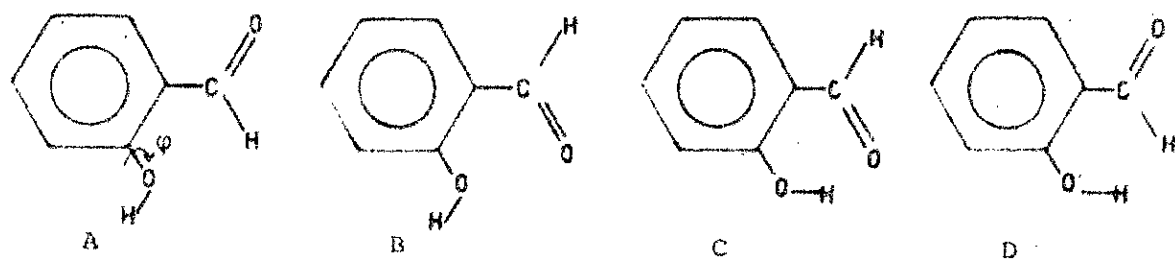
Un changement de géométrie ou de paramétrisation en méthode EHT ne modifie pas la stabilité relative des différents conformères de la molécule.

Bien qu'elle sous-estime les valeurs de barrières de rotation, cette méthode est relativement fiable. Nous l'utiliserons donc en première approche.

III - RESULTATS

III.1 - CARTE CONFORMATIONNELLE DE L'ALDEHYDE SALICYLIQUE

Dans le cas où le substituant $X = OH$, deux conformations possibles de ce groupement peuvent être envisagées, ce qui conduit aux formes limites A, B, C et D de l'aldéhyde salicylique représentées dans la figure 3.



($\theta = 180^\circ, \varphi = 180^\circ$) ($\theta = 0^\circ, \varphi = 180^\circ$) ($\theta = 0^\circ, \varphi = 0^\circ$) ($\theta = 180^\circ, \varphi = 180^\circ$)

Figure 3 : Formes limites de l'aldéhyde salicylique.

La forme C est prédominante; elle comporte une liaison Hydrogène intramoléculaire (9, 55).

La considération des moments dipolaires permet de confirmer l'existence de l'aldéhyde salicylique dans les conditions de l'expérience (en solution dans le benzène), sous sa forme C.

Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs de moments dipolaires calculées au moyen des méthodes EHT (μ_{EHT}) et MNDO (μ_{MNDO}) pour l'aldéhyde salicylique, ainsi que la valeur expérimentale (μ_{exp}) (68, 70) exprimées en Debyes.

Forme de l'aldéhyde salicylique	μ_{EHT}	μ_{MNDO}	μ_{exp}
A	3,88	4,16	
B	3,60	3,45	
C	2,85	2,61	2,91
D	1,91	1,81	

Tableau 2 : Moments dipolaires de l'aldéhyde salicylique

Ainsi qu'on peut le constater, c'est bien le moment dipolaire de la forme C qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale.

Dans le but de déterminer les conformations moléculaires privilégiées de l'aldéhyde salicylique, nous avons calculé l'énergie totale de la molécule pour différentes valeurs de l'angle de rotation θ du carbonyle et de l'angle de rotation φ de l'hydroxyle.

Dans la figure 4, on rappelle la définition des angles θ et φ .

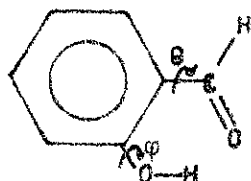


Figure 4 : Angles θ et φ dans l'aldéhyde salicylique.

L'énergie totale a été calculée au moyen de la méthode EHT (110) avec utilisation d'une géométrie optimisée MNDO (108, 109). Nous avons fait varier les angles θ et φ avec un pas de 10° , de -180° à 180° pour θ et de 0° à 180° pour φ ; il n'a pas été procédé à une re-optimisation des géométries pour chaque valeur de θ et φ .

Dans la figure 5 sont représentées les courbes d'isoénergie (énergie totale E_T) obtenues, numérotées par ordre d'énergie croissante.

Les figures 6 et 7 correspondent à une vue en perspective de la surface d'énergie. Elles permettent de mieux mettre en évidence l'évolution de l'énergie totale en fonction de θ et φ .

L'aldéhyde salicylique présente deux conformations stables : *cis* ($\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) ou forme C et *trans* ($\theta = 180^\circ$, $\varphi = 180^\circ$) ou forme A, avec un minimum dans le cas de l'existence d'une liaison Hydrogène intramoléculaire (forme C).

Notons que lorsque l'angle φ dépasse la valeur de 90° , la forme de la molécule la plus stable correspond à une forme plane *trans* du carbonyle ($\theta = 180^\circ$). On remarque qu'aux environs de $\theta = \pm 90^\circ$, lorsque le groupement CHO est perpendiculaire au plan moléculaire, l'énergie totale, pratiquement reste indépendante de φ .

Figure 5 : Carte conformationnelle de l'aldéhyde salicylique

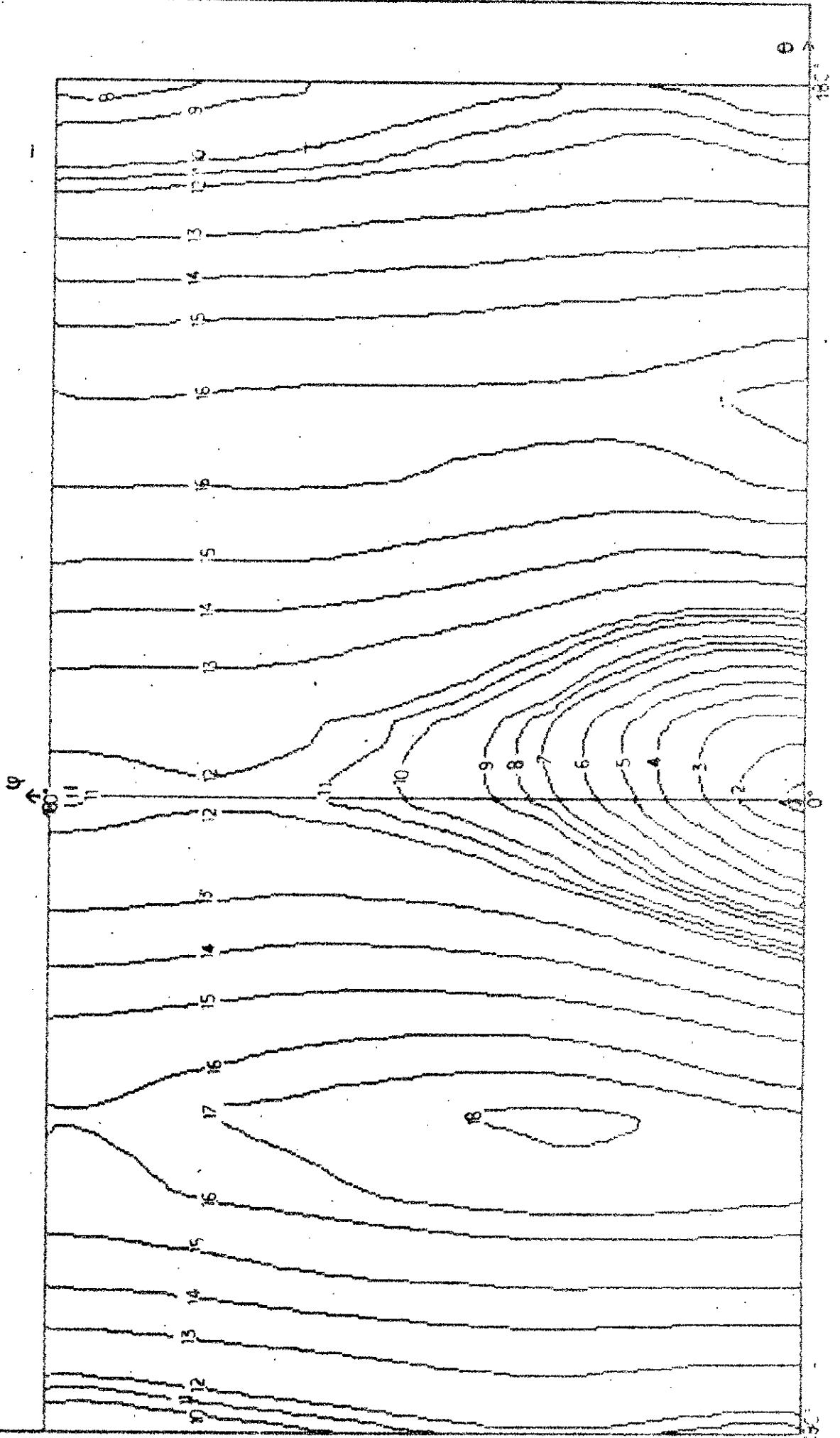
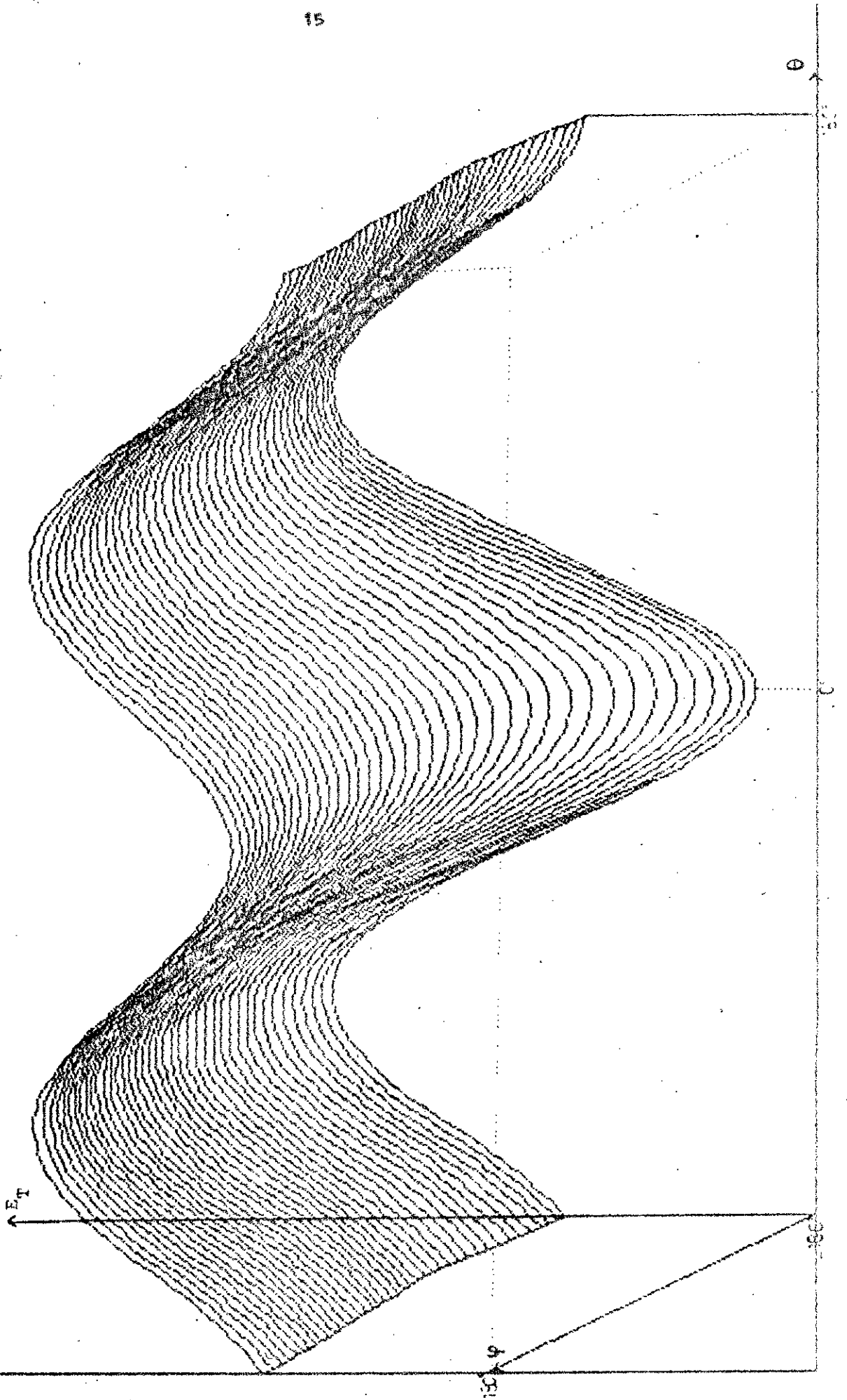


Figure 6 : Surface d'énergie de l'aldéhyde salicylique



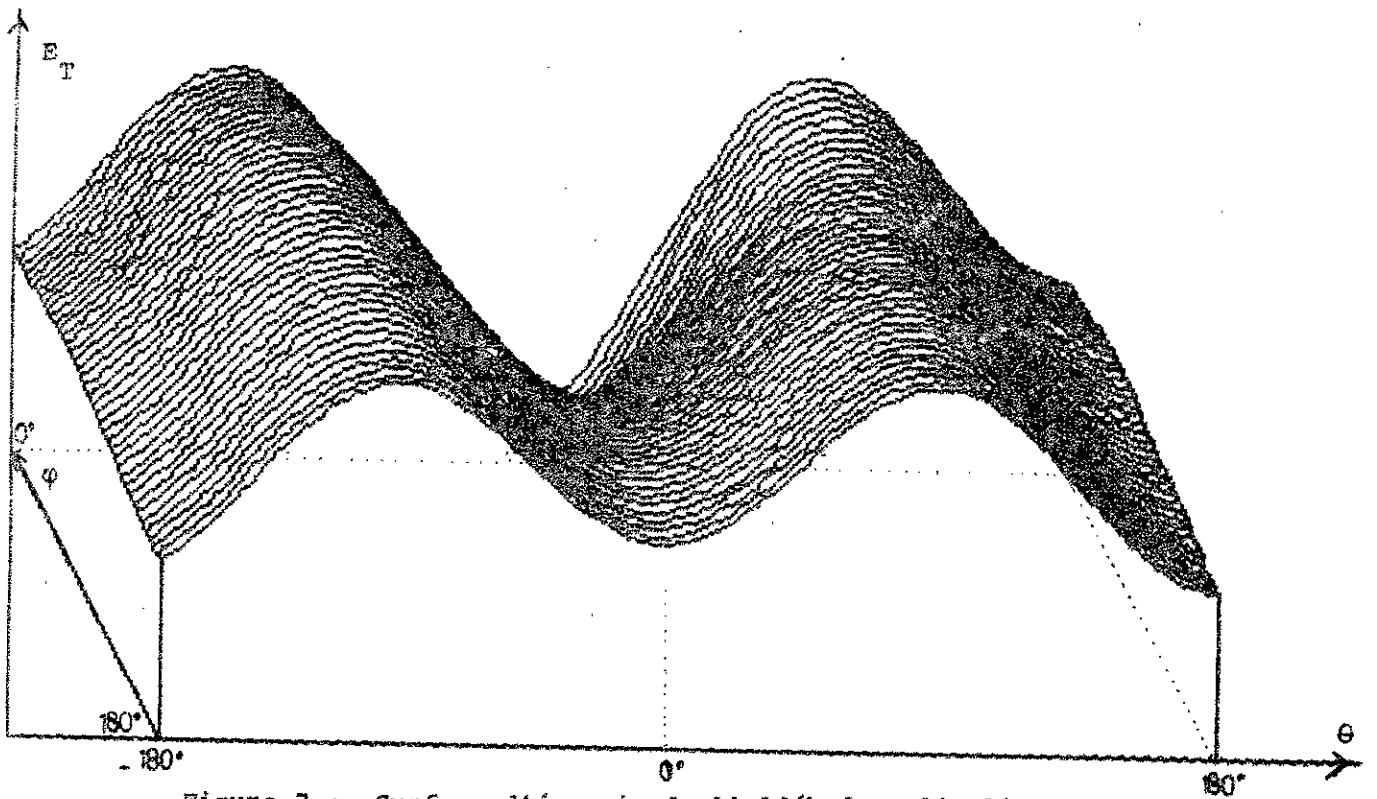
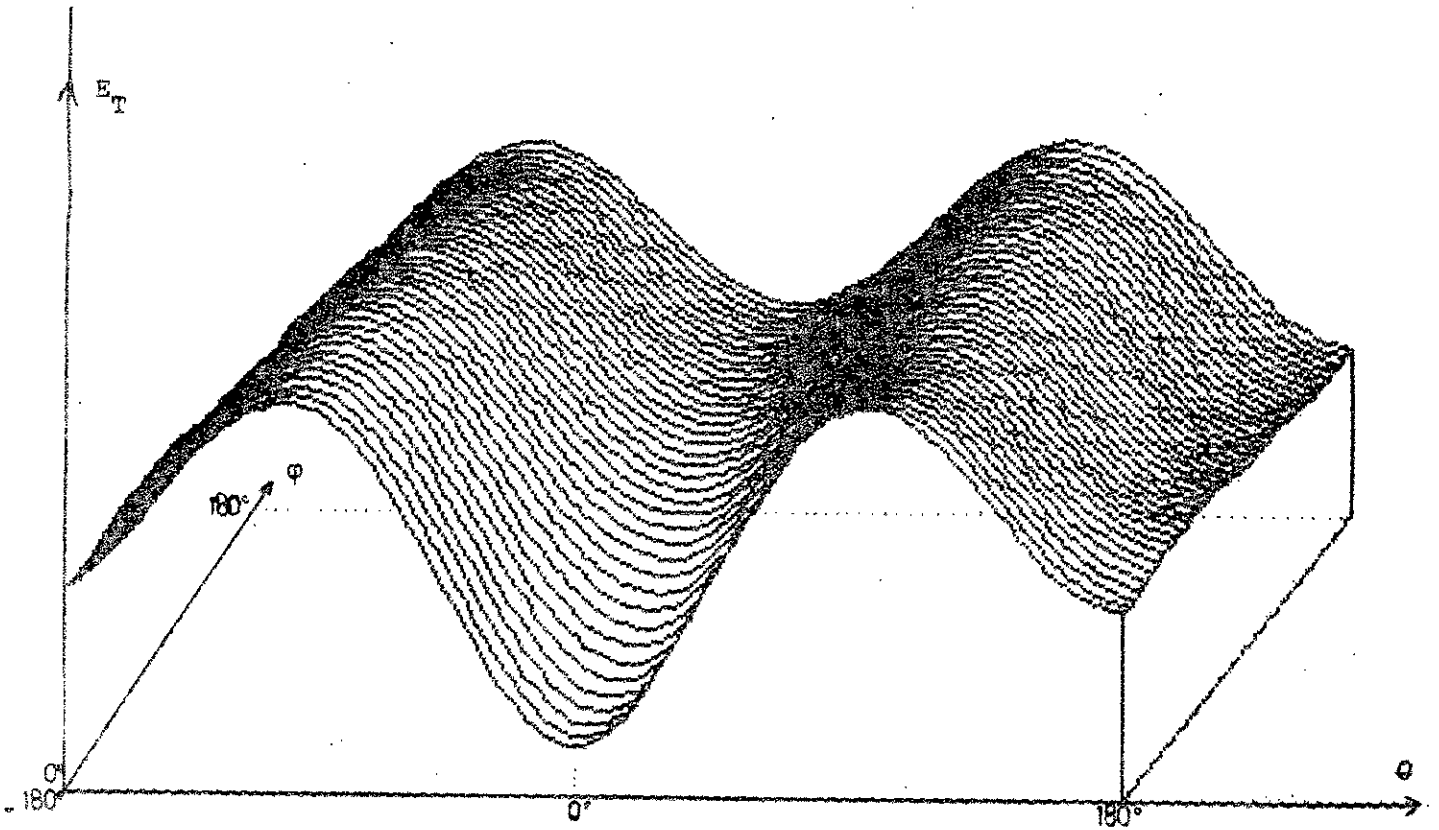


Figure 7 : Surface d'énergie de l'aldéhyde salicylique
(autres perspectives).

Dès que OH n'est plus impliqué dans la liaison Hydrogène intramoléculaire ($\theta > 30^\circ$), il y a possibilité de rotation libre de ce groupement.

Par contre, la rotation du carbonyle conduit à une variation non négligeable de l'énergie totale attribuable en partie à la rupture de la délocalisation du système π .

Par ailleurs, nous avons examiné la barrière de rotation du groupement OH lorsque le CHO est en *cis* ($\theta = 0^\circ$) ou en *trans* ($\theta = 180^\circ$).

Elle est de l'ordre de 3,5 Kcal/mole dans le premier cas et de 0,9 Kcal/mole dans le second, ce qui représente une faible barrière de rotation comparée à celle du carbonyle (9,9 Kcal/mole dans le cas où OH est en *cis* ($\varphi = 0^\circ$) et 5,2 Kcal/mole lorsque OH est en *trans* ($\varphi = 180^\circ$)).

Signalons que la mesure de la barrière de rotation en spectroscopie IR et en spectroscopie de microondes du groupement hydroxyle dans le Phénol est de l'ordre de 3,4 Kcal/mole (43).

La confirmation de l'ensemble de ces résultats au moyen de calculs *ab initio* nécessiterait un temps de calcul particulièrement long; nous nous sommes restreints à un calcul sur base STO-3G, de l'énergie totale de chacune des quatre formes limites de l'aldéhyde salicylique, en utilisant une géométrie standard.

Dans le tableau 3 figurent les énergies relatives E_T^R de ces composés, exprimées en Kcal/mole (différence avec l'énergie de la forme la plus stable).

Forme	φ	θ	E_T^R (EHT)	E_T^R (STO-3G)
A	180	180	1,5	3,8
B	180	0	3,0	6,9
C	0	0	0	0
D	0	180	3,8	8,2

Tableau 3 : Energies totales relatives des quatre formes limites de l'aldéhyde salicylique.

La comparaison des énergies totales calculées au moyen de la méthode STO-3G (111) pour les quatre formes de l'aldéhyde salicylique permet de confirmer le résultat EHT, à savoir que les formes C et A sont les plus stables avec un minimum pour la forme C, la forme D étant la moins stable des quatre, ce qui est en accord avec l'expérience (9, 55).

Sur le plan quantitatif, les valeurs calculées en méthode EHT semblent sous-estimées.

Signalons que la considération des énergies électroniques EHT ne permet pas de rendre compte de la stabilité relative des différentes formes limites de l'aldéhyde salicylique. Ces énergies notées E_{el}^R figurent dans le tableau 4.

Forme	ϕ	θ	E_{el}^R (EHT)
A	180	180	0,5
B	180	0	0
C	0	0	0,1
D	0	180	21

Tableau 4 : Energies électroniques relatives des quatre formes limites de l'aldéhyde salicylique.

La forme B serait la plus stable.

Nous avons donc poursuivi nos investigations en méthode EHT en nous basant sur la comparaison des énergies totales calculées et non pas sur les énergies électroniques.

III.2 - ETUDE DE LA ROTATION DU GROUPEMENT CHO DANS LES BENZALDEHYDES ORTHOSUBSTITUES

III.2.1 - Résultats

L'énergie totale des Benzaldéhydes orthosubstitués par X = CH₃, OCH₃, NH₂ ou F a été calculée en méthode EHT pour différentes valeurs de l'angle θ de rotation du carbonyle autour du plan moléculaire allant de 0° à 180° avec un pas de 30°, en utilisant une géométrie optimisée MNDO. Il n'a pas été procédé à une réoptimisation des géométries pour chaque valeur de θ .

Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de θ ainsi obtenues, sont données ci-après (Tableaux 5a à 5e).

Nous avons noté Δ la barrière de rotation, définie comme étant la différence d'énergie totale entre la forme la plus stable et la forme la moins stable de la molécule, et Δ' la différence d'énergie totale entre les deux conformères *cis* ($\theta = 0^\circ$) et *trans* ($\theta = 180^\circ$). Δ et Δ' sont exprimées en Kcal/mole.

Aldéhyde salicylique (X = OH) et orthoaminobenzaldéhyde (X = NH₂)

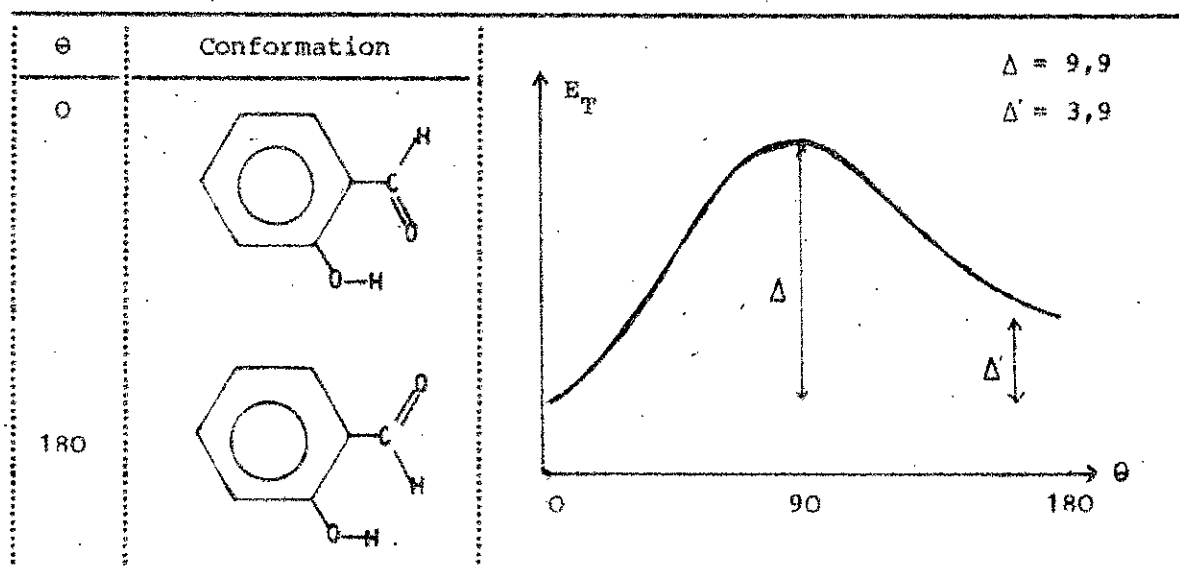


Tableau 5a : Aldéhyde salicylique - Variation de l'énergie totale avec θ

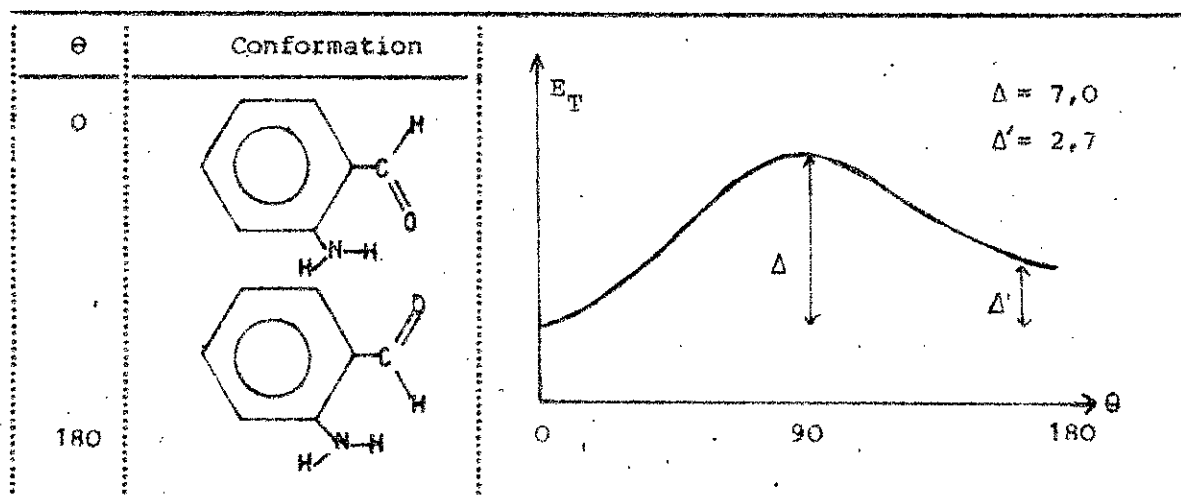


Tableau 5b : Orthoaminobenzaldéhyde - Variation de l'énergie totale avec θ

Pour ces deux composés, la conformation la plus stable est plane $C=O$ (minimum d'énergie à $\theta = 0^\circ$, maximum à $\theta = 90^\circ$) et la barrière de rotation est importante.

Ce résultat est en accord avec des mesures en spectroscopie RMN (9) et en spectroscopie de microondes (55).

Orthométhoxybenzaldéhyde (X = OCH₃) et ortho-fluorobenzaldéhyde (X = F)

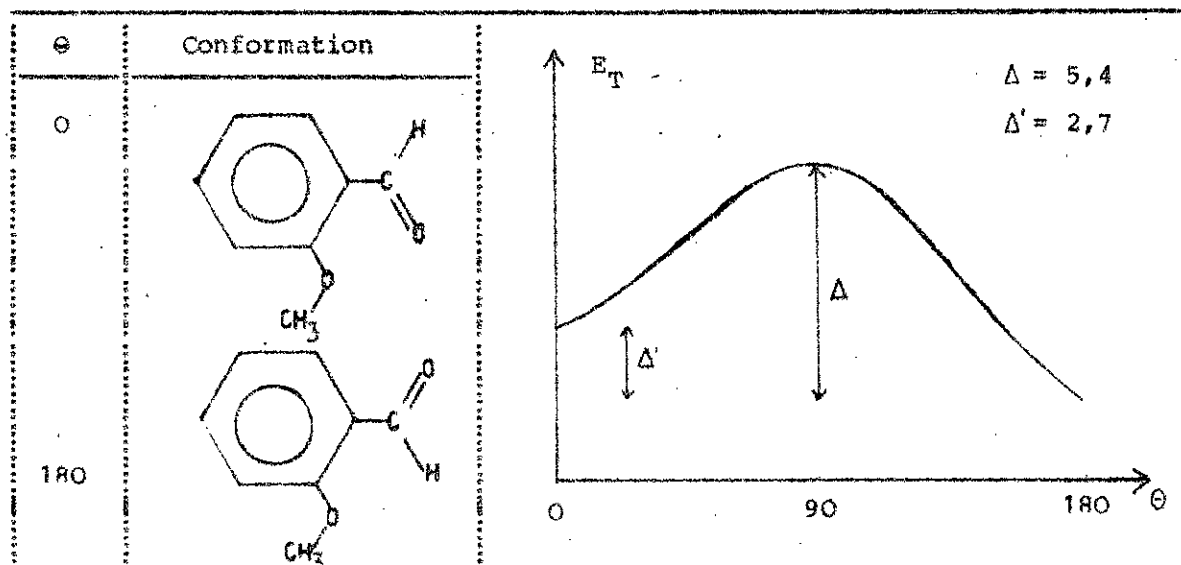


Tableau 5c : Ortho-méthoxybenzaldéhyde - Variation de l'énergie totale avec θ .

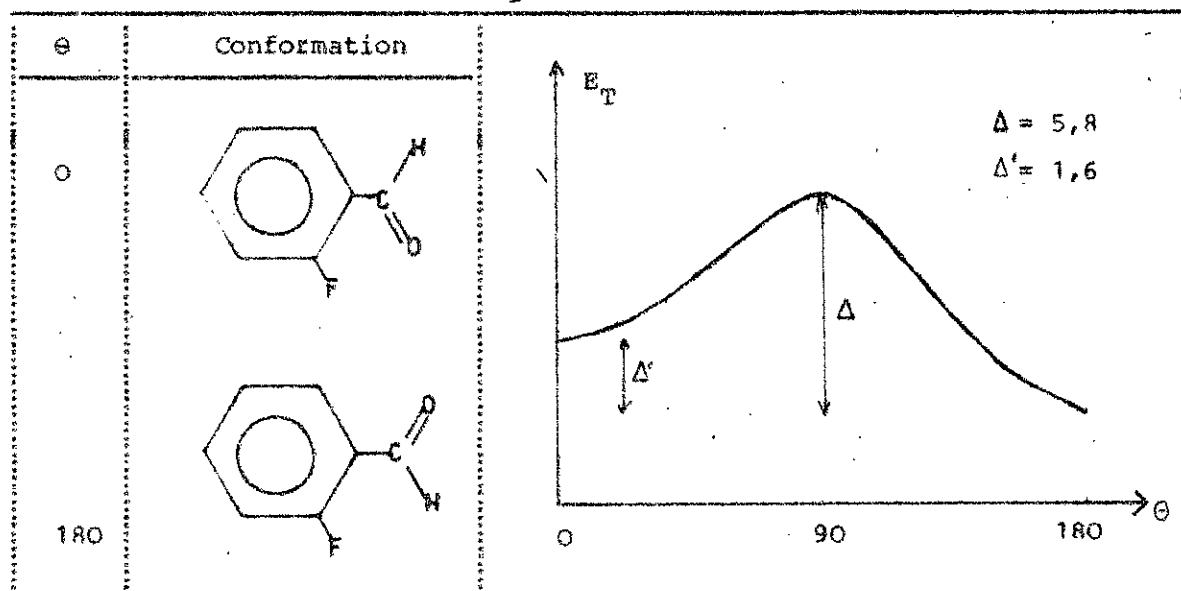


Tableau 5d : Ortho-fluorobenzaldéhyde - Variation de l'énergie totale avec θ .

La conformation la plus stable pour ces deux molécules est plane *trans* (minimum d'énergie à $\theta = 180^\circ$, maximum à $\theta = 90^\circ$).

Ces résultats sont en accord avec des mesures de constantes de couplage de RMN (6, 9, 10, 11, 15, 24, 27, 29, 31), de polarisabilités moléculaires et constantes de Kerr en dilution infinie (61, 62, 63, 77, 78), de moments dipolaires (60, 61, 62, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 76), ainsi que des mesures en spectroscopie IR (14, 41, 42, 44, 63, 73).

Ortho-méthylbenzaldéhyde ($X = CH_3$)

La courbe de variation de l'énergie totale EHT en fonction de θ pour l'ortho-méthylbenzaldéhyde a été établie en utilisant une conformation étoilée ($\varphi = 270^\circ$) du groupement méthyle (aucun Hydrogène du groupement n'est contenu dans le plan moléculaire).

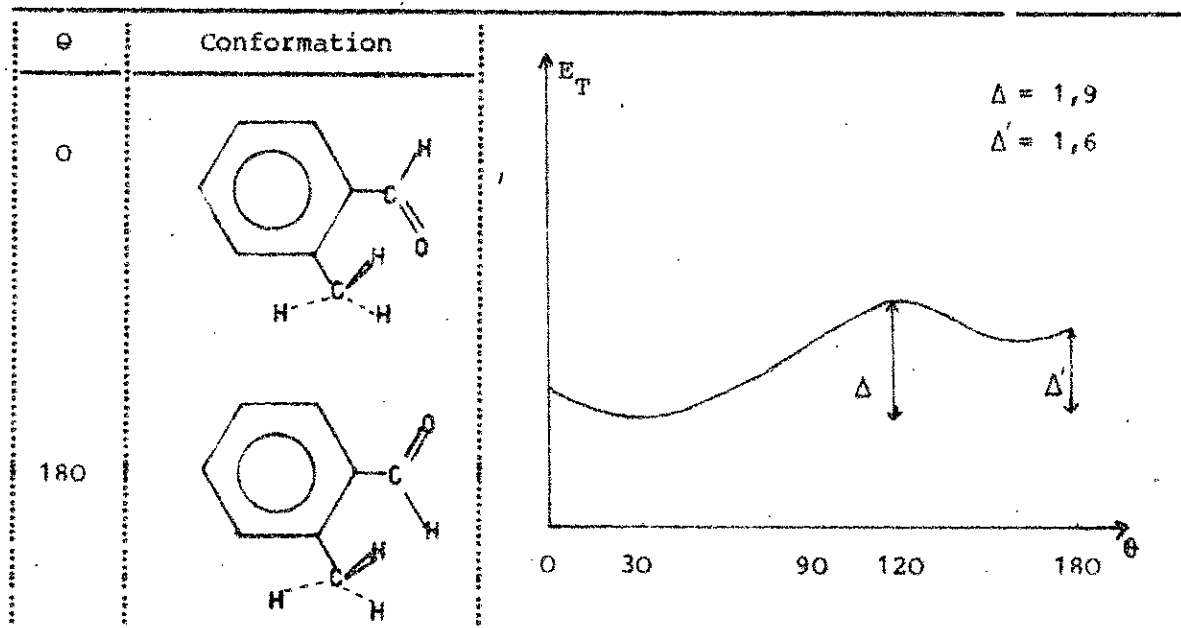


Tableau 5e : Ortho-méthylbenzaldéhyde - Variation de l'énergie totale avec θ

La méthode EHT prédit une conformation la plus stable de type *cis* mais non plane (minimum d'énergie à $\theta = 30^\circ$, maximum à $\theta = 120^\circ$), résultat en désaccord avec l'expérience (24,42).

Signalons que la méthode EHT prédit également une conformation non plane du méthylbenzaldéhyde (CHO perpendiculaire au plan moléculaire) lorsqu'on utilise une géométrie standard au lieu de la géométrie optimisée en méthode MNDO.

Nous avons repris l'étude de ce composé en méthode *ab initio* sur base STO-3G en faisant varier simultanément l'angle θ de rotation du carbonyle et l'angle φ de rotation du méthyle autour de la liaison $\text{C} - \text{CH}_3$, et en utilisant une géométrie standard.

Dans le tableau 6 sont exprimées en Kcal/mole, les énergies totales relatives E_T^R calculées; elles sont données relativement à la conformation la plus stable ($\theta = 180^\circ$, $\varphi = 270^\circ$).

θ	φ	E_T^R	Conformation
0	0	9,0	
90	0	4,2	-
180	0	2,2	-
0	180	157,9	-
0	270	5,1	-
90	90	3,6	-
90	270	3,7	-
180	270	0	

Tableau 6 : Energie totale relative STO-3G pour différentes conformations de l'ortho-méthylbenzaldéhyde.

La conformation la plus stable de l'ortho-méthylbenzaldéhyde est prédite plane et correspond à une position *trans* du carbonyle et une position étoilée du méthyle ($\Theta = 180^\circ$, $\varphi = 270^\circ$).

Les calculs en méthode *ab initio* sur base STO-3G (111) permettent une prédiction de la conformation de l'ortho-méthylbenzaldéhyde en accord avec les résultats expérimentaux (24, 42).

Notons que contrairement aux autres substituants, il n'y aurait pas de barrière de rotation du groupement CHO. En effet, de la forme *cis* ($\Theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) à la forme *trans* ($\Theta = 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$), l'énergie totale diminue sans passer par un maximum. Ce résultat n'est pas conforme à l'expérience. La barrière de rotation du groupement CHO dans le méthylbenzaldéhyde a été mesurée et s'élèverait à 6,46 Kcal/mole (29).

Les deux formes *cis* et *trans* ont été observées pour cette molécule (9, 24, 27, 30, 31, 42, 73).

III.2.2 - Evolution de la barrière de rotation

Nous avons examiné l'évolution de la barrière de rotation Δ lorsqu'elle existe, ainsi que la différence d'énergie Δ' entre les deux conformères *cis* et *trans*, en fonction de la nature du substituant.

Ces quantités ont été recalculées en méthode *ab initio* sur base STO-3G, en utilisant une géométrie standard.

Par souci de cohérence, nous avons également repris le calcul de Δ et Δ' en méthode EHT, avec une géométrie standard.

Les valeurs obtenues figurent dans les tableaux 7 et 8 et sont exprimées en Kcal/mole.

Méthode	Grandeur	X		
		H	NH ₂	OH CetD
EHT	Δ	1,8	3,4	9,5
	Δ'	0	1,5	4,9
	δΔ	0	1,6	7,7
	δΔ'	0	1,5	4,9
STO-3G	Δ	6,6	8,5	12,0
	Δ'	0	3,8	7,7
	δΔ	0	1,9	5,4

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta' \quad (X = H)$$

$$\delta\Delta' = \Delta' - \Delta' \quad (X = H)$$

Tableau 7 : Benzaldéhydes substitués de forme *cis* la plus stable

Méthode	Grandeur	X			
		H	OH AetB	OCH ₃	F
EHT	Δ	1,8	4,4	4,5	4,9
	Δ'	0	-	1,6	2,1
	δΔ	0	2,6	2,7	3,1
	δΔ'	0	-	1,6	2,1
STO-3G	Δ	6,6	7,0	-	6,8
	Δ'	0	3,0	-	1,5
	δΔ	0	0,4	-	0,2

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta' \quad (X = H)$$

$$\delta\Delta' = \Delta' - \Delta' \quad (X = H)$$

Tableau 8 : Benzaldéhydes substitués de forme *trans* la plus stable

Dans le cas des composés orthosubstitués présentant une forme plus stable de type *cis*, la valeur importante de la barrière de rotation s'explique par l'existence d'une liaison Hydrogène intramoléculaire entre l'Oxygène du carbonyle et l'Hydrogène du groupement X en ortho. Cet aspect du problème sera développé plus loin.

La barrière de rotation ainsi que la différence d'énergie entre les deux conformères *cis* et *trans*, augmente avec l'électronégativité de l'atome lourd du groupement X.

Ainsi Δ et Δ' peuvent caractériser la liaison Hydrogène intramoléculaire dans ce type de composés.

Notons par contre, que pour les composés *trans* orthosubstitués, la barrière de rotation est moins sensible à la nature du substituant, les interactions en cause n'ayant pas la spécificité de la liaison Hydrogène.

L'évolution de la barrière de rotation calculée en méthode EHT est indépendante de la géométrie utilisée. Signalons cependant, l'écart non négligeable existant pour l' amino Benzaldéhyde entre les valeurs de Δ calculées (7,0 Kcal/mole et 3,4 Kcal/mole) au moyen des géométries optimisées MNDO et standard.

Signalons un calcul en méthode INDO (107) évaluant la différence d'énergie entre les formes *cis* et *trans* de l'ortho-fluorobenzaldéhyde à 0,94 Kcal/mole (37) en accord avec nos résultats EHT de 1,6 Kcal/mole et 2,1 Kcal/mole et STO-3G de 1,5 Kcal/mole.

III.2.3 - La liaison Hydrogène intramoléculaire

a - Aspect énergétique

Pour l'aldéhyde salicylique, plusieurs auteurs (9, 14, 55, 84, 96, 103, 104) évaluent l'énergie de liaison Hydrogène comme étant la différence d'énergie entre les deux rotamères OH *cis* (forme C) et OH *trans* (forme B) (Voir figure 3, page 12).

Dans le tableau 9 sont rassemblées ces différences notées Δ'' calculées au moyen de différentes méthodes et exprimées en Kcal/mole.

Méthode	Δ^H	Référence
<u>Semi empirique</u>		
CNDO/2	6,02	(96)
	3,6	(81)
GEOMIN CNDO/2	8,9	(103)
EHT	4,3	(*)
	1,8	(81)
<u>ab initio</u>		
STO-3G	7,7	(*)
	7,4	(96)
6-31G	11,9	(104)
Expérience	7,09	(123)

(*) ce travail

Tableau 9 : Energie de liaison Hydrogène intramoléculaire dans l'aldéhyde salicylique.

D'après le tableau 9, le calcul en méthode *ab initio* sur base STO-3G reproduit de façon satisfaisante la valeur expérimentale d'énergie de liaison Hydrogène intramoléculaire dans l'aldéhyde salicylique.

b - Aspect électronique

Dans le cas des Benzaldéhydes substitués de forme *Cis* la plus stable ($X = OH$, $X = NH_2$) nous avons examiné l'évolution des densités électroniques et densités de recouvrement STO-3G et EHT des atomes impliqués dans la liaison Hydrogène intramoléculaire lorsqu'on passe de la conformation qui ne met pas en jeu cette liaison à celle où elle peut exister.

Dans le tableau 10 sont rassemblées les densités électroniques et les densités de recouvrement STO-3G, EHT, MNDO et CNDO/2, des atomes numérotés de 1 à 6 dans les formes B, D et C de l'aldéhyde salicylique.

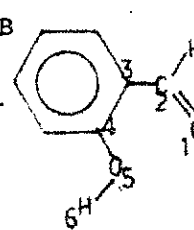
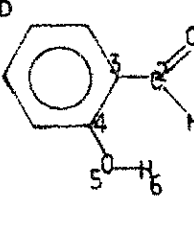
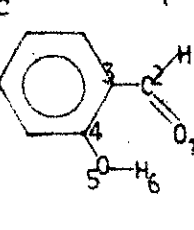
Conformation	Méthode	Densités électroniques						Densités de recouvrement	
		1	2	3	4	5	6	6 - 1	5 - 6
	STO-3G	6,200	3,879	4,046	3,845	6,292	0,774	0,004	0,539
	EHT	6,837	3,418	4,064	3,421	6,862	0,492	0,000	0,558
	MNDO	6,301	3,696	4,270	3,810	6,256	0,792	-	-
	CNDO/2	6,369	3,690	4,167	3,697	6,283	0,808	-	-
	STO-3G	6,207	3,881	4,063	3,851	6,307	0,774	0,000	0,547
	EHT	6,837	3,426	4,063	3,419	6,846	0,492	0,000	0,564
	MNDO	6,291	3,698	4,211	3,790	6,237	0,791	-	-
	CNDO/2	6,379	3,691	4,180	3,720	6,297	0,808	-	-
	STO-3G	6,244	3,860	4,071	3,840	6,337	0,732	0,041	0,536
	EHT	6,819	3,426	4,064	3,423	6,862	0,496	0,027	0,551
	MNDO	6,349	3,674	4,288	3,768	6,273	0,756	-	-
	CNDO/2	6,393	3,682	4,185	3,689	6,308	0,784	-	-
Ecart entre B et C	STO-3G	-0,044	0,019	-0,025	0,005	-0,045	0,045	-0,037	0,003
	EHT	0,018	-0,008	0,000	-0,002	0,000	-0,004	-0,027	0,007
	MNDO	-0,048	0,022	-0,018	0,042	-0,017	0,036	-	-
	CNDO/2	-0,014	0,009	-0,005	0,031	-0,011	0,024	-	-
Ecart entre D et C	STO-3G	-0,037	0,021	-0,008	0,011	-0,030	0,042	-0,041	0,011
	EHT	0,018	0,000	-0,001	-0,004	-0,016	-0,004	-0,027	0,013
	MNDO	-0,058	0,024	-0,077	0,022	-0,036	0,035	-	-
	CNDO/2	-0,024	0,008	-0,018	0,008	-0,025	0,024	-	-

Tableau 10 : Densités électroniques et densités de recouvrement dans les formes B, D et C de l'aldéhyde salicylique.

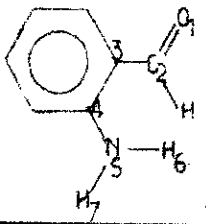
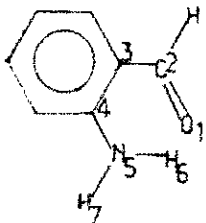
Conformation	Méthode	Densités électroniques							Densités de recouvrement		
		1	2	3	4	5	6	7	5-6	5-7	6-1
<p><i>Trans</i></p> 	STO-3G	6,218	3,877	4,057	3,860	5,424	0,802	0,802	0,730	0,726	0,000
	EHT	6,860	3,441	4,091	3,408	5,680	0,676	0,681	0,709	0,714	0,000
	MNDO	6,232	3,689	4,268	3,780	5,367	0,811	0,806	-	-	-
	CNDO/2	6,385	3,691	4,177	3,741	5,356	0,847	0,844	-	-	-
<p><i>Cis</i></p> 	STO-3G	6,241	3,863	4,063	3,863	5,441	0,757	0,816	0,703	0,718	0,031
	EHT	6,840	3,444	4,091	3,606	5,696	0,671	0,680	0,703	0,714	0,017
	MNDO	6,351	3,672	4,283	3,753	5,359	0,785	0,812	-	-	-
	CNDO/2	6,395	3,681	4,184	3,714	5,365	0,816	0,850	-	-	-
Ecart	STO-3G	-0,023	0,014	-0,006	-0,003	-0,017	0,045	-0,014	0,027	0,008	0,031
	EHT	0,020	-0,003	0,000	-0,198	-0,016	0,005	0,001	0,006	0,000	-0,017
	MNDO	-0,119	0,017	-0,015	-0,027	-0,008	0,026	-0,006	-	-	-
	CNDO/2	-0,010	0,010	-0,007	-0,027	-0,009	0,031	-0,006	-	-	-

Tableau 11 : Densités électroniques et densités de recouvrement dans les conformations *cis* et *trans* de l'ortho-aminobenzaldéhyde.

En comparant les formes B et C, puis D et C, nous observons une augmentation de la densité électronique STO-3G des deux Oxygènes (de 0,044 de B à C et de 0,037 de D à C pour l'Oxygène 1, de 0,045 de B à C et de 0,042 de D à C pour l'Oxygène 5), et une diminution de la densité électronique de l'Hydrogène du groupement en ortho (de 0,045 de B à C et de 0,042 de D à C).

La même évolution des densités électroniques est observée au moyen des méthodes MNDO et CNDO/2.

En méthode EHT, par contre, la densité électronique de l'Oxygène 1 diminue légèrement (0,018 en passant de la forme B à C ou D à C), celle de l'Oxygène 5 diminue peu également (de 0,016 de la forme D à C).

Par ailleurs, la densité de recouvrement entre atomes impliqués dans la liaison Hydrogène devient non négligeable puisqu'elle s'élève à 0,041 en méthode STO-3G et à 0,027 en méthode EHT.

Les méthodes STO-3G, MNDO et CNDO/2 indiquent des déplacements de charges caractéristiques de l'établissement d'une liaison Hydrogène.

Dans le tableau 11 figurent les densités électroniques et de recouvrement STO-3G des atomes numérotés de 1 à 7 dans les formes *cis* et *trans* de l'ortho-aminobenzaldéhyde.

L'examen du tableau 11 conduit aux mêmes remarques que dans le cas de l'aldéhyde salicylique.

III.3 - AUTRES GRANDEURS CALCULEES

III.3.1 - Moments dipolaires

Le moment dipolaire a été calculé pour les différents composés benzéniques monosubstitués ainsi que pour les dérivés substitués du Benzaldéhyde.

Les calculs EHT, CNDO/2 et MNDO ont été effectués en utilisant la géométrie optimisée en méthode MNDO.

a - Résultats

Dans le tableau 12 figurent les valeurs en Debyes ainsi calculées, ainsi que la valeur expérimentale (mesurée en solution dans le Benzène) lorsqu'elle est disponible.

D E R I V E S M O N O S U B S T I T U E S							
X	Exp	Références	EHT	MNDO	CNDO/2		
CHO	2,96	(68, 70)	2,73	2,81	3,88		
CH ₃	0,37	(68, 70)	0,46	0,01	0,38		
NH ₂	1,53	(68, 70)	0,97	1,54	0,90		
OH	1,55	(68, 70)	1,00	1,14	1,76		
OCH ₃	1,28	(68, 70)	1,39	1,21	1,72		
F	1,47	(68, 70)	1,63	1,96	2,00		
D E R I V E S D I S U B S T I T U E S							
X	Isomère	Exp	Référ.	Forme	EHT	MNDO	CNDO/2
CH ₃	Ortho	2,84	(73)	<i>trans</i>	2,87	2,87	4,12
				<i>cis</i>	2,34	2,79	3,65
	Méta	2,93	(73)	<i>trans</i>	3,12	2,81	4,15
					3,21	2,85	4,28
NH ₂	Ortho	-		<i>trans</i>	3,35	3,77	4,52
				<i>cis</i>	2,08	1,70	3,10
	Méta	-		<i>trans</i>	3,48	4,14	4,19
					3,98	4,39	4,85
OH	Ortho	2,91	(68, 70)	A	3,88	4,16	5,71
				B	3,60	3,45	5,24
				C	2,85	2,61	3,94
				D	1,91	1,81	2,34
	Méta			<i>trans</i>	2,89	3,23	4,20
	Para	4,23	(68, 70)		3,50	3,64	5,10
OCH ₃	Ortho	-		<i>trans</i>	4,23	4,21	5,68
				<i>cis</i>	3,45	3,10	4,63
	Méta	2,94	(73)	<i>trans</i>	3,45	3,37	4,32
Para	-			4,04	3,80	5,31	
F	Ortho	3,07	(74)	<i>trans</i>	2,90	3,03	3,94
				<i>cis</i>	4,64	4,48	5,77
	Méta	2,63	(74)	<i>trans</i>	1,19	1,07	1,81
Para	2,03	(74)		1,93	1,69	2,70	

Tableau 12 : Moments dipolaires

b - Discussion

On observe un assez bon accord d'ensemble entre valeurs calculées en méthodes EHT et MNDO et l'expérience pour les composés monosubstitués.

On constate, par contre, quelques écarts importants entre valeurs calculées et expérimentales, notamment pour les dérivés substitués en méta par OCH_3 ou F, ou en para par OH. Ces écarts sont dûs au fait que les valeurs calculées correspondent à une conformation du carbonyle de type *trans*, par rapport au substituant en méta, alors que ces composés existent sous la forme d'un mélange conformationnel. C'est d'ailleurs tout l'intérêt d'une comparaison - valeur calculée pour une structure donnée et valeur expérimentale - que de signaler la limite de validité d'une hypothèse structurale.

Dans le tableau 13 figurent les pourcentages des isomères *cis* et *trans* de quelques Benzaldéhydes substitués issus de l'analyse des moments dipolaires mesurés (63, 73), des spectres RMN (11, 29, 31) et IR (73).

X	Isomère	Pourcentage <i>cis/trans</i>	Références
CH_3	Ortho	64 / 36	(31, 73)
		50 / 50	(29)
	Méta	45 / 55	(11)
		30 / 70	(73)
F	Méta	26 / 74	(29)
		43 / 57	(63)
OCH_3	Méta	10 / 90	(73)

Tableau 13 : Pourcentages relatifs d'isomères *cis* et *trans*

Ces différents pourcentages permettent d'expliquer l'origine des écarts entre valeurs calculées et observées pour le Benzaldéhyde substitué en méta par F ou OCH_3 .

Pour l'ortho-méthylbenzaldéhyde, la différence existant entre les valeurs calculées des moments dipolaires des deux formes *cis* et *trans* est relativement faible; un assez bon accord avec l'expérience devrait donc être obtenu quelque soit le pourcentage de chaque forme dans la solution réelle. Il devrait en être de même pour le méta-méthylbenzaldéhyde.

Pour le para-hydroxybenzaldéhyde, différentes conformations relatives des groupements OH et CHO devraient être considérées. Nous envisageons de reprendre le calcul des moments dipolaires des différentes structures non prises en compte dans ce premier travail, afin de compléter cette étude comparative.

Signalons qu'il existe dans la littérature un très grand nombre d'articles consacrés à l'étude structurale, basée sur l'analyse des moments dipolaires des Benzaldéhydes substitués (63, 64, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 76).

Dans le tableau 14 figurent les écarts en Debyes entre moments dipolaires calculés et mesurés, ainsi que l'écart moyen pour chacune des méthodes utilisées.

DERIVES MONOSUBSTITUES				DERIVES DISUBSTITUES				
X	EHT	MNDO	CNDO/2	X	Isomère	EHT	MNDO	CNDO/2
CHO	0,23	0,15	- 0,92	OH	Ortho	0,06	0,30	- 1,03
CH ₃	- 0,09	0,36	- 0,01	CH ₃	Ortho	0,18	0,00	1,09
OCH ₃	- 0,11	0,07	- 0,44					
OH	0,55	0,41	- 0,21	F	Ortho	0,17	0,04	- 0,87
NH ₂	0,56	- 0,01	0,63		Para	0,10	0,34	- 0,67
F	0,16	- 0,49	- 0,53					
Ecart moyen	0,28	0,25	0,46	Ecart moyen		0,13	0,17	0,91

Tableau 14 : Ecart entre moments dipolaires calculés et moments dipolaires mesurés.

Dans le cas des dérivés benzéniques monosubstitués, l'écart moyen entre moments dipolaires calculés et mesurés est le plus faible en méthode MNDO.

Pour les composés étudiés, les méthodes EHT et MNDO semblent donner de meilleurs résultats que la méthode CNDO/2 qui surestime en général, le moment dipolaire. Les écarts moyens obtenus entre valeurs théoriques et expérimentales valent respectivement : 0,13, 0,17 et 0,91 Debyes.

III.3.2 - Energie d'ionisation

L'énergie d'ionisation du Benzaldéhyde a été mesurée par photo-ionisation et celle de ses dérivés parasubstitués par CH_3 , NH_2 et OCH_3 , par impact électronique (124).

Ces valeurs, ainsi que celles calculées au moyen des méthodes EHT, MNDO et CNDO/2 (énergie changée de signe de la dernière OM doublement occupée) exprimées en eV, figurent dans le tableau 15.

X en para	Exp	MNDO	CNDO/2	EHT
H	9,52	9,69	11,86	11,98
CH_3	9,33	9,67	11,56	11,97
OCH_3	8,60	9,23	11,45	12,00
NH_2	8,25	8,67	11,29	12,00

Tableau 15 : Energies d'ionisation des dérivés para-substitués du Benzaldéhyde.

Les méthodes MNDO et CNDO/2 conduisent à un classement des énergies d'ionisation de ces composés, en accord avec l'expérience.

La méthode EHT par contre, attribue au Benzaldéhyde et ses dérivés substitués en para, une énergie d'ionisation, pratiquement constante, de l'ordre de 12 eV.

III.3.2 - Relation structure-propriétés

Nous avons abordé diverses questions relatives aux propriétés physico-chimiques des Benzaldéhydes substitués.

Les enthalpies de formation standard ont été évaluées en méthode MNDO (voir Annexe I). Ces grandeurs permettent d'aborder l'étude de la stabilité relative des différents isomères ortho, méta et para des Benzaldéhydes substitués.

L'évaluation de la basicité dans cette série de composés peut être analysée en utilisant les potentiels électrostatiques créés par ces molécules.

De même, une corrélation entre déplacements chimiques du C 13 et densités électroniques des carbones concernés peut être établie.

Nous avons tenté, de plus, de corréler des grandeurs tirées des calculs quantiques (moments dipolaires, affinités électroniques, énergies d'ionisation, ...) avec des grandeurs tirées de l'analyse chromatographique de ces composés (volumes de rétention, enthalpies de vaporisation). Quelques résultats partiels ont été obtenus.

Nous comptons reprendre cette étude, qui sort du cadre de ce travail en complétant nos calculs et en l'étendant à un plus grand nombre de propriétés.

IV - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les calculs effectués en méthode EHT et STO-3G confirment l'existence de deux conformations possibles du groupement carbonyle dans le cas de Benzaldéhydes orthosubstitués par $X = OH, OCH_3, NH_2$ ou F : plane *cis* ou plane *trans* suivant la nature du substituant.

Dans le cas de l'aldéhyde salicylique, la considération des énergies électroniques calculées en méthode EHT ne permet pas de rendre compte de la stabilité relative des différentes formes limites de cette molécule. Il est donc conseillé, dans ce type d'analyse conformationnelle, de se baser sur la comparaison des énergies totales calculées et non pas sur les énergies électroniques.

Les Benzaldéhydes orthosubstitués présentent une conformation la plus stable de type *trans* sauf lorsqu'une liaison Hydrogène intramoléculaire peut s'établir entre l'Oxygène du carbonyle et le groupement en ortho.

Dans ce dernier cas, la barrière de rotation augmente avec l'électro-négativité de l'atome lourd du substituant. Lorsque $X = NH_2$, elle est évaluée à 8,5 Kcal/mole et lorsque $X = OH$ elle s'élève à 12,0 Kcal/mole, en méthode STO-3G.

Dans le cas de dérivés orthosubstitués du Benzaldéhyde, de forme *trans* la plus stable, la barrière de rotation lorsqu'elle existe, est moins sensible à la nature du substituant, les interactions en cause n'ayant pas la spécificité de la liaison Hydrogène.

Pour le substituant $X = CH_3$, la méthode EHT prédit une conformation la plus stable de type *cis*, mais non plane si l'on utilise une géométrie optimisée MNDO et une conformation la plus stable de type *trans* avec un carbonyle perpendiculaire au plan moléculaire, en utilisant une géométrie standard; ce qui est en désaccord avec l'expérience.

La méthode STO-3G indique l'existence d'une forme privilégiée de type *trans*, avec une conformation étoilée du groupement méthyle et l'absence de barrière de rotation.

Ce dernier résultat est en contradiction avec l'expérience dans la mesure où les deux formes *cis* et *trans* ont été observées pour cette molécule et qu'une barrière de rotation a été mesurée.

Nous envisageons de reprendre l'étude conformationnelle de ce composé, en utilisant si nécessaire, des méthodes plus perfectionnées et en considérant la rotation simultanée des deux groupements carbonyle et méthyle.

L'examen des densités électroniques indique que l'établissement d'une liaison Hydrogène intramoléculaire s'accompagne d'une augmentation importante de la densité électronique des hétéroatomes concernés et d'une diminution de la densité électronique de l'Hydrogène. On observe également une augmentation de la densité de recouvrement entre atomes impliqués dans la liaison Hydrogène.

L'étude d'autres propriétés moléculaires, telles que moment dipolaire, énergie d'ionisation, a permis de dégager un accord d'ensemble entre valeurs théoriques et observations expérimentales.

Ce travail a servi à établir une base de données quantiques sur une série de composés présentant un intérêt biologique ou industriel et ce, dans le but d'aider le chimiste expérimentateur dans ses investigations.

Nous comptons poursuivre notre recherche, en l'étendant à un plus grand nombre de molécules d'abord, mais surtout en visant l'établissement de relations quantitatives, entre la structure quantique et l'activité chimique ou biochimique des composés benzéniques substitués.

ANNEXES

ANNEXE ITABLEAUX DE RESULTATS1 - Géométries et coordonnées

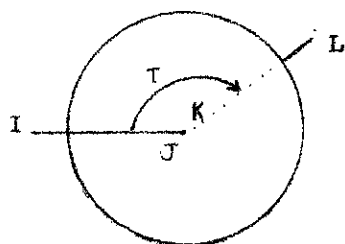
Dans les tableaux qui suivent, sont rassemblées les géométries des composés étudiés, obtenues après optimisation complète en méthode MNDO, des longueurs et angles de liaison et des angles de torsion (angles dièdres), à partir d'une géométrie standard.

Y figurent également, les coordonnées en angströms des atomes de chaque molécule, obtenues à partir d'une géométrie standard, ainsi que celles obtenues après optimisation en méthode MNDO.

La notation utilisée est la suivante :

pour chaque atome noté I, on donne la longueur de la liaison I - J, l'angle de liaison (Bond Angle) $_{I - J - K}$ et l'angle de torsion (Twist Angle)

I - J - K - L, ce dernier angle étant mesuré en projetant les liaisons I - J et K - L, dans un plan perpendiculaire à la liaison J - K. Cet angle est représenté dans la figure ci-dessous :



τ : angle de torsion entre les atomes I - J - K - L mesuré dans le sens trigonométrique inverse.

Les paramètres géométriques standards (107) utilisés sont les suivants :

Liaison*	Longueur (Å)	Angle*	Valeur (degrés)
C ₄ - H	1,09	C ₄	109,47
C ₃ - H	1,08		
N ₃ - H	1,01	C ₃	120,00
O ₂ - H	0,96	O ₂	109,47
C ₄ - C ₃	1,52	N ₃	120,00
C ₃ - C ₃	1,46		
C ₃ - C ₃ (aromatique)	1,40		
C ₄ - O ₂	1,43		
C ₃ - N ₃	1,40		
C ₃ - O ₂	1,36		
C ₃ - O ₁	1,22		
C ₃ - F ₁	1,33		
N ₃ - O ₁	1,24		

* Les atomes sont notés X_n, n étant le nombre d'atomes auxquels X est lié.

2 - Densités électroniques et autres grandeurs calculées

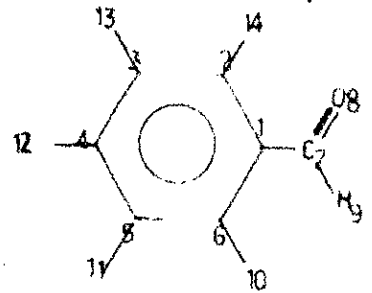
Nous présentons également dans les tableaux qui suivent, les densités électroniques calculées au moyen des méthodes CNDO/2, EHT, MNDO et STO-3G; les densités électroniques sont calculées en procédant à une analyse de population au sens de MULLIKEN, de la fonction polyélectronique, décrivant chaque molécule (125).

Nous indiquons également l'enthalpie de formation ΔH_f^0 , l'énergie d'ionisation I (énergie de la dernière OM occupée changée de signe) et l'affinité électronique A (énergie de la première OM vacante) en eV, ainsi que le moment dipolaire μ en Debyes, calculés au moyen des méthodes CNDO/2, EHT, MNDO et STO-3G.

DERIVES MONOSUBSTITUES

BENZALDEHYDEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	4,066	3,986	4,179	4,025
2	3,972	4,076	3,981	4,056
3	4,058	4,104	4,084	4,063
4	3,980	4,060	4,019	4,055
5	4,058	4,107	4,082	4,063
6	3,984	4,066	4,003	4,051
7	3,708	3,423	3,696	3,878
8	6,365	6,808	6,304	6,210
9	0,989	0,905	0,978	0,944
10	0,971	0,892	0,942	0,920
11	0,965	0,894	0,936	0,933
12	0,968	0,894	0,938	0,932
13	0,963	0,893	0,934	0,934
14	0,951	0,890	0,923	0,935

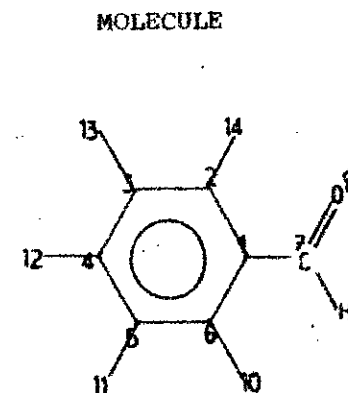
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f^0	-	-	0,35	-	-
I	11,86	11,98	9,69	7,62	9,52
A	0,23	9,88	0,52	5,44	-
μ	3,88	2,73	2,81	-	2,96

BENZALDEHYDE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	6	0.0	0.0	0.0
2	6	1.40000	0.0	0.0
3	6	2.10000	1.212436	0.0
4	6	1.40000	2.424871	0.0
5	6	-0.00000	2.424871	0.0
6	6	-0.70000	1.212436	0.0
7	6	-0.73000	-1.264397	0.000000
8	8	-0.12000	-2.320948	0.000000
9	1	-1.81000	-1.264397	0.000000
10	1	-1.78000	1.212436	0.000000
11	1	-0.54000	3.360179	0.000000
12	1	1.94000	3.360179	0.000000
13	1	3.18000	1.212436	0.000000
14	1	1.94000	-0.935307	0.000000

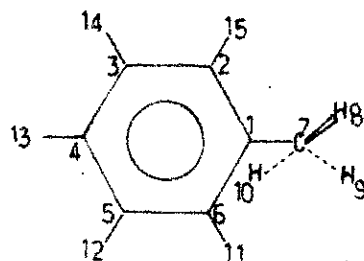


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
					J	K	L		I	X	Y
1	6							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.4388 *			1			2	1.43884	0.0	0.0
3	6	1.4032 *	120.111 *		2	1		3	2.14278	1.21384	0.0
4	6	1.4019 *	120.107 *	-0.000 *	3	2	1	4	1.44644	2.43058	0.00000
5	6	1.4025 *	120.095 *	-0.000 *	4	3	2	5	0.04396	2.43824	0.00000
6	6	1.3988 *	120.083 *	-0.000 *	5	4	3	6	-0.66377	1.23173	0.00000
7	6	1.4724 *	122.225 *	180.000 *	1	2	3	7	-0.78516	-1.24559	0.00000
8	8	1.2260 *	121.609 *	-0.000 *	7	1	2	8	-0.24454	-2.34595	0.00000
9	1	1.0959 *	116.291 *	177.775 *	7	1	2	9	-1.87452	-1.13269	-0.03815
10	1	1.0800	120.146 *	-0.000 *	6	1	7	10	-1.74322	1.26614	0.00000
11	1	1.0800	119.990 *	-0.000 *	5	6	10	11	-0.48974	3.37715	0.00000
12	1	1.0800	119.981 *	-0.000 *	4	5	11	12	1.99124	3.36310	0.00000
13	1	1.0800	120.013 *	-0.000 *	3	4	12	13	3.22278	1.20950	0.00000
14	1	1.0800	118.509 *	-0.000 *	2	3	13	14	2.00122	-0.92203	0.00000

TOLUENEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	3,940	3,896	4,107	-
2	4,073	4,164	4,040	-
3	3,999	4,101	4,062	-
4	4,057	4,142	4,054	-
5	4,000	4,101	4,062	-
6	4,071	4,161	4,040	-
7	4,100	4,377	3,918	-
8	0,959	0,857	0,999	-
9	0,966	0,868	1,005	-
10	0,965	0,869	1,003	-
11	0,972	0,892	0,943	-
12	0,976	0,894	0,941	-
13	0,974	0,894	0,942	-
14	0,976	0,894	0,941	-
15	0,971	0,891	0,941	-

Autres grandeurs

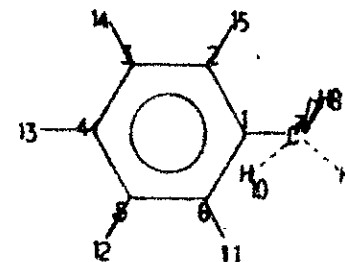
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 0,65	-	-
I	11,09	12,46	9,31	-	-
A	1,44	8,35	0,28	-	-
μ	0,38	0,46	0,01	-	0,37

TOLUENE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	6	0.0	0.0	0.0
2	6	1.400000	0.0	0.0
3	6	2.100000	1.212436	0.0
4	6	1.400000	2.424871	0.0
5	6	-0.000000	2.424871	0.0
6	6	-0.700000	1.212436	0.0
7	6	-0.760000	-1.316359	0.000000
8	1	-0.941656	-1.630996	-1.027670
9	1	-0.170904	-2.075990	0.513835
10	1	-1.712408	-1.186002	0.513835
11	1	-1.780000	1.212436	0.000000
12	1	-0.540000	3.360179	0.000000
13	1	1.940000	3.360179	0.000000
14	1	3.180000	1.212436	0.000000
15	1	1.940000	-0.935307	0.000000

MOLECULE

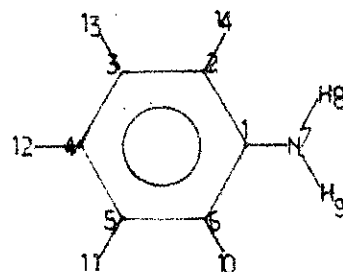


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
I	J	K I	L K J I	L K J I	J	K	L	I	X	Y	Z
1	6							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.4140 *			1			2	1.41405	0.0	0.0
3	6	1.4011 *	120.041 *		2	1		3	2.11545	1.21284	0.0
4	6	1.4006 *	120.033 *	0.009 *	3	2	1	4	1.41673	2.42670	-0.00019
5	6	1.4007 *	120.028 *	0.008 *	4	3	2	5	0.01599	2.42921	-0.00054
6	6	1.3997 *	120.024 *	0.007 *	5	4	3	6	-0.68653	1.21857	-0.00085
7	6	1.5060 *	120.000 *	180.011 *	1	2	3	7	-0.75298	-1.30419	-0.00025
8	1	1.0900	109.858 *	89.195 *	7	1	2	8	-0.92563	-1.63185	-1.02539
9	1	1.0900	110.165 *	149.973 *	7	1	6	9	-0.17407	-2.07240	0.51241
10	1	1.0900	109.719 *	30.805 *	7	1	6	10	-1.70051	-1.18190	0.52446
11	1	1.0800	120.051 *	0.002 *	6	1	7	11	-1.76646	1.23091	-0.00172
12	1	1.0800	119.998 *	-0.805 *	5	6	11	12	-0.52191	3.36564	0.01196
13	1	1.0800	120.000 *	-0.805 *	4	5	12	13	1.95839	3.36069	0.02573
14	1	1.0800	120.002 *	-0.007 *	3	4	13	14	3.19513	1.21123	0.02616
15	1	1.0800	120.150 *	-0.007 *	2	1	7	15	1.95649	-0.93389	-0.00029

ANILINEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	3,785	3,659	3,837	-
2	4,136	4,216	4,150	-
3	3,960	4,098	4,007	-
4	4,100	4,184	4,124	-
5	3,959	4,097	4,004	-
6	4,135	4,210	4,152	-
7	5,356	4,707	5,381	-
8	0,854	0,683	0,811	-
9	0,854	0,683	0,812	-
10	0,968	0,890	0,944	-
11	0,977	0,894	0,945	-
12	0,973	0,894	0,943	-
13	0,977	0,894	0,945	-
14	0,967	0,889	0,943	-

Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 1,16	-	-
I	10,73	11,99	8,22	-	-
A	1,42	8,36	0,55	-	-
μ	0,90	0,91	1,54	-	1,53

ANILINE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

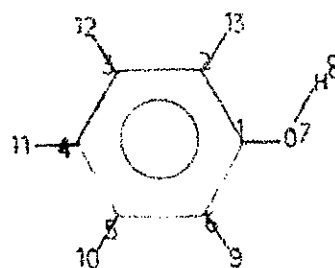
ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE	MOLECULE
1	6	0.0	0.0	0.0	
2	6	1.400000	0.0	0.0	
3	6	2.100000	1.212436	0.0	
4	6	1.400000	2.424871	0.0	
5	6	-0.000000	2.424871	0.0	
6	6	-0.700000	1.212436	0.0	
7	7	-0.700000	-1.212436	0.000000	
8	7	-0.195000	-2.087121	0.000000	
9	1	-1.710000	-1.212436	0.000000	
10	1	-1.780000	1.212436	0.000000	
11	1	-0.540000	3.360179	0.000000	
12	1	1.940000	3.360179	0.000000	
13	1	3.180000	1.212436	0.000000	
14	1	1.940000	-0.935307	0.000000	

OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I			ATOM NUMBER I	COORDINATES		
				J	K	L		X	Y	Z
1	6						1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.4247 *					2	1.42471	0.0	0.0
3	6	1.4016 *	120.070 *				3	2.12702	1.21299	0.0
4	6	1.4014 *	120.079 *	-0.000 *			4	1.42946	2.42849	0.00000
5	6	1.4022 *	120.078 *	-0.000 *			5	0.02725	2.43405	0.00000
6	6	1.3991 *	120.085 *	-0.000 *			6	-0.67890	1.22621	0.00000
7	7	1.3753 *	120.000 *	180.000 *			7	-0.68764	-1.19103	0.00000
8	1	1.0022 *	120.641 *	-1.416 *			8	-0.19651	-2.06438	-0.02131
9	1	1.0020 *	120.594 *	-0.000 *			9	-1.68958	-1.20142	-0.00000
10	1	1.0800	120.125 *	-0.000 *			10	-1.75868	1.24796	0.00000
11	1	1.0800	119.949 *	-0.000 *			11	-0.50849	3.37181	0.00000
12	1	1.0800	120.000 *	-0.000 *			12	1.97317	3.36165	0.00000
13	1	1.0800	120.051 *	-0.000 *			13	3.20701	1.20923	0.00000
14	1	1.0800	118.650 *	-0.000 *			14	1.98547	-0.92301	0.00000

PHENOLDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	3,757	3,472	3,866	-
2	4,133	4,189	4,092	-
3	3,957	4,096	4,022	-
4	4,099	4,156	4,101	-
5	3,955	4,095	4,012	-
6	4,145	4,185	4,159	-
7	6,300	4,854	6,292	-
8	0,812	0,493	0,792	-
9	0,966	0,889	0,943	-
10	0,974	0,894	0,941	-
11	0,970	0,894	0,940	-
12	0,973	0,894	0,939	-
13	0,957	0,888	0,928	-

Autres grandeurs

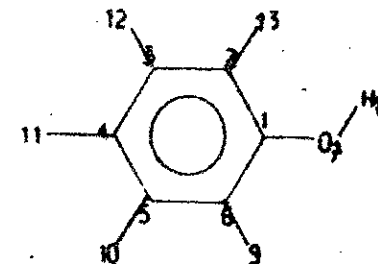
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^O	-	-	- 1,08	-	-
I	11,04	12,37	8,85	-	-
A	1,23	8,36	0,29	-	-
μ	1,76	1,00	1,14	-	1,55

PHENOL

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	6	0.0	0.0	0.0
2	6	1.400000	0.0	0.0
3	6	2.100000	1.212436	0.0
4	6	1.400000	2.424871	0.0
5	6	-0.000000	2.424871	0.0
6	6	-0.700000	1.212436	0.0
7	8	-0.680000	1.212436	0.0
8	1	-1.640000	-1.177795	0.000000
9	1	-1.780000	-1.177795	0.000000
10	1	-0.540000	1.212436	0.000000
11	1	1.940000	3.360179	0.000000
12	1	3.180000	3.360179	0.000000
13	1	1.940000	1.212436	0.000000
			-0.935307	0.000000

MOLECULE

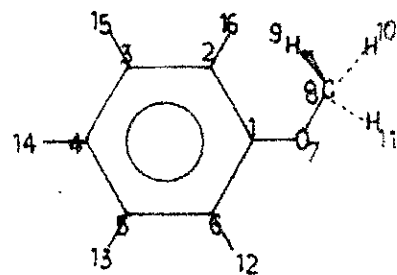


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
I	J	K I	L K J I	M L K J I	J	K	L	I	X	Y	Z
1	6							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.4244 *						2	1.42445	0.0	0.0
3	6	1.4019 *	120.086 *					3	2.12724	1.21305	0.0
4	6	1.4016 *	120.089 *	-0.000 *				4	1.43019	2.42897	0.00000
5	6	1.4021 *	120.085 *	-0.000 *				5	0.02814	2.43536	0.00000
6	6	1.3988 *	120.086 *	-0.000 *				6	-0.67861	1.22818	0.00000
7	8	1.3358 *	119.767 *	180.000 *				7	-0.66308	-1.15932	0.00000
8	1	0.9538 *	117.671 *	-1.401 *				8	-1.61600	-1.12455	-0.02065
9	1	1.0800	120.130 *	-0.000 *				9	-1.75837	1.25095	0.00000
10	1	1.0800	119.953 *	-0.000 *				10	-0.50695	3.37348	0.00000
11	1	1.0800	119.987 *	-0.000 *				11	1.97423	3.36194	0.00000
12	1	1.0800	120.071 *	-0.000 *				12	3.20723	1.20839	0.00000
13	1	1.0800	119.349 *	-0.000 *				13	1.97363	-0.92994	0.00000

ANISOLEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	3,769	3,496	3,873	-
2	4,133	4,183	4,087	-
3	3,958	4,096	4,027	-
4	4,100	4,153	4,095	-
5	3,955	4,089	4,021	-
6	4,140	4,192	4,134	-
7	6,252	6,803	6,280	-
8	3,941	3,915	3,783	-
9	0,969	0,883	1,009	-
10	0,969	0,884	0,986	-
11	0,969	0,866	1,013	-
12	0,964	0,873	0,941	-
13	0,975	0,893	0,941	-
14	0,971	0,894	0,941	-
15	0,974	0,893	0,939	-
16	0,958	0,886	0,929	-

Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 0,52	-	-
I	10,80	12,32	8,73	-	-
A	1,27	8,37	0,23	-	-
μ	1,72	1,39	1,21	-	1,28

ANISOLE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

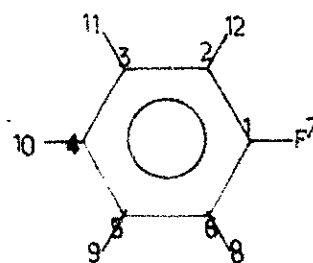
ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE	MOLECULE
1	6	0.0	0.0	0.0	
2	6	1.400000	0.0	0.0	
3	6	2.100000	1.212436	0.0	
4	6	1.400000	2.424871	0.0	
5	6	-0.000000	2.424871	0.0	
6	6	-0.700000	1.212436	0.0	
7	8	-0.680000	-1.177795	0.000000	
8	6	-2.110000	-1.177795	0.000000	
9	1	-2.473311	-1.177795	-1.027670	
10	1	-2.473311	-2.067783	0.513835	
11	1	-2.473311	-0.287807	0.513835	
12	1	-1.780000	1.212436	0.000000	
13	1	-0.540000	3.360179	0.000000	
14	1	1.940000	3.360179	0.000000	
15	1	3.180000	1.212436	0.000000	
16	1	1.940000	-0.935307	0.000000	

OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
I	J	J I	K J I	L K J I	J	K	L	I	X	Y	Z
1	6							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.4413 *			1			2	1.44131	0.0	0.0
3	6	1.4093 *	120.522 *		2	1		3	2.15704	1.21397	0.0
4	6	1.4081 *	120.490 *	-1.760 *	3	2	1	4	1.47515	2.44538	0.03727
5	6	1.4057 *	120.465 *	0.377 *	4	3	2	5	0.06923	2.48150	0.06706
6	6	1.3911 *	120.436 *	0.379 *	5	4	3	6	-0.66649	1.30098	0.05217
7	8	1.3692 *	119.254 *	178.240 *	1	2	3	7	-0.66908	-1.19398	0.03669
8	6	1.4149 *	120.817 *	0.873 *	7	1	6	8	-2.07908	-1.23162	0.14811
9	1	1.0900	110.272 *	269.463 *	8	7	1	9	-2.53610	-1.23722	-0.84144
10	1	1.0900	108.302 *	150.528 *	8	7	1	10	-2.35699	-2.14825	0.66835
11	1	1.0900	110.650 *	30.857 *	8	7	1	11	-2.44302	-0.37381	0.71363
12	1	1.0800	120.641 *	0.524 *	6	1	7	12	-1.74269	1.36596	0.11512
13	1	1.0800	119.572 *	0.378 *	5	6	12	13	-0.44469	3.42901	0.13424
14	1	1.0800	119.611 *	0.377 *	4	5	13	14	2.03362	3.36898	0.07575
15	1	1.0800	120.429 *	0.376 *	3	4	14	15	3.23667	1.18625	0.00353
16	1	1.0800	120.554 *	-1.760 *	2	1	7	16	1.99032	-0.93005	0.00000

FLUORO-BENZENEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	3,779	3,268	3,850	-
2	4,095	4,158	4,087	-
3	3,983	4,094	4,036	-
4	4,062	4,135	4,070	-
5	3,984	4,093	4,034	-
6	4,093	4,152	4,089	-
7	7,197	7,645	7,179	-
8	0,953	0,887	0,926	-
9	0,967	0,894	0,934	-
10	0,966	0,894	0,936	-
11	0,967	0,894	0,934	-
12	0,952	0,886	0,924	-

Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F°	-	-	- 1,07	-	-
I	11,65	12,50	9,52	-	-
A	0,86	8,36	0,10	-	-
μ	2,00	1,63	1,96	-	1,47

FLUORO BENZENE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE	MOLECULE
1	6	0.0	0.0	0.0	
2	6	1.400000	0.0	0.0	
3	6	2.100000	1.212436	0.0	
4	6	1.400000	2.424871	0.0	
5	6	-0.000000	2.424871	0.0	
6	6	-0.700000	1.212436	0.0	
7	9	-0.665000	-1.151814	0.000000	
8	1	-1.780000	1.212436	0.000000	
9	1	-0.540000	3.360179	0.000000	
10	1	1.940000	3.360179	0.000000	
11	1	3.180000	1.212436	0.000000	
12	1	1.940000	-0.935307	0.000000	

OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

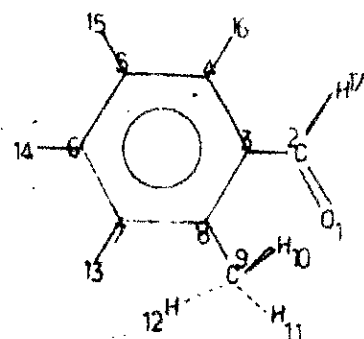
ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I				ATOM NUMBER I	COORDINATES		
					J	K	L		X	Y	Z
1	6							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.4248 *						2	1.42481	0.0	0.0
3	6	1.4015 *	120.057 *					3	2.12676	1.21305	0.0
4	6	1.4014 *	120.073 *	-0.000 *				4	1.42879	2.42831	0.00000
5	6	1.4027 *	120.080 *	-0.000 *				5	0.02614	2.43344	0.00000
6	6	1.3996 *	120.094 *	-0.000 *				6	-0.68006	1.22510	0.00000
7	9	1.3255 *	120.000 *	180.000 *				7	-0.66274	-1.14790	0.00000
8	1	1.0800	120.070 *	-0.000 *				8	-1.75988	1.24461	0.00000
9	1	1.0800	119.936 *	-0.000 *				9	-0.50994	3.37100	0.00000
10	1	1.0800	120.000 *	-0.000 *				10	1.97220	3.36164	0.00000
11	1	1.0800	120.065 *	-0.000 *				11	3.20675	1.20938	0.00000
12	1	1.0800	119.380 *	-0.000 *				12	1.97398	-0.92995	0.00000

DERIVES DISUBSTITUES

METHYL-2-BENZALDEHYDE (Cis)

Densités électroniques

Atome	ICNDO/2	EHT	MNDO ⁺	STO-3G
1	6,373	6,804	6,295	6,216
2	3,696	3,422	3,694	3,873
3	4,107	4,023	4,149	4,038
4	3,969	4,077	4,016	4,053
5	4,080	4,136	4,073	4,070
6	3,959	4,066	4,027	4,053
7	4,101	4,166	4,065	-
8	3,886	3,864	4,024	-
9	4,103	4,377	3,929	-
10	0,946	0,852	0,939	0,933
11	0,948	0,864	0,989	0,937
12	0,963	0,867	1,005	0,936
13	0,963	0,890	0,935	0,936
14	0,969	0,894	0,937	0,946
15	0,966	0,893	0,936	0,892
16	0,970	0,890	0,940	-
17	0,999	0,915	0,994	-



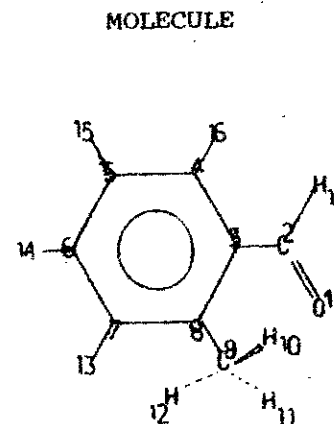
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f^0	-	-	- 0,54	-	-
I	11,57	11,93	9,60	7,34	-
A	0,42	9,72	0,48	5,71	-
μ	3,65	2,34	2,79	-	2,84

METHYL-2-BENZALDEHYDE (cis)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.22000	0.0	0.0
3	6	1.95000	1.264397	0.0
4	6	3.35000	1.264397	-0.000000
5	6	4.05000	2.476833	-0.000000
6	6	3.35000	3.689268	0.000000
7	6	1.95000	3.689268	0.000000
8	6	1.25000	2.476833	0.000000
9	6	-0.27000	2.476833	0.000000
10	1	-0.633311	2.476833	-1.027670
11	1	-0.633311	1.586845	0.513835
12	1	-0.633311	3.366821	0.513835
13	1	1.41000	4.624576	0.000000
14	1	3.89000	4.624576	0.000000
15	1	5.13000	2.476833	-0.000000
16	1	3.89000	3.329090	-0.000000
17	1	1.76000	-0.935307	-0.000000



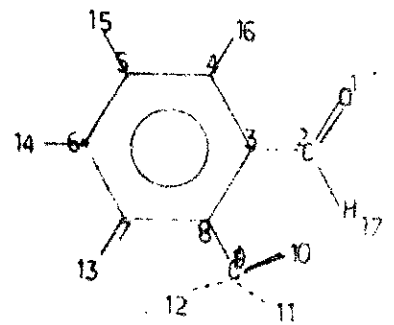
OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER J	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L
2	6	1.2237 *			1		
3	6	1.4854 *	128.089 *		2	1	
4	6	1.4248 *	115.238 *	154.043 *	3	2	1
5	6	1.4000 *	121.159 *	182.470 *	4	3	2
6	6	1.3975 *	120.182 *	0.033 *	5	4	3
7	6	1.4021 *	119.895 *	-0.685 *	6	5	4
8	6	1.4283 *	120.975 *	-0.293 *	7	6	5
9	6	1.5127 *	124.207 *	-4.182 *	8	3	2
10	1	1.0900	109.918 *	85.083 *	9	8	3
11	1	1.0900	113.470 *	324.600 *	9	8	3
12	1	1.0900	111.514 *	23.268 *	9	8	7
13	1	1.0800	119.936 *	1.152 *	7	8	9
14	1	1.0800	120.055 *	179.320 *	6	5	4
15	1	1.0800	118.762 *	179.953 *	5	4	3
16	1	1.0800	119.980 *	1.806 *	4	3	2
17	1	1.1168 *	112.768 *	-25.787 *	2	3	4

ATOM NUMBER I	COORDINATES		
	X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	1.22368	0.0	0.0
3	2.14000	1.16911	0.0
4	3.42684	0.93240	-0.56414
5	4.37001	1.96119	-0.67400
6	4.06021	3.24889	-0.22816
7	2.80654	3.50764	0.34379
8	1.83516	2.47023	0.48588
9	0.53726	2.84044	1.16905
10	-0.21675	3.09117	0.42293
11	0.13156	2.04302	1.79165
12	0.65862	3.71183	1.81252
13	2.58760	4.50344	0.69993
14	4.78534	4.04351	-0.32393
15	5.33337	1.73879	-1.10859
16	3.68478	-0.05202	-0.92579
17	1.76756	-0.97543	-0.00306

METHYL-2-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,370	6,803	6,297	6,212
2	3,702	3,424	3,699	3,881
3	4,103	4,026	4,145	4,035
4	3,953	4,075	4,000	4,049
5	4,082	4,136	4,071	4,068
6	3,961	4,068	4,029	4,054
7	4,096	4,165	4,065	-
8	3,906	3,865	4,045	-
9	4,104	4,374	3,926	-
10	0,952	0,853	0,995	-
11	0,957	0,861	1,000	0,932
12	0,957	0,868	0,996	0,932
13	0,966	0,890	0,940	0,938
14	0,969	0,894	0,937	0,933
15	0,964	0,894	0,934	0,935
16	0,956	0,891	0,926	0,920
17	0,999	0,912	0,991	-

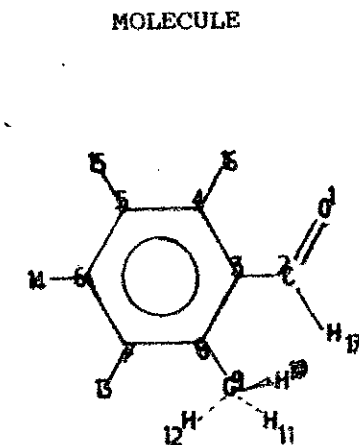
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^0	-	-	-0,56	-	-
I	11,58	11,89	9,62	7,34	-
A	0,42	9,74	0,49	5,71	-
μ	4,17	2,87	2,87	-	2,84

METHYL-2-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	6	4.110000	-0.051962	-0.000000
10	1	4.291656	-0.366598	1.027670
11	1	3.520903	-0.811592	-0.513835
12	1	5.062408	0.078396	-0.513835
13	1	5.130000	2.476833	-0.000000
14	1	3.890000	4.624576	-0.000000
15	1	1.410000	4.624576	-0.000000
16	1	0.170000	2.476833	0.0
17	1	1.760000	-0.935307	0.000000

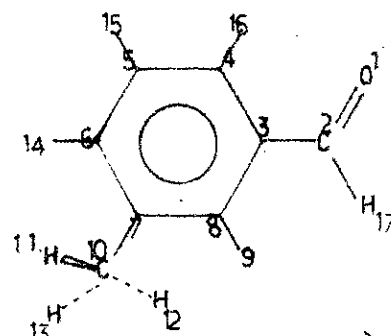


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L	COORDINATES			
								ATOM NUMBER I	X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2249 *			2			2	1.22491	0.0	0.0
3	6	1.4958 *	126.334 *		3	1		3	2.11118	1.20501	0.0
4	6	1.4172 *	118.799 *	-22.642 *	4	2	1	4	1.59235	2.43406	0.47809
5	6	1.3958 *	121.115 *	182.230 *	5	3	2	5	2.39038	3.57744	0.54288
6	6	1.4021 *	119.808 *	-0.272 *	6	4	3	6	3.72731	3.51888	0.12457
7	6	1.3946 *	119.791 *	-1.058 *	7	5	4	7	4.24548	2.32419	-0.37445
8	6	1.4242 *	121.931 *	-0.272 *	8	6	5	8	3.45284	1.14579	-0.48136
9	6	1.5083 *	125.447 *	-3.469 *	9	7	6	9	4.10789	-0.06425	-1.09922
10	1	1.0900	110.171 *	80.182 *	10	8	7	10	4.43760	-0.75193	-0.32045
11	1	1.0900	110.175 *	319.742 *	11	8	8	11	3.40532	-0.57823	-1.75521
12	1	1.0900	112.079 *	19.976 *	12	8	9	12	4.97992	0.20208	-1.69650
13	1	1.0800	119.955 *	2.139 *	13	7	8	13	5.27631	2.31176	-0.69636
14	1	1.0800	120.138 *	179.424 *	14	5	4	14	4.35218	4.39794	0.18109
15	1	1.0800	119.667 *	180.059 *	15	4	3	15	1.97060	4.50221	0.91028
16	1	1.0800	119.591 *	1.099 *	16	3	2	16	0.56769	2.48519	0.81552
17	1	1.1222 *	115.475 *	156.167 *	17	2	4	17	1.75489	-0.98898	0.02106

METHYL-3-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,361	6,808	6,305	-
2	3,715	3,421	3,699	-
3	4,032	3,975	4,181	-
4	4,009	4,114	3,980	-
5	4,027	4,098	4,084	-
6	4,032	4,019	4,004	-
7	3,967	3,905	4,126	-
8	4,034	4,120	3,984	-
9	0,966	0,888	0,939	-
10	4,097	4,038	3,918	-
11	0,958	0,856	0,999	-
12	0,965	0,868	1,004	-
13	0,964	0,868	1,002	-
14	0,966	0,891	0,938	-
15	0,966	0,893	0,934	-
16	0,951	0,891	0,922	-
17	0,988	0,905	0,978	-

Autres grandeurs

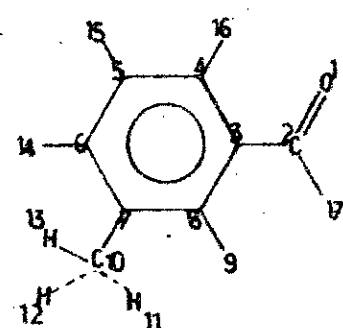
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f^0	-	-	0,61	-	-
I	11,44	11,96	9,55	-	-
A	0,35	9,84	0,47	-	-
μ	4,15	3,11	2,81	-	2,93

METHYL-3-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	6	5.570000	2.476833	-0.000000
11	1	5.933311	2.476833	1.027670
12	1	5.933311	1.586845	-0.513835
13	1	5.933311	3.366821	-0.513835
14	1	3.890000	4.624576	-0.000000
15	1	1.410000	4.624576	-0.000000
16	1	0.170000	2.476833	0.0
17	1	1.760000	-0.935307	0.000000

MOLECULE:



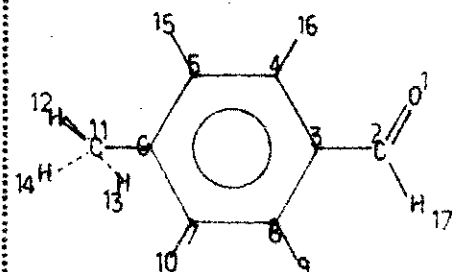
65

DETAILED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
					J	K	L		I	X	Y
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2243 *						2	1.22432	0.0	0.0
3	6	1.4694 *	121.176 *					3	1.98500	1.25723	0.0
4	6	1.4280 *	121.605 *	0.001 *				4	1.33184	2.52711	-0.00002
5	6	1.4023 *	120.097 *	181.605 *				5	2.08868	3.70717	0.03397
6	6	1.4015 *	120.082 *	-0.001 *				6	3.48828	3.64334	0.06802
7	6	1.4025 *	120.071 *	-0.001 *				7	4.13522	2.39897	0.06816
8	6	1.4280 *	120.039 *	-0.001 *				8	3.36856	1.19470	0.03357
9	1	1.0800	120.001 *	0.025 *				9	3.86534	0.23608	0.05942
10	6	1.5200 *	119.992 *	179.998 *				10	5.65332	2.33243	0.10499
11	1	1.0900	111.075 *	90.000 *				11	6.01954	2.30214	1.13118
12	1	1.0900	110.002 *	329.948 *				12	5.99991	1.43710	-0.41111
13	1	1.0900	110.649 *	30.027 *				13	6.08825	3.20429	-0.38367
14	1	1.0800	119.254 *	179.850 *				14	4.05789	4.56047	0.09644
15	1	1.0800	119.983 *	180.004 *				15	1.59279	4.66660	0.03383
16	1	1.0800	120.506 *	0.011 *				16	0.25361	2.58904	-0.00021
17	1	1.0915 *	117.602 *	180.000 *				17	1.79011	-0.93341	0.00002

METHYL-4-BENZALDEHYDEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,373	6,827	6,306	-
2	3,705	3,431	3,697	-
3	4,094	4,012	4,178	-
4	3,945	4,068	3,984	-
5	4,102	4,152	4,065	-
6	3,896	3,850	4,067	-
7	4,102	4,157	4,064	-
8	3,960	4,063	4,005	-
9	0,973	0,892	0,942	-
10	0,964	0,891	0,936	-
11	4,107	4,382	3,926	-
12	0,950	0,858	0,989	-
13	0,960	0,865	1,003	-
14	0,959	0,866	1,001	-
15	0,962	0,891	0,934	-
16	0,953	0,891	0,922	-
17	0,992	0,904	0,978	-

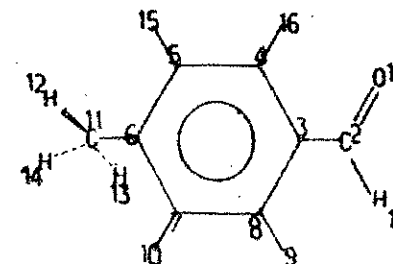
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 0,60	-	-
I	11,56	11,97	9,67	-	9,33
A	0,46	9,77	0,54	-	-
μ	4,28	3,21	2,85	-	-

METHYL-4-BENZALDEHYDE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	1	5.130000	2.476833	-0.000000
11	6	4.110000	5.005627	-0.000000
12	1	4.291656	5.320264	1.027670
13	1	5.062408	4.875270	-0.513835
14	1	3.520904	5.765258	-0.513835
15	1	1.410000	4.624576	-0.000000
16	1	0.170000	2.476833	0.0
17	1	1.760000	-0.935307	0.000000



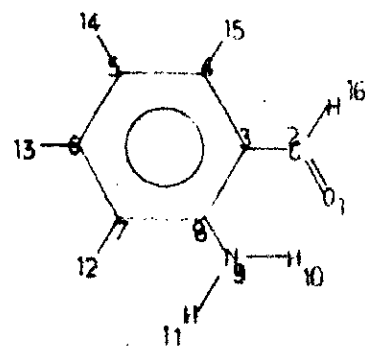
OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	COORDINATES		
					J	K	L
1	8						
2	6	1.2239 *			1		
3	6	1.4679 *	120.993 *		2	1	
4	6	1.4249 *	121.429 *	0.001 *	3	2	1
5	6	1.4020 *	120.082 *	178.571 *	4	3	2
6	6	1.4015 *	120.066 *	0.002 *	5	4	3
7	6	1.4023 *	120.049 *	0.001 *	6	5	4
8	6	1.3992 *	120.046 *	0.002 *	7	6	5
9	1	1.0800	120.094 *	0.004 *	8	3	2
10	1	1.0800	119.690 *	0.005 *	7	8	9
11	6	1.5201 *	119.988 *	-1.429 *	6	7	10
12	1	1.0900	109.778 *	89.971 *	11	6	7
13	1	1.0900	110.070 *	327.653 *	11	6	7
14	1	1.0900	110.075 *	30.887 *	11	6	5
15	1	1.0800	119.299 *	179.978 *	5	4	3
16	1	1.0800	120.464 *	0.008 *	4	3	2
17	1	1.0902 *	117.618 *	179.999 *	2	3	4

ATOM NUMBER I	COORDINATES		
	X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.0
2	1.22386	0.0	0.0
3	1.97973	1.25834	0.0
4	1.32005	2.52139	-0.00003
5	2.06974	3.70578	-0.03029
6	3.46981	3.64998	-0.06053
7	4.12330	2.40921	-0.06055
8	3.37848	1.22513	-0.03034
9	3.89731	0.27820	-0.05354
10	5.20130	2.36206	-0.10633
11	4.27749	4.93408	-0.15790
12	4.54104	5.28071	0.84134
13	5.17095	4.76924	-0.76012
14	3.71968	5.68546	-0.71680
15	1.55673	4.65616	-0.02959
16	0.24142	2.57578	-0.00019
17	1.79168	-0.93064	0.00003

AMINO-2-BENZALDEHYDE (cis)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,395	6,840	6,351	6,242
2	3,681	3,444	3,672	3,864
3	4,184	4,091	4,283	4,064
4	3,918	4,072	3,947	4,042
5	4,141	4,187	4,158	4,080
6	3,904	4,046	3,958	4,042
7	4,170	4,194	4,185	4,097
8	3,714	3,606	3,753	3,853
9	5,365	4,696	5,359	5,441
10	0,916	0,671	0,785	0,757
11	0,850	0,680	0,811	0,816
12	0,957	0,889	0,936	0,942
13	0,973	0,895	0,943	0,933
14	0,965	0,893	0,933	0,943
15	0,972	0,890	0,944	0,935
16	0,994	0,904	0,975	0,941

Autres grandeurs

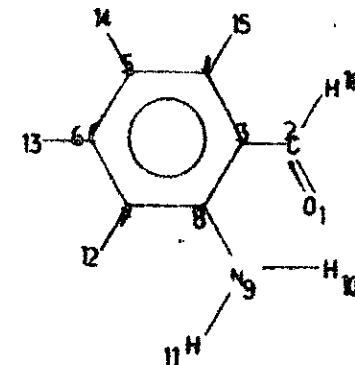
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 0,07	-	-
I	11,11	11,94	8,46	5,98	-
A	0,39	9,75	0,31	5,71	-
μ	3,10	2,08	1,70	-	-

AMINO-2-BENZALDEHYDE (cis)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	3.350000	1.264397	0.0
5	6	4.050000	2.476833	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	1.950000	3.689268	0.000000
8	6	1.250000	2.476833	0.000000
9	7	-0.150000	2.476833	0.000000
10	1	-0.655000	1.602147	0.000000
11	1	-0.655000	3.351518	0.000000
12	1	-0.655000	4.624576	0.000000
13	1	1.410000	4.624576	0.000000
14	1	3.890000	2.476833	0.000000
15	1	5.130000	0.329090	-0.000000
16	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

MOLECULE

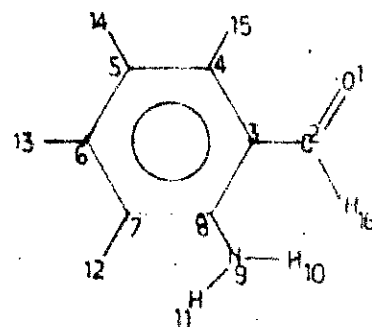


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J	K	L	ATOM NUMBER	X	Y	Z
I		J I	K J I	L K J I				I			
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2301 *			1			2	1.23014	0.0	0.0
3	6	1.4729 *	120.880 *		2	1		3	1.98610	1.26412	0.0
4	6	1.4241 *	119.273 *	178.067 *	3	2	1	4	3.40903	1.22453	-0.04190
5	6	1.4101 *	120.605 *	179.654 *	4	3	2	5	4.16090	2.41744	-0.03568
6	6	1.4091 *	120.561 *	-0.346 *	5	4	3	6	3.51725	3.66974	0.01946
7	6	1.3691 *	120.533 *	-0.346 *	6	5	4	7	2.15154	3.74800	0.07500
8	6	1.3913 *	120.492 *	-0.346 *	7	6	5	8	1.37798	2.59163	0.08510
9	7	1.3723 *	120.718 *	-0.346 *	8	3	2	9	0.01644	2.73416	0.18006
10	1	0.9952 *	120.972 *	-1.933 *	9	8	3	10	-0.58014	1.93865	0.22156
11	1	0.9968 *	122.232 *	-1.933 *	9	8	7	11	-0.42359	3.62800	0.21227
12	1	1.0800	120.839 *	-0.346 *	7	8	9	12	1.69143	4.72253	0.14554
13	1	1.0800	119.620 *	-0.346 *	6	7	12	13	4.10556	4.57484	0.05254
14	1	1.0800	120.349 *	-0.346 *	5	6	13	14	5.23925	2.35783	-0.03940
15	1	1.0800	118.877 *	-0.346 *	4	5	14	15	3.93098	0.27904	-0.04454
16	1	1.0957 *	117.160 *	-0.346 *	2	3	4	16	1.80980	-0.92942	-0.02700

AMINO-2-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,385	6,860	6,322	6,218
2	3,691	3,441	3,689	3,877
3	4,177	4,091	4,268	4,057
4	3,898	4,068	3,925	4,039
5	4,138	4,175	4,154	4,086
6	3,908	4,050	3,960	4,043
7	4,170	4,206	4,185	4,096
8	3,741	3,608	3,780	3,860
9	5,356	5,680	5,367	5,425
10	0,847	0,676	0,811	0,802
11	0,844	0,681	0,806	0,802
12	0,959	0,888	0,937	0,944
13	0,971	0,894	0,942	0,933
14	0,962	0,893	0,936	0,941
15	0,951	0,889	0,924	0,920
16	0,999	0,900	0,994	0,958

Autres grandeurs

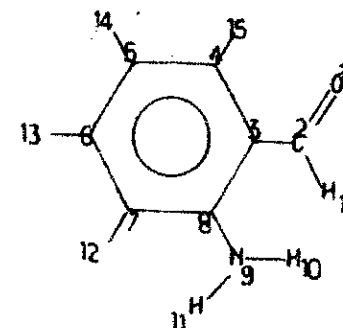
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^0	-	-	- 0,01	-	-
I	11,27	11,97	8,60	6,26	-
A	0,30	9,80	0,36	5,71	-
U	4,52	3,55	3,77	-	-

AMINO-2-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	0.0
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	7	4.050000	0.051962	-0.000000
10	1	3.545000	-0.822724	-0.000000
11	1	5.060000	0.051962	-0.000000
12	1	5.130000	2.476833	-0.000000
13	1	3.890000	4.624576	-0.000000
14	1	1.410000	4.624576	-0.000000
15	1	0.170000	2.476833	-0.000000
16	1	1.760000	-0.935307	0.000000

MOLECULE.

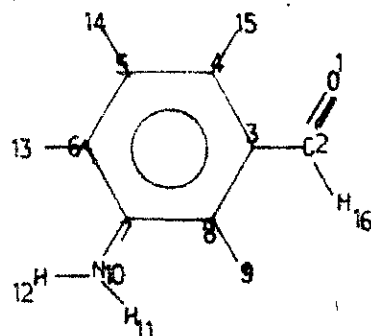


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J	K	L	ATOM NUMBER	X	Y	Z
I		J I	K J I	L K J I				I			
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2301 *			1			2	1.23007	0.0	0.0
3	6	1.4732 *	121.151 *		2	1		3	1.99216	1.26078	0.0
4	6	1.4346 *	119.464 *	-0.338 *	3	2	1	4	1.28825	2.51082	0.00737
5	6	1.4092 *	120.521 *	179.662 *	4	3	2	5	1.99478	3.73004	0.00036
6	6	1.4082 *	120.493 *	-0.338 *	5	4	3	6	3.40276	3.73990	-0.02113
7	6	1.4069 *	120.477 *	-0.338 *	6	5	4	7	4.12454	2.53245	-0.04308
8	6	1.3927 *	120.457 *	-0.338 *	7	6	5	8	3.45629	1.31054	-0.05093
9	7	1.3654 *	120.636 *	-0.338 *	8	3	2	9	4.18996	0.16047	-0.10860
10	1	0.9961 *	120.932 *	-0.338 *	9	8	3	10	3.74498	-0.73058	-0.12214
11	1	0.9966 *	121.128 *	-1.984 *	9	8	7	11	5.18628	0.18473	-0.11517
12	1	1.0800	121.437 *	-0.338 *	7	8	9	12	5.20236	2.58532	-0.08689
13	1	1.0800	119.563 *	-0.338 *	6	7	12	13	3.93462	4.67929	-0.05373
14	1	1.0800	120.344 *	-0.338 *	5	6	13	14	1.44228	4.65778	-0.02107
15	1	1.0800	118.237 *	-0.338 *	4	5	14	15	0.20903	2.54552	-0.01468
16	1	1.0972 *	120.498 *	178.016 *	2	3	4	16	1.75078	-0.96542	0.02715

AMINO-3-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,354	6,807	6,303	-
2	3,723	3,420	3,701	-
3	4,003	3,972	4,129	-
4	4,046	4,157	4,048	-
5	3,993	4,093	4,029	-
6	4,093	4,168	4,117	-
7	3,800	3,666	3,854	-
8	4,129	4,163	4,083	-
9	0,923	0,886	0,940	-
10	5,358	5,724	5,390	-
11	0,854	0,682	0,812	-
12	0,853	0,682	0,811	-
13	0,960	0,889	0,938	-
14	0,968	0,893	0,937	-
15	0,954	0,891	0,924	-
16	0,988	0,905	0,980	-

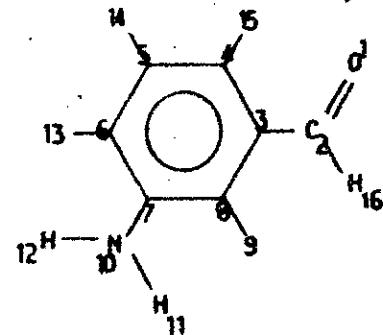
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^0	-	-	- 0,08	-	-
I	11,07	11,97	8,51	-	-
A	0,34	9,84	0,32	-	-
μ	4,19	3,48	4,14	-	-

AMINO-3-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.22000	0.0	0.0
3	6	1.95000	1.264397	0.0
4	6	1.25000	2.476833	0.0
5	6	1.95000	3.689268	-0.000000
6	6	3.35000	3.689268	-0.000000
7	6	4.05000	2.476833	-0.000000
8	6	3.35000	1.264397	-0.000000
9	1	3.89000	0.329090	-0.000000
10	7	5.45000	2.476833	-0.000000
11	1	5.95500	1.602147	-0.000000
12	1	5.95500	3.351518	-0.000000
13	1	3.89000	4.624576	-0.000000
14	1	1.41000	4.624576	-0.000000
15	1	0.17000	2.476833	-0.000000
16	1	1.76000	-0.835307	0.000000

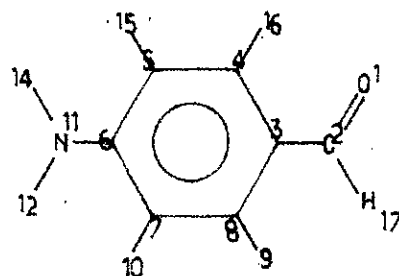


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J	K	L	ATOM NUMBER	X	Y	Z
I		J I	K J I	L K J I				I			
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2248 *			1			2	1.22483	0.0	0.0
3	6	1.4708 *	121.379 *		2	1		3	1.99070	1.25572	0.0
4	6	1.4312 *	121.785 *	-0.000 *	3	2	1	4	1.34463	2.53274	0.00000
5	6	1.4024 *	120.076 *	180.000 *	4	3	2	5	2.11021	3.70769	0.00000
6	6	1.4013 *	120.082 *	-0.000 *	5	4	3	6	3.50962	3.63420	-0.00000
7	6	1.4039 *	120.074 *	-0.000 *	6	5	4	7	4.14847	2.38406	-0.00000
8	6	1.4312 *	120.059 *	-0.000 *	7	6	5	8	3.37166	1.18208	-0.00000
9	1	1.0800	118.215 *	-0.000 *	8	3	2	9	3.83086	0.20456	-0.00000
10	7	1.3964 *	119.893 *	-0.000 *	7	8	9	10	5.54305	2.31389	-0.00000
11	1	1.0001 *	121.010 *	-1.785 *	10	7	8	11	6.01458	1.43236	-0.02670
12	1	1.0001 *	121.044 *	-0.000 *	10	7	6	12	6.10121	3.14376	-0.00000
13	1	1.0800	120.541 *	-0.000 *	6	7	10	13	4.08818	4.54616	-0.00000
14	1	1.0800	119.892 *	-0.000 *	5	6	13	14	1.62181	4.67095	0.00000
15	1	1.0800	118.799 *	-0.000 *	4	5	14	15	0.26765	2.61350	0.00000
16	1	1.0928 *	117.592 *	178.215 *	2	3	4	16	1.78773	-0.93620	0.03017

AMINO-4-BENZALDEHYDEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,379	6,851	6,318	-
2	3,697	3,449	3,688	-
3	4,132	4,050	4,244	-
4	3,911	4,068	3,928	-
5	4,158	4,186	4,171	-
6	3,745	3,613	3,798	-
7	4,161	4,200	4,172	-
8	3,924	4,059	3,951	-
9	0,973	0,892	0,945	-
10	0,959	0,890	0,936	-
11	5,358	5,694	5,380	-
12	0,849	0,681	0,811	-
13	0,849	0,681	0,811	-
14	0,956	0,889	0,935	-
15	0,953	0,890	0,926	-
16	0,996	0,905	0,984	-

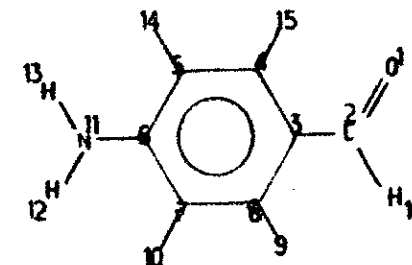
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 0,20	-	-
I	11,29	12,00	8,67	-	-
A	0,54	9,68	0,19	-	-
μ	4,85	3,98	4,39	-	-

AMINO-4-BENZALDEHYDE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	1	5.130000	2.476833	-0.000000
11	7	4.050000	4.901704	-0.000000
12	1	5.060000	4.901704	-0.000000
13	1	3.545000	5.776389	-0.000000
14	1	1.410000	4.624576	-0.000000
15	1	0.170000	2.476833	-0.000000
16	1	1.760000	-0.935307	0.000000

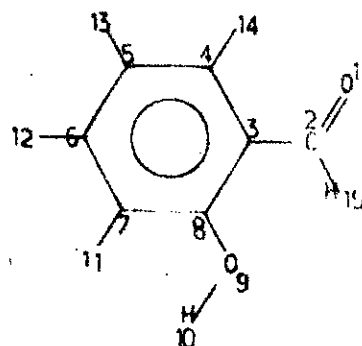


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J	K	L	ATOM NUMBER	X	Y	Z
I		J I	K J I	L K J I				I			
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2273 *			1			2	1.22726	0.0	0.0
3	6	1.4725 *	121.885 *		2	1		3	2.00504	1.25027	0.0
4	6	1.4436 *	122.496 *	-0.000 *	3	2	1	4	1.38087	2.55193	0.00000
5	6	1.4031 *	120.137 *	180.000 *	4	3	2	5	2.17042	3.71177	0.00000
6	6	1.4036 *	120.125 *	-0.000 *	5	4	3	6	3.57038	3.61094	-0.00000
7	6	1.4064 *	120.100 *	-0.000 *	6	5	4	7	4.18646	2.34671	-0.00000
8	6	1.3976 *	120.071 *	-0.000 *	7	6	5	8	3.40589	1.18738	-0.00000
9	1	1.0800	120.194 *	-0.000 *	8	3	2	9	3.90673	0.23048	-0.00000
10	1	1.0800	119.187 *	-0.000 *	7	8	9	10	5.26273	2.25705	-0.00000
11	7	1.3904 *	119.981 *	-0.000 *	6	7	10	11	4.34867	4.76314	-0.00000
12	1	0.9967 *	121.555 *	-2.496 *	11	6	7	12	5.34372	4.72041	-0.03699
13	1	0.9967 *	121.426 *	-2.496 *	11	6	5	13	3.93544	5.66942	0.03704
14	1	1.0800	120.731 *	-0.000 *	5	6	13	14	1.68665	4.67722	0.01654
15	1	1.0800	118.212 *	-0.000 *	4	5	14	15	0.30697	2.66534	0.01668
16	1	1.0980 *	115.840 *	177.504 *	2	3	4	16	1.81276	-0.92782	0.04304

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (A)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,384	6,839	6,322	6,219
2	3,690	3,429	3,689	3,876
3	4,166	4,063	4,216	4,047
4	3,904	4,068	3,943	4,040
5	4,131	4,151	4,128	4,078
6	3,910	4,048	3,974	4,044
7	4,176	4,191	4,178	4,102
8	3,720	3,421	3,814	3,852
9	6,294	6,828	6,255	6,308
10	0,804	0,493	0,785	0,774
11	0,957	0,887	0,937	0,944
12	0,968	0,893	0,938	0,931
13	0,960	0,893	0,933	0,936
14	0,949	0,889	0,919	0,916
15	0,986	0,905	0,965	0,933

Autres grandeurs

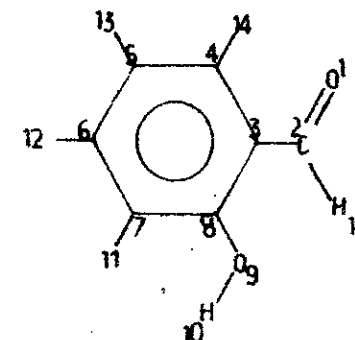
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^0	-	-	- 2,35	-	-
I	11,53	11,97	9,15	6,80	-
A	0,24	9,82	0,48	5,71	-
μ	5,71	3,88	4,16	-	2,91

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (A)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	8	4.030000	0.086603	-0.000000
10	1	4.990000	0.086603	-0.000000
11	1	5.130000	2.476833	-0.000000
12	1	3.890000	4.624576	-0.000000
13	1	1.410000	4.624576	-0.000000
14	1	0.170000	2.476833	-0.000000
15	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

MOLECULE.

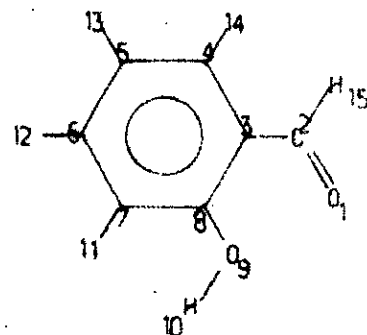


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I				ATOM NUMBER I	COORDINATES		
					J	K	L		X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2300 *						2	1.22996	0.0	0.0
3	6	1.4744 *	121.511 *					3	2.00057	1.25695	0.0
4	6	1.4329 *	119.643 *	-0.355 *				4	1.30929	2.51200	0.00771
5	6	1.4088 *	120.489 *	179.645 *				5	2.02773	3.72377	0.00032
6	6	1.4080 *	120.471 *	-0.355 *				6	3.43553	3.71905	-0.02226
7	6	1.4076 *	120.461 *	-0.355 *				7	4.14478	2.50339	-0.04528
8	6	1.4329 *	120.454 *	-0.355 *				8	3.44386	1.25370	-0.05370
9	8	1.3296 *	118.118 *	-0.355 *				9	4.06616	0.08010	-0.11083
10	1	0.9483 *	117.792 *	-1.882 *				10	5.01446	0.08240	-0.11962
11	1	1.0800	120.718 *	-0.355 *				11	5.22342	2.53126	-0.09170
12	1	1.0800	119.542 *	-0.355 *				12	3.97756	4.65254	-0.05700
13	1	1.0800	119.644 *	-0.355 *				13	1.49624	4.66365	-0.02309
14	1	1.0800	118.346 *	-0.355 *				14	0.23043	2.55535	-0.01638
15	1	1.0955 *	118.118 *	-1.882 *				15	1.78379	-0.94513	-0.01034

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (B)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,369	6,834	6,291	6,200
2	3,690	3,426	3,698	3,879
3	4,167	4,063	4,211	4,046
4	3,925	4,069	3,966	4,046
5	4,126	4,150	4,127	4,079
6	3,910	4,045	3,973	4,045
7	4,177	4,184	4,190	4,101
8	3,697	3,419	3,791	3,845
9	6,283	6,846	6,237	6,292
10	0,808	0,492	0,791	0,777
11	0,955	0,887	0,934	0,942
12	0,968	0,894	0,939	0,931
13	0,961	0,893	0,934	0,938
14	0,967	0,890	0,937	0,931
15	0,995	0,905	0,980	0,948

Autres grandeurs

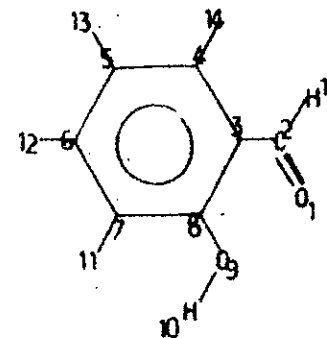
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f^0	-	-	- 2,24	-	-
I	11,58	11,98	9,15	6,80	-
A	0,13	9,84	0,54	5,71	-
μ	5,24	3,60	3,45	-	2,91

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (B)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	3.950000	1.264397	-0.000000
5	6	4.050000	2.476833	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	0.000000
7	6	1.950000	3.689268	0.000000
8	6	1.250000	2.476833	0.000000
9	8	-0.110000	2.476833	0.000000
10	1	-0.590000	3.308217	0.000000
11	1	1.410000	4.624576	0.000000
12	1	3.890000	4.624576	0.000000
13	1	5.130000	2.476833	0.000000
14	1	3.890000	0.329090	-0.000000
15	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

MOLECULE



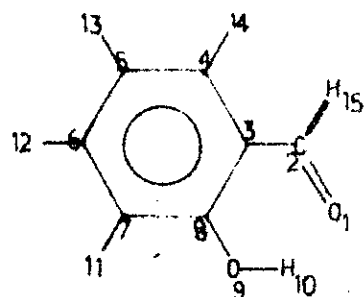
73

OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I			TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I			ATOM NUMBER I	COORDINATES		
			J	K	L	J	K	L		X	Y	Z
1	8								1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2287 *							2	1.22869	0.0	0.0
3	6	1.4753 *	121.181 *						3	1.99252	1.26216	0.0
4	6	1.4479 *	119.327 *	177.258 *					4	3.43839	1.21607	-0.06040
5	6	1.4083 *	120.490 *	179.789 *					5	4.19200	2.40578	-0.05729
6	6	1.4069 *	120.436 *	-0.211 *					6	3.55003	3.65588	0.00904
7	6	1.4051 *	120.410 *	-0.211 *					7	2.14874	3.73306	0.07751
8	6	1.3951 *	120.393 *	-0.211 *					8	1.37736	2.57063	0.08496
9	8	1.3389 *	120.308 *	-0.211 *					9	0.04646	2.69707	0.17386
10	1	0.9475 *	117.160 *	-2.742 *					10	-0.31100	3.56447	0.18762
11	1	1.0800	122.124 *	-0.211 *					11	1.70659	4.71613	0.14427
12	1	1.0800	119.669 *	-0.211 *					12	4.13691	4.56231	0.02805
13	1	1.0800	119.779 *	-0.211 *					13	5.27055	2.35749	-0.08552
14	1	1.0800	118.727 *	-0.211 *					14	3.96041	0.27100	-0.08778
15	1	1.0992 *	117.175 *	-0.211 *					15	1.80453	-0.93527	-0.04318

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (C)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,393	6,819	6,349	6,244
2	3,682	3,426	3,674	3,860
3	4,185	4,064	4,288	4,071
4	3,918	4,066	3,957	4,042
5	4,135	4,162	4,133	4,083
6	3,906	4,040	3,974	4,041
7	4,162	4,171	4,127	4,090
8	3,689	3,423	3,768	3,840
9	6,308	6,862	6,273	6,337
10	0,784	0,496	0,756	0,732
11	0,946	0,887	0,920	0,926
12	0,969	0,895	0,937	0,928
13	0,962	0,893	0,935	0,938
14	0,970	0,891	0,941	0,933
15	0,990	0,904	0,968	0,933

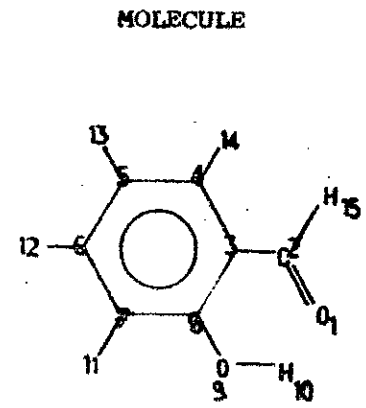
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^O	-	-	- 2,17	-	-
I	11,47	11,96	9,09	6,53	-
A	0,17	9,81	0,64	5,44	-
μ	3,94	2,85	2,61	-	2,91

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (C)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	3.350000	2.476833	-0.000000
5	6	4.050000	3.689268	0.000000
6	6	3.350000	3.689268	0.000000
7	6	1.950000	2.476833	0.000000
8	6	1.250000	2.476833	0.000000
9	8	-0.110000	1.645448	0.000000
10	1	-0.590000	4.624576	0.000000
11	1	1.410000	4.624576	0.000000
12	1	3.890000	2.476833	0.000000
13	1	5.130000	0.329090	-0.000000
14	1	3.890000	0.935307	-0.000000
15	1	1.760000		

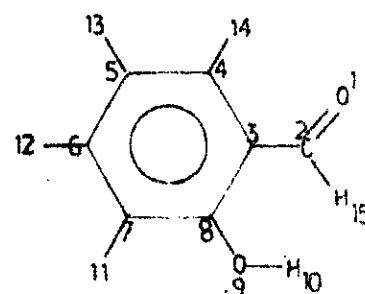


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
I	J I		K J I	L K J I	J	K	L	I	X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2301 *			2	1		2	1.23009	0.0	0.0
3	6	1.4717 *	120.741 *		3	2	1	3	1.98238	1.26494	0.0
4	6	1.4206 *	119.344 *	178.621 *	4	3	2	4	3.40227	1.23049	-0.02980
5	6	1.4102 *	120.591 *	179.561 *	5	4	3	5	4.14946	2.42640	-0.02125
6	6	1.4095 *	120.564 *	-0.439 *	6	5	4	6	3.50047	3.67666	0.02631
7	6	1.3666 *	120.544 *	-0.439 *	7	6	5	7	2.13670	3.74986	0.07391
8	6	1.3905 *	120.503 *	-0.439 *	8	7	6	8	1.36769	2.59144	0.08534
9	8	1.3444 *	120.701 *	-0.439 *	9	8	2	9	0.03332	2.72477	0.18017
10	1	0.9480 *	120.510 *	178.621 *	10	9	7	10	-0.52584	1.95981	0.21091
11	1	1.0800	120.581 *	-0.439 *	11	8	9	11	1.66897	4.72060	0.14661
12	1	1.0800	119.530 *	-0.439 *	12	7	11	12	4.08409	4.58438	0.06914
13	1	1.0800	120.446 *	-0.439 *	13	6	12	13	5.22784	2.36872	-0.00806
14	1	1.0800	119.079 *	-0.439 *	14	5	13	14	3.92444	0.28522	-0.01575
15	1	1.0933 *	118.084 *	-0.439 *	15	4	13	15	1.79595	-0.93537	-0.01583

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (D)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,379	6,837	6,306	6,208
2	3,691	3,418	3,696	3,881
3	4,180	4,064	4,270	4,063
4	3,901	4,066	3,936	4,040
5	4,131	4,148	4,129	4,078
6	3,911	4,045	3,978	4,044
7	4,160	4,180	4,120	4,086
8	3,720	3,421	3,810	3,851
9	6,297	6,862	6,258	6,307
10	0,808	0,492	0,792	0,774
11	0,947	0,887	0,920	0,926
12	0,967	0,894	0,936	0,928
13	0,959	0,893	0,932	0,936
14	0,949	0,889	0,921	0,918
15	1,000	0,903	0,994	0,961

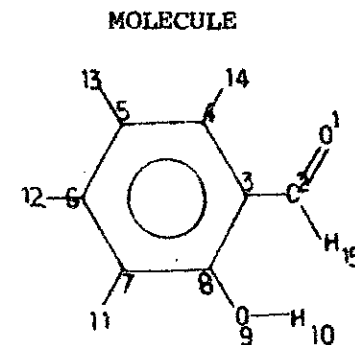
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^O	-	-	- 2,22	-	-
I	11,67	11,99	9,26	6,80	-
A	0,07	9,86	0,67	5,44	-
μ	2,34	1,91	1,81	-	2,91

HYDROXY-2-BENZALDEHYDE (D)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	8	4.030000	0.086603	-0.000000
10	1	3.550000	-0.744782	-0.000000
11	1	5.130000	2.476833	-0.000000
12	1	3.890000	4.624576	-0.000000
13	1	1.410000	4.624576	-0.000000
14	1	0.170000	2.476833	-0.000000
15	1	1.760000	-0.935307	0.000000

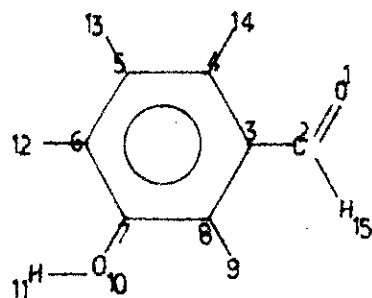


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
I	J	K I	L K J I	M L K J I	J	K	L	I	X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2295 *						2	1.22954	0.0	0.0
3	6	1.4752 *	121.428 *					3	1.99876	1.25879	0.0
4	6	1.4471 *	119.478 *	-0.219 *				4	1.29513	2.52328	0.00481
5	6	1.4095 *	120.515 *	179.781 *				5	2.00816	3.73908	0.00027
6	6	1.4074 *	120.465 *	-0.219 *				6	3.41551	3.74090	-0.01364
7	6	1.4048 *	120.425 *	-0.219 *				7	4.12839	2.53049	-0.02782
8	6	1.3926 *	120.350 *	-0.219 *				8	3.44995	1.31430	-0.03286
9	8	1.3419 *	120.881 *	-0.219 *				9	4.18155	0.18996	-0.07015
10	1	0.9462 *	117.302 *	179.781 *				10	3.71353	-0.63237	-0.07654
11	1	1.0800	121.074 *	-0.219 *				11	5.20739	2.56700	-0.05663
12	1	1.0800	119.577 *	-0.219 *				12	3.95386	4.67692	-0.03522
13	1	1.0800	120.241 *	-0.219 *				13	1.46285	4.67120	-0.01410
14	1	1.0800	117.573 *	-0.219 *				14	0.21653	2.57624	-0.01012
15	1	1.1008 *	120.442 *	177.302 *				15	1.74777	-0.97029	0.04105

HYDROXY-3-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,351	6,806	6,300	-
2	3,720	3,421	3,700	-
3	3,992	3,971	4,145	-
4	4,052	4,130	4,025	-
5	3,983	4,090	4,039	-
6	4,106	4,139	4,116	-
7	3,786	3,481	3,893	-
8	4,089	4,139	4,027	-
9	0,952	0,885	0,925	-
10	6,301	6,868	6,266	-
11	0,812	0,492	0,795	-
12	0,959	0,888	0,937	-
13	0,965	0,893	0,933	-
14	0,949	0,890	0,921	-
15	0,983	0,905	0,976	-

Autres grandeurs

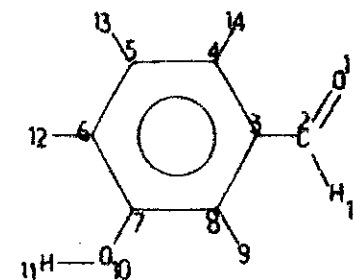
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^O	-	-	- 2,35	-	-
I	11,40	11,96	9,13	-	-
A	0,13	9,84	0,54	-	-
μ	4,20	2,89	3,23	-	-

HYDROXY-3-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	8	5.410000	2.476833	-0.000000
11	1	5.890000	3.308217	-0.000000
12	1	3.890000	4.624576	-0.000000
13	1	1.410000	4.624576	-0.000000
14	1	0.170000	2.476833	-0.000000
15	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

MOLECULE

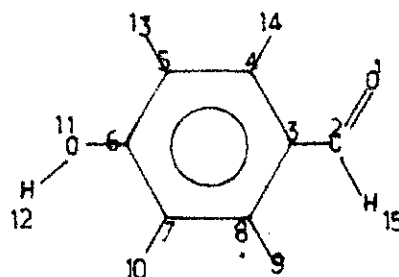


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L	ATOM NUMBER I	COORDINATES		
									X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2255 *			1			2	1.22546	0.0	0.0
3	6	1.4726 *	121.515 *		2	1		3	1.99522	1.25539	0.0
4	6	1.4360 *	122.062 *	-0.000 *	3	2	1	4	1.35622	2.54137	0.00000
5	6	1.4025 *	120.086 *	180.000 *	4	3	2	5	2.13017	3.71105	0.00000
6	6	1.4016 *	120.093 *	-0.000 *	5	4	3	6	3.52931	3.62795	-0.00000
7	6	1.4051 *	120.087 *	-0.000 *	6	5	4	7	4.16037	2.37259	-0.00000
8	6	1.4360 *	120.056 *	-0.000 *	7	6	5	8	3.37292	1.17176	-0.00000
9	1	1.0800	120.048 *	-0.000 *	8	3	2	9	3.85607	0.20586	-0.00000
10	8	1.3576 *	116.795 *	-0.000 *	7	8	9	10	5.50939	2.21982	-0.00000
11	1	0.9510 *	117.565 *	-2.062 *	10	7	6	11	6.04150	3.00749	0.03034
12	1	1.0800	120.673 *	-0.000 *	6	7	10	12	4.11180	4.53741	-0.00000
13	1	1.0800	119.885 *	-0.000 *	5	6	12	13	1.64851	4.67770	-0.00000
14	1	1.0800	118.634 *	-0.000 *	4	5	13	14	0.28010	2.63283	0.00000
15	1	1.0948 *	116.746 *	-2.062 *	2	3	8	15	1.80084	-0.93075	0.03518

HYDROXY-4-BENZALDEHYDEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,375	6,832	6,309	-
2	3,698	3,436	3,691	-
3	4,128	4,028	4,219	-
4	3,192	4,065	3,945	-
5	4,152	4,169	4,116	-
6	3,721	3,424	3,832	-
7	4,168	4,177	4,175	-
8	3,922	4,054	3,960	-
9	0,971	0,891	0,942	-
10	0,958	0,888	0,935	-
11	6,299	6,858	6,262	-
12	0,809	0,492	0,792	-
13	0,946	0,887	0,919	-
14	0,950	0,890	0,921	-
15	0,994	0,905	0,981	-

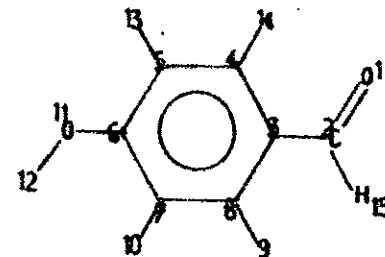
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 2,42	-	-
I	11,61	12,00	9,29	-	-
A	0,33	9,76	0,50	-	-
μ	5,10	3,50	3,64	-	4,23

HYDROXY-4-BENZALDEHYDE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	1	5.130000	2.476833	-0.000000
11	8	4.030000	4.867063	-0.000000
12	1	4.990000	4.867063	-0.000000
13	1	1.410000	4.624576	-0.000000
14	1	0.170000	2.476833	-0.000000
15	1	1.760000	-0.835307	-0.000000

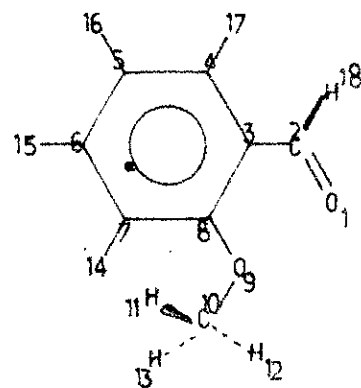


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER J	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L	ATOM NUMBER I	X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2273 *			1			2	1.22734	0.0	0.0
3	6	1.4740 *	121.926 *		2	1		3	2.00682	1.25103	0.0
4	6	1.4464 *	122.857 *	-0.000 *	3	2	1	4	1.38603	2.55741	0.00000
5	6	1.4034 *	120.138 *	180.000 *	4	3	2	5	2.17980	3.71472	0.00000
6	6	1.4033 *	120.123 *	-0.000 *	5	4	3	6	3.57915	3.60895	-0.00000
7	6	1.4070 *	120.125 *	-0.000 *	6	5	4	7	4.19156	2.34225	-0.00000
8	6	1.3979 *	120.074 *	-0.000 *	7	6	5	8	3.40737	1.18505	-0.00000
9	1	1.0800	120.205 *	-0.000 *	8	3	2	9	3.90620	0.22715	-0.00000
10	1	1.0800	119.393 *	-0.000 *	7	8	9	10	5.26788	2.25317	-0.00000
11	8	1.3539 *	122.185 *	-0.000 *	6	7	10	11	4.29683	4.75693	-0.00000
12	1	0.9488 *	117.663 *	-0.000 *	11	6	7	12	5.24288	4.68498	-0.00000
13	1	1.0800	120.585 *	-0.000 *	5	6	12	13	1.70192	4.68324	0.00000
14	1	1.0800	118.068 *	-0.000 *	4	5	13	14	0.31271	2.67736	0.00000
15	1	1.0991 *	115.571 *	-2.657 *	2	3	8	15	1.81704	-0.92641	0.04596

METHOXY-2-BENZALDEHYDE (cis)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,368	6,833	6,288	-
2	3,698	3,424	3,706	-
3	4,152	4,044	4,203	-
4	3,927	4,062	3,971	-
5	4,124	4,151	4,120	-
6	3,920	4,051	3,984	-
7	4,169	4,193	4,161	-
8	3,714	3,445	3,801	-
9	6,233	6,790	6,250	-
10	3,943	3,913	3,788	-
11	0,966	0,882	1,005	-
12	0,961	0,884	0,978	-
13	0,970	0,868	1,015	-
14	0,955	0,874	0,934	-
15	0,969	0,893	0,938	-
16	0,964	0,893	0,936	-
17	0,969	0,891	0,938	-
18	0,996	0,907	0,982	-

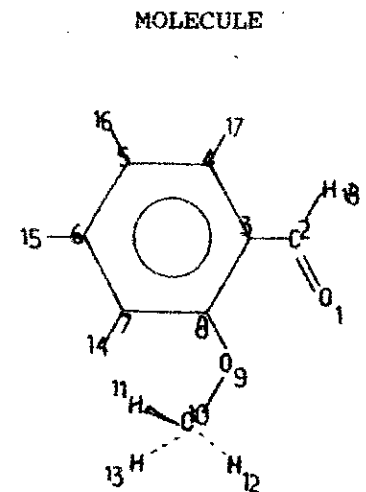
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 1,69	-	-
I	11,28	11,93	9,00	-	-
A	0,39	8,26	0,39	-	-
μ	4,63	3,45	3,10	-	-

METHOXY-2-BENZALDEHYDE (cis)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	3.350000	1.264397	-0.000000
5	6	4.050000	2.476833	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	0.000000
7	6	1.950000	3.689268	0.000000
8	6	1.250000	2.476833	0.000000
9	8	-0.110000	2.476833	0.000000
10	6	-0.825000	3.715249	0.000000
11	1	-1.006656	4.029886	-1.027670
12	1	-1.777408	3.584892	0.513835
13	1	-0.235904	4.474880	0.513835
14	1	1.410000	4.624576	0.000000
15	1	3.890000	4.624576	0.000000
16	1	5.130000	2.476833	0.000000
17	1	3.890000	3.890000	-0.000000
18	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

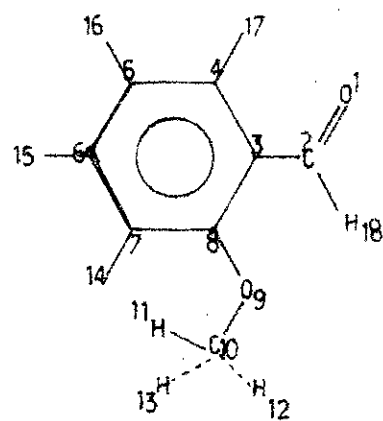


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)				ATOM NUMBER	COORDINATES		
I	J	I	K J I	L K J I	J	K	L	I	X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2287 *			1			2	1.22874	0.0	0.0
3	6	1.4772 *	121.429 *		2	1		3	1.99900	1.26045	0.0
4	6	1.3952 *	119.208 *	180.250 *	3	2	1	4	3.39311	1.20640	0.00532
5	6	1.4079 *	120.512 *	179.752 *	4	3	2	5	4.15435	2.39069	0.01072
6	6	1.4073 *	120.463 *	-0.245 *	5	4	3	6	3.51974	3.64672	0.01602
7	6	1.4075 *	120.464 *	-0.244 *	6	5	4	7	2.11507	3.73652	0.02117
8	6	1.4445 *	120.500 *	-0.246 *	7	6	5	8	1.30405	2.54123	0.02642
9	8	1.3673 *	118.181 *	-0.255 *	8	3	2	9	-0.06296	2.53368	0.05614
10	6	1.4169 *	121.143 *	1.165 *	9	8	7	10	-0.80145	3.74173	0.10946
11	1	1.0900	110.388 *	269.496 *	10	9	8	11	-1.02941	4.09219	-0.89718
12	1	1.0900	107.688 *	150.492 *	10	9	8	12	-1.73390	3.53692	0.63546
13	1	1.0900	111.350 *	31.181 *	10	9	8	13	-0.25578	4.51701	0.64732
14	1	1.0800	121.016 *	2.548 *	7	8	9	14	1.66174	4.71654	0.00007
15	1	1.0800	119.551 *	2.548 *	6	7	14	15	4.11087	4.54813	-0.05040
16	1	1.0800	119.750 *	0.269 *	5	6	15	16	5.23027	2.33419	-0.06421
17	1	1.0800	120.804 *	-2.548 *	4	3	2	17	3.90999	0.25885	-0.03184
18	1	1.0986 *	117.819 *	2.548 *	2	3	4	18	1.78980	-0.94372	-0.03896

METHOXY-2-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,382	6,832	6,320	-
2	3,695	3,429	3,694	-
3	4,151	4,042	4,200	-
4	3,909	4,061	3,953	-
5	4,125	4,149	4,118	-
6	3,921	4,052	3,986	-
7	4,164	4,192	4,156	-
8	3,738	3,448	3,121	-
9	6,252	6,791	6,282	-
10	3,943	3,913	3,785	-
11	0,965	0,883	1,004	-
12	0,964	0,884	0,982	-
13	0,966	0,868	1,009	-
14	0,957	0,875	0,935	-
15	0,967	0,893	0,937	-
16	0,962	0,893	0,934	-
17	0,950	0,890	0,919	-
18	0,986	0,905	0,964	-

Autres grandeurs

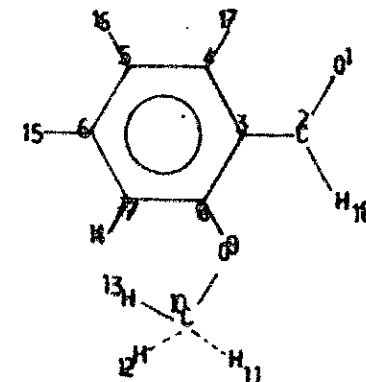
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^O	-	-	- 1,80	-	-
I	11,38	11,94	9,13	-	-
A	0,39	9,80	0,44	-	-
M	5,68	4,23	4,21	-	-

METHOXY-2-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	0.0
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	8	4.030000	0.086603	-0.000000
10	6	5.460000	0.086603	-0.000000
11	1	5.823311	0.086603	1.027670
12	1	5.823311	-0.803385	-0.513835
13	1	5.823311	0.976591	-0.513835
14	1	5.130000	2.476833	-0.000000
15	1	3.890000	4.624576	-0.000000
16	1	1.410000	4.624576	-0.000000
17	1	0.170000	2.476833	0.0
18	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

MOLECULE

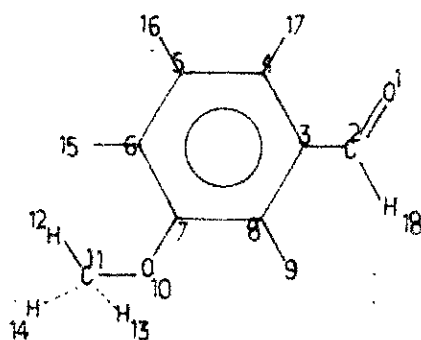


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I				ATOM NUMBER I	COORDINATES		
					J	K	L		X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2300 *						2	1.22999	0.0	0.0
3	6	1.4782 *	122.127 *					3	2.01611	1.25188	0.0
4	6	1.3949 *	119.758 *	-0.236 *				4	1.35878	2.48215	0.00499
5	6	1.4063 *	120.413 *	179.761 *				5	2.09292	3.68155	0.00000
6	6	1.4067 *	120.408 *	-0.237 *				6	3.49930	3.65547	-0.01510
7	6	1.4083 *	120.435 *	-0.237 *				7	4.18991	2.42825	-0.03043
8	6	1.4453 *	120.493 *	-0.238 *				8	3.46423	1.17834	-0.03604
9	8	1.3683 *	118.390 *	-0.246 *				9	4.05217	-0.05660	-0.07409
10	6	1.4169 *	121.161 *	1.211 *				10	5.46071	-0.19638	-0.13747
11	1	1.0900	110.351 *	269.481 *				11	5.88156	-0.25305	0.86641
12	1	1.0900	107.695 *	150.486 *				12	5.67811	-1.12325	-0.66826
13	1	1.0900	111.384 *	31.201 *				13	5.91863	0.63347	-0.67576
14	1	1.0800	121.029 *	2.596 *				14	5.26967	2.44504	-0.01506
15	1	1.0800	119.510 *	2.596 *				15	4.05600	4.57835	0.05400
16	1	1.0800	120.237 *	0.261 *				16	1.56728	4.62119	0.08471
17	1	1.0800	121.583 *	-2.596 *				17	0.28175	2.54782	0.05057
18	1	1.0985 *	117.404 *	0.236 *				18	1.78656	-0.94650	-0.03178

METHOXY-3-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,353	6,810	6,303	-
2	2,718	3,418	3,698	-
3	4,001	3,974	4,144	-
4	4,043	4,123	4,021	-
5	3,994	4,095	4,046	-
6	4,097	4,147	4,106	-
7	3,794	3,490	3,889	-
8	4,084	4,134	4,025	-
9	0,957	0,886	0,931	-
10	6,254	6,816	6,285	-
11	3,942	3,916	3,784	-
12	0,968	0,883	1,007	-
13	0,967	0,883	0,984	-
14	0,970	0,865	1,013	-
15	0,958	0,872	0,936	-
16	0,966	0,893	0,933	-
17	0,950	0,890	0,922	-
18	0,982	0,905	0,973	-

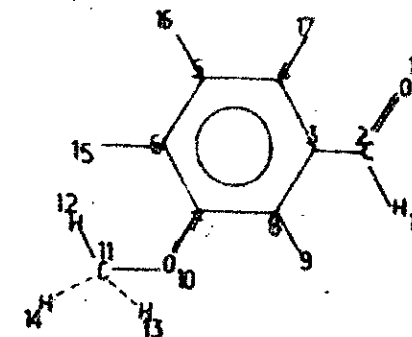
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 1,82	-	-
I	11,29	11,99	9,12	-	-
A	0,12	9,89	0,58	-	-
μ	4,32	3,35	3,37	-	2,94

METHOXY-3-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	0.0
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	8	5.410000	2.476833	-0.000000
11	6	6.125000	3.715249	-0.000000
12	1	6.306656	4.029886	-0.000000
13	1	7.077408	3.584892	1.027670
14	1	5.535904	4.474880	-0.513835
15	1	3.890000	4.474880	-0.513835
16	1	1.410000	4.624576	-0.000000
17	1	0.170000	4.624576	-0.000000
18	1	1.760000	2.476833	0.0
			-0.935307	-0.000000

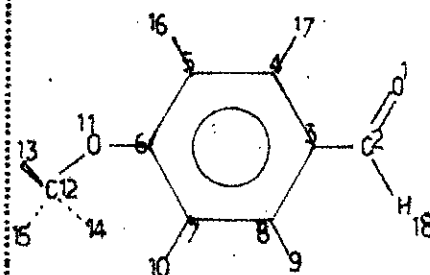


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOM NUMBER J	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	ATOM NUMBER			COORDINATES			
					J	K	L	I	X	Y	Z
1	8										
2	6	1.2297 *			1			1	0.0	0.0	0.0
3	6	1.4737 *			2	1		2	1.22969	0.0	0.0
4	6	1.4418 *	121.146 *		3	2	1	3	1.99194	1.26130	0.0
5	6	1.4083 *	120.455 *	-0.391 *	4	3	2	4	1.33320	2.54378	0.00837
6	6	1.4079 *	120.453 *	-0.391 *	5	4	3	5	2.08682	3.73341	-0.00014
7	6	1.4107 *	120.451 *	-0.391 *	6	5	4	6	3.49371	3.68667	-0.02523
8	6	1.4291 *	118.334 *	-0.391 *	7	6	5	7	4.16758	2.44756	-0.05049
9	1	1.0800	120.410 *	-0.393 *	8	3	2	8	3.38657	1.25080	-0.05846
10	8	1.3710 *	118.841 *	-0.394 *	7	8	9	9	3.92450	0.31577	-0.11088
11	6	1.4180 *	121.076 *	1.108 *	10	7	6	10	5.53324	2.34649	-0.11704
12	1	1.0900	110.312 *	269.453 *	11	10	7	11	6.35016	3.50329	-0.18811
13	1	1.0900	108.282 *	150.529 *	11	10	7	12	6.62778	3.83254	0.81319
14	1	1.0900	111.093 *	31.086 *	11	10	7	13	7.25649	3.24861	-0.73748
15	1	1.0800	120.948 *	1.666 *	6	7	10	14	5.83913	4.31301	-0.70897
16	1	1.0800	119.526 *	1.666 *	5	6	15	15	4.04187	4.61721	-0.03116
17	1	1.0800	120.755 *	-1.666 *	4	3	2	16	1.58668	4.68978	0.03992
18	1	1.0947 *	117.669 *	0.391 *	2	3	8	17	0.25581	2.61106	0.04189
								18	1.79526	-0.93578	-0.05382

METHOXY-4-BENZALDEHYDEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,378	6,833	6,309	-
2	3,695	3,436	3,691	-
3	4,135	4,034	4,218	-
4	3,909	4,065	3,947	-
5	4,156	4,163	4,112	-
6	3,720	3,430	3,824	-
7	4,167	4,183	4,165	-
8	3,922	4,053	3,965	-
9	0,972	0,891	0,942	-
10	0,955	0,874	0,933	-
11	6,254	6,809	6,287	-
12	3,940	3,915	3,783	-
13	0,967	0,883	1,005	-
14	0,969	0,866	1,012	-
15	0,966	0,883	0,985	-
16	0,947	0,886	0,919	-
17	0,951	0,890	0,921	-
18	0,995	0,905	0,980	-

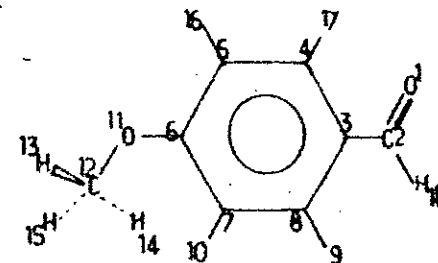
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f^0	-	-	- 1,91	-	-
I	11,45	12,02	9,23	-	8,60
A	0,35	9,80	0,54	-	-
μ	5,31	4,04	3,80	-	-

METHOXY-4-BENZALDEHYDE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	1	5.130000	2.476833	-0.000000
11	8	4.030000	4.867063	-0.000000
12	6	5.460000	4.867063	-0.000000
13	1	5.823311	4.867063	1.027670
14	1	5.823311	3.977075	-0.513835
15	1	5.823311	5.757051	-0.513835
16	1	1.410000	4.624576	-0.000000
17	1	0.170000	2.476833	0.0
18	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

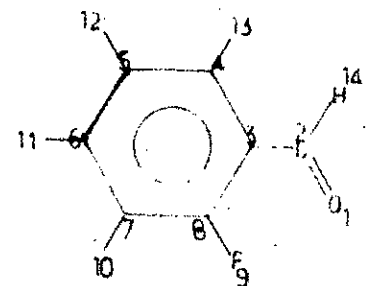


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOM NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I				ATOM NUMBER I	COORDINATES		
					J	K	L		X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2296 *						2	1.22960	0.0	0.0
3	6	1.4763 *	121.944 *					3	2.01072	1.25278	0.0
4	6	1.4565 *	123.237 *	-0.129 *				4	1.39937	2.57476	0.00275
5	6	1.4057 *	120.288 *	179.868 *				5	2.20348	3.72770	-0.00021
6	6	1.4055 *	120.252 *	-0.131 *				6	3.60439	3.61395	-0.00861
7	6	1.4103 *	120.252 *	-0.131 *				7	4.21395	2.34223	-0.01692
8	6	1.3957 *	120.146 *	-0.131 *				8	3.42856	1.18849	-0.01961
9	1	1.0800	120.334 *	-0.135 *				9	3.93105	0.23265	-0.03658
10	1	1.0800	118.160 *	-0.136 *				10	5.28774	2.22789	-0.03416
11	8	1.3719 *	122.372 *	-0.311 *				11	4.33150	4.77719	-0.02810
12	6	1.4170 *	122.333 *	-2.181 *				12	5.74650	4.78531	-0.10355
13	1	1.0900	110.714 *	90.527 *				13	6.18580	4.77997	0.89398
14	1	1.0900	113.220 *	327.783 *				14	6.15125	3.94929	-0.67395
15	1	1.0900	107.409 *	209.538 *				15	6.04043	5.70044	-0.61759
16	1	1.0800	120.557 *	3.237 *				16	1.73165	4.69820	0.04361
17	1	1.0800	121.056 *	-3.237 *				17	0.32720	2.69265	0.05719
18	1	1.1015 *	114.986 *	0.129 *				18	1.83052	-0.92300	-0.01807

FLUORO-2-BENZALDEHYDE (cis)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,356	6,827	6,285	6,194
2	3,696	3,419	3,703	3,874
3	4,135	4,037	4,207	4,042
4	3,947	4,065	3,980	4,050
5	4,095	4,134	4,098	4,067
6	3,935	4,043	3,993	4,051
7	4,131	4,157	4,120	4,085
8	3,713	3,212	3,771	3,848
9	7,180	7,640	7,159	7,132
10	0,942	0,885	0,916	0,926
11	0,961	0,894	0,932	0,929
12	0,958	0,893	0,931	0,933
13	0,962	0,890	0,933	0,929
14	0,989	0,905	0,973	0,939

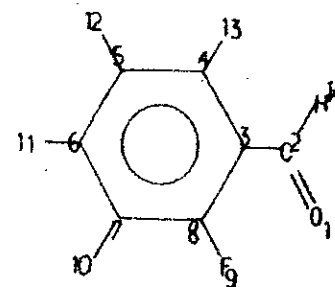
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f^0	-	-	- 2,21	-	-
I	12,06	11,99	9,77	7,34	-
A	0,24	9,88	0,90	6,53	-
V	5,77	4,37	4,48	-	3,07

FLUORO-2-BENZALDEHYDE (cis)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	3.350000	1.264397	-0.000000
5	6	4.050000	2.476833	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	0.000000
7	6	1.950000	3.689268	0.000000
8	6	1.250000	2.476833	0.000000
9	9	-0.080000	2.476833	0.000000
10	1	1.410000	4.624576	0.000000
11	1	3.890000	4.624576	0.000000
12	1	5.130000	2.476833	0.000000
13	1	3.890000	0.329090	-0.000000
14	1	1.760000	-0.935307	-0.000000

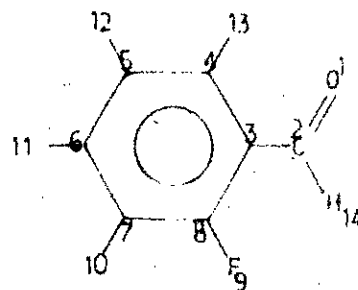


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J	K	L	ATOM NUMBER	X	Y	Z
I	J I		K J I	L K J I				I			
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2286 *			1			2	1.22857	0.0	0.0
3	6	1.4753 *	121.094 *		3	1		3	1.99049	1.26336	0.0
4	6	1.4463 *	119.349 *	177.349 *	4	2	1	4	3.43493	1.22004	-0.05830
5	6	1.4090 *	120.507 *	179.773 *	5	3	2	5	4.18700	2.41158	-0.05482
6	6	1.4072 *	120.453 *	-0.227 *	6	4	3	6	3.54317	3.66118	0.01026
7	6	1.4054 *	120.422 *	-0.227 *	7	5	4	7	2.14141	3.73685	0.07744
8	6	1.3937 *	120.373 *	-0.227 *	8	6	5	8	1.37248	2.57445	0.08513
9	9	1.3174 *	120.587 *	-0.227 *	9	7	2	9	0.06346	2.69408	0.17310
10	1	1.0800	121.008 *	-0.227 *	10	8	9	10	1.67882	4.71040	0.14542
11	1	1.0800	119.618 *	-0.227 *	11	7	10	11	4.12830	4.56869	0.03130
12	1	1.0800	120.235 *	-0.227 *	12	6	11	12	5.26528	2.35605	-0.08016
13	1	1.0800	118.736 *	-0.227 *	13	5	12	13	3.95840	0.27569	-0.08263
14	1	1.0987 *	117.296 *	-0.227 *	14	2	3	14	1.80367	-0.93520	-0.04129

FLUORO-2-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,370	6,825	6,305	6,210
2	3,691	3,422	3,694	3,878
3	4,135	4,034	4,206	4,048
4	3,927	4,065	3,958	4,043
5	4,098	4,131	4,099	4,070
6	3,935	4,043	3,995	4,046
7	4,126	4,156	4,114	4,088
8	3,737	3,215	3,794	3,846
9	7,192	7,642	7,177	7,131
10	0,944	0,885	0,918	0,926
11	0,961	0,894	0,931	0,927
12	0,956	0,893	0,928	0,932
13	0,944	0,889	0,916	0,915
14	0,981	0,906	0,964	0,937

Autres grandeurs

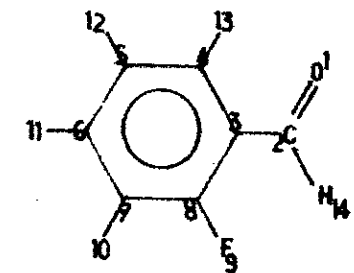
	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^0	-	-	- 2,27	-	-
I	12,15	12,00	9,86	7,34	-
A	0,25	9,88	0,93	5,44	-
μ	3,94	2,90	3,03	-	3,12

FLUORO-2-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	9	4.015000	0.112583	-0.000000
10	1	5.130000	2.476833	-0.000000
11	1	3.890000	4.624576	-0.000000
12	1	1.410000	4.624576	-0.000000
13	1	0.170000	2.476833	-0.000000
14	1	1.760000	-0.935307	0.000000

MOLECULE

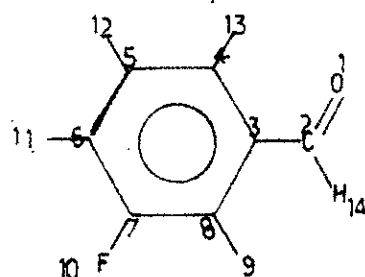


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J	K	L	ATOM NUMBER	X	Y	Z
I		J I	K J I	L K J I				I			
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2294 *			1			2	1.22936	0.0	0.0
3	6	1.4766 *	121.971 *		2	1		3	2.01121	1.25263	0.0
4	6	1.4472 *	119.773 *	-0.217 *	3	2	1	4	1.32609	2.52742	0.00477
5	6	1.4083 *	120.433 *	179.783 *	4	3	2	5	2.05797	3.73062	0.00022
6	6	1.4067 *	120.409 *	-0.217 *	5	4	3	6	3.46447	3.70847	-0.01362
7	6	1.4066 *	120.392 *	-0.217 *	6	5	4	7	4.15676	2.48417	-0.02768
8	6	1.3951 *	120.362 *	-0.217 *	7	6	5	8	3.45601	1.27783	-0.03264
9	9	1.3232 *	120.447 *	-0.217 *	8	3	2	9	4.14566	0.14916	-0.06881
10	1	1.0800	121.032 *	-0.217 *	7	8	9	10	5.23625	2.50109	-0.05620
11	1	1.0800	119.595 *	-0.217 *	6	7	10	11	4.01894	4.63503	-0.03497
12	1	1.0800	120.230 *	-0.217 *	5	6	11	12	1.52881	4.67200	-0.01397
13	1	1.0800	117.614 *	-0.217 *	4	5	12	13	0.24843	2.59694	-0.00994
14	1	1.0989 *	117.294 *	177.294 *	2	3	4	14	1.79019	-0.94405	0.04240

FLUORO-3-BENZALDEHYDE (trans)Densités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,350*	6,807	6,296	-
2	3,716	3,421	3,701	-
3	4,012	3,969	4,154	-
4	4,017	4,109	3,997	-
5	4,009	4,090	4,058	-
6	4,057	4,113	4,053	-
7	3,802	3,271	3,872	-
8	4,060	4,113	4,030	-
9	0,948	0,884	0,922	-
10	7,195	7,648	7,179	-
11	0,946	0,886	0,920	-
12	0,958	0,893	0,927	-
13	0,945	0,891	0,917	-
14	0,981	0,905	0,973	-

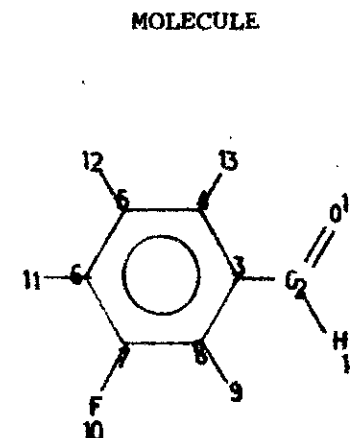
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_f°	-	-	- 2,30	-	-
I	11,98	11,97	9,76	-	-
A	0,15	9,84	0,83	-	-
μ	1,81	1,19	1,07	-	2,80

FLUORO-3-BENZALDEHYDE (trans)

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	-0.000000
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	9	5.380000	2.476833	-0.000000
11	1	3.890000	4.624576	-0.000000
12	1	1.410000	4.624576	-0.000000
13	1	0.170000	2.476833	-0.000000
14	1	1.760000	-0.935307	0.000000

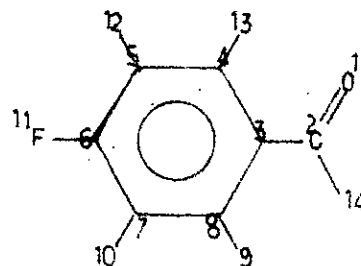


OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I				ATOM NUMBER I	COORDINATES		
					J	K	L		X	Y	Z
1	8							1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2246 *						2	1.22457	0.0	0.0
3	6	1.4710 *	121.305 *					3	1.98891	1.25688	0.0
4	6	1.4313 *	121.796 *	-0.000 *				4	1.34133	2.53336	0.00000
5	6	1.4024 *	120.082 *	180.000 *				5	2.10555	3.70929	0.00000
6	6	1.4015 *	120.085 *	-0.000 *				6	3.50517	3.63754	-0.00000
7	6	1.4041 *	120.075 *	-0.000 *				7	4.14566	2.38808	-0.00000
8	6	1.4313 *	120.076 *	-0.000 *				8	3.37063	1.18472	-0.00000
9	1	1.0800	120.054 *	-0.000 *				9	3.86202	0.22298	-0.00000
10	9	1.3294 *	119.968 *	-0.000 *				10	5.47346	2.32277	-0.00000
11	1	1.0800	120.280 *	-0.000 *				11	4.08672	4.54759	-0.00000
12	1	1.0800	119.857 *	-0.000 *				12	1.61654	4.67223	0.00000
13	1	1.0800	118.835 *	-0.000 *				13	0.26421	2.61215	0.00000
14	1	1.0927 *	117.285 *	178.204 *				14	1.79367	-0.93236	0.03044

FLUORO-4-BENZALDEHYDEDensités électroniques

Atome	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G
1	6,364	6,821	6,300	-
2	3,702	3,429	3,696	-
3	4,097	4,012	4,191	-
4	3,932	4,062	3,957	-
5	4,124	4,147	4,115	-
6	3,733	3,215	3,810	-
7	4,124	4,154	4,112	-
8	3,946	4,054	3,980	-
9	0,964	0,892	0,935	-
10	0,944	0,886	0,918	-
11	7,192	7,646	7,176	-
12	0,942	0,886	0,916	-
13	0,945	0,890	0,916	-
14	0,988	0,905	0,976	-

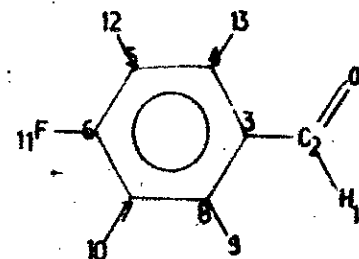
Autres grandeurs

	CNDO/2	EHT	MNDO	STO-3G	Exp
ΔH_F^0	-	-	- 2,34	-	-
I	12,09	12,00	9,88	-	-
A	0,10	9,80	0,89	-	-
μ	2,70	1,93	1,69	-	2,00

FLUORO-4-BENZALDEHYDE

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE*
1	8	0.0	0.0	0.0
2	6	1.220000	0.0	0.0
3	6	1.950000	1.264397	0.0
4	6	1.250000	2.476833	0.0
5	6	1.950000	3.689268	0.0
6	6	3.350000	3.689268	-0.000000
7	6	4.050000	2.476833	-0.000000
8	6	3.350000	1.264397	-0.000000
9	1	3.890000	0.329090	-0.000000
10	1	5.130000	2.476833	-0.000000
11	9	4.015000	4.841082	-0.000000
12	1	1.410000	4.624576	-0.000000
13	1	0.170000	2.476833	-0.000000
14	1	1.760000	-0.935307	0.000000



OPTIMIZED GEOMETRY (ANGSTROMS)

ATOM NUMBER	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	J			K	L	ATOM NUMBER	COORDINATES		
					J	K	L				I	X	Y
1	8									1	0.0	0.0	0.0
2	6	1.2261 *			1					2	1.22610	0.0	0.0
3	6	1.4731 *	121.649 *		2	1				3	1.99905	1.25403	0.0
4	6	1.4409 *	122.344 *	-0.000 *	3	2	1			4	1.36723	2.54903	0.00000
5	6	1.4032 *	120.121 *	180.000 *	4	3	2			5	2.14929	3.71412	0.00000
6	6	1.4032 *	120.111 *	-0.000 *	5	4	3			6	3.54948	3.62209	-0.00000
7	6	1.4058 *	120.100 *	-0.000 *	6	5	4			7	4.17322	2.36224	-0.00000
8	6	1.3983 *	120.068 *	-0.000 *	7	6	5			8	3.39956	1.19748	-0.00000
9	1	1.0800	120.188 *	-0.000 *	8	3	2			9	3.90452	0.24279	-0.00000
10	1	1.0800	119.633 *	-0.000 *	7	8	9			10	5.25064	2.28766	-0.00000
11	9	1.3278 *	119.955 *	-0.000 *	6	7	10			11	4.28633	4.72673	-0.00000
12	1	1.0800	120.377 *	-0.000 *	5	6	11			12	1.66543	4.67966	0.00000
13	1	1.0800	118.294 *	-0.000 *	4	5	12			13	0.29235	2.65398	0.00000
14	1	1.0966 *	116.093 *	177.656 *	2	3	4			14	1.81071	-0.92693	0.04028

ANNEXE II : METHODES

I - METHODE DE HARTREE-FOCK-ROOTHAN

I.1 - Equation de SHRODINGER pour un système polyélectronique

Soit une molécule à n électrons et M noyaux (Z_1, Z_2, \dots, Z_M) ; compte tenu de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, consistant à décrire le mouvement des électrons indépendamment de celui des noyaux - on supposera ces derniers fixes - l'Hamiltonien total du système s'écrit :

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n \left(T(i) + \sum_{L=1}^M \frac{-Z_L e^2}{r_{Li}} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{LK}} \quad (1)$$

terme ci- nétique	attraction électron- noyau	répulsion entre électrons	répulsion entre noyaux
----------------------	----------------------------------	---------------------------------	------------------------------

Z_L : charge du noyau (ou coeur) L

r_{Li} : distance de l'électron i au noyau L

R_{LK} : distance entre les noyaux K et L

r_{ij} : distance entre les électrons i et j

$T(i)$: opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron i

Le dernier terme de cette relation, dû à la répulsion entre noyaux étant constant, il peut être omis dans la suite des calculs.

L'équation (1) devient :

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n \left(T(i) + \sum_{L=1}^M \frac{-Z_L e^2}{r_{Li}} \right) + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

on pose :

$$h^c(i) = T(i) + \sum_{L=1}^M \frac{-Z_L e^2}{r_{Li}} \quad (3)$$

L'expression de l'Hamiltonien devient :

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{j>1} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

L'équation de SCHRODINGER du système s'écrit alors :

$$H(1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) = E \Psi(1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

E étant l'énergie et $\Psi(1, 2, \dots, n)$ la fonction d'onde polyélectronique totale.

1.2 - Equations de ROOTHAN (118)

Elles sont obtenues en introduisant les approximations suivantes dans l'équation de SCHRODINGER :

1.2.1 - On suppose qu'il est possible de définir des fonctions monoélectroniques ou orbitales moléculaires (OM)

1.2.2 - La fonction polyélectronique est écrite sous la forme d'un produit antisymétrisé (déterminant de SLATER), qui prend la forme suivante, dans le cas d'un système à couches complètes ($n = 2m$) :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) \alpha(1) & \phi_1(1) \beta(1) & \dots & \phi_m(1) \alpha(1) & \phi_m(1) \beta(1) \\ \phi_1(2) \alpha(2) & \phi_1(2) \beta(2) & \dots & \phi_m(2) \alpha(2) & \phi_m(2) \beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) \alpha(n) & \phi_1(n) \beta(n) & \dots & \phi_m(n) \alpha(n) & \phi_m(n) \beta(n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

où α et β représentent les fonctions de spin associées à chaque électron.

1.2.3 - Les OM ϕ_k sont décomposées sur une base de fonctions de forme analytique connue, en général des orbitales atomiques, ce qui ramène le problème de la détermination des OM à celui des coefficients numériques C_{tk}

$$\phi_k = \sum_{t=1}^N \phi_t C_{tk} \quad (7)$$

N étant la dimension de la base d'OA utilisée.

I.2.4 - La minimisation de l'énergie totale par rapport aux coefficients des OM conduit aux équations de Roothan (118) :

$$\sum_{t=1}^N C_{tk} (F_{ts} - e_k S_{ts}) = 0 \quad (8)$$

avec

$$F_{ts} = h_{ts}^C + \sum_l^N \sum_m^N P_{lm} \left[\langle ts | lm \rangle - \frac{1}{2} \langle ts | sm \rangle \right] \quad (9)$$

$$h_{ts}^C = \langle \varphi_t | h^C | \varphi_s \rangle \quad (10)$$

$$P_{ts} = \sum_{k=1}^m 2 C_{sk} C_{tk}, \quad S_{ts} = \langle \varphi_t | \varphi_s \rangle \quad (11)$$

$$\langle ts | lm \rangle = \iint \varphi_t(i) \cdot \varphi_s(i) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot \varphi_l(j) \cdot \varphi_m(j) \cdot dv_i \cdot dv_j \quad (12)$$

L'énergie totale de la molécule est donnée par :

$$E = \sum_{k=1}^m (e_k + h_{kk}^C) + \sum_{K>L} \frac{z_K z_L e^2}{R_{KL}} \quad (13)$$

$$\text{où } e_k = \langle \phi_k | F | \phi_k \rangle \quad (14)$$

énergie de l'OM ϕ_k

F représente l'opérateur monoélectronique de FOCK, donné par :

$$F = h^C + \sum_k (2 J_k - K_k) \quad (15)$$

où J_k est l'opérateur de Coulomb et K_k est l'opérateur d'échange définis par :

$$J_k(i) \phi_l(i) = \int \phi_k(j) \phi_k(j) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot dv_j \phi_l(i) \quad (16)$$

$$K_k(i) \phi_l(i) = \int \phi_k(j) \phi_l(j) \cdot \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot dv_j \phi_k(i) \quad (17)$$

La résolution des équations de ROOTHAN (118) s'effectue de façon itérative (procédé SCF).

Le temps de calcul augmente rapidement avec la dimension de la base d'OA, du fait du grand nombre d'intégrales biélectroniques $\langle ts | lm \rangle$ à calculer.

Pour notre part, nous avons utilisé une base minimale STO-3G (111) - combinaison linéaire des seules OA occupées à l'état fondamental des atomes de la molécule - dans laquelle chaque OA de SLATER est prise sous la forme d'une combinaison de trois gaussiennes, ce qui permet de réduire le temps de calcul des intégrales.

Chaque OA de SLATER φ_t prend la forme :

$$\varphi_t = \sum_{p=1}^3 a_p G_{uvw}(\alpha_p) \quad (18)$$

où $G_{uvw}(\alpha_p) = x^u y^v z^w e^{-\alpha_p r^2}$, représente une gaussienne de type s si $u = v = w = 0$, p_x si $u = 1$ et $v = w = 0, \dots$.

Les exposants α_p et les coefficients a_p sont déterminés par la méthode des moindres carrés (111). Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le tableau ci-après :

OA 1s :

α_{1s}	a_{1s}
0,109818	0,444635
0,405771	0,535328
2,22766	0,154329

OA 2s, 2p :

$\alpha_{2s} = \alpha_{2p}$	a_{2s}	a_{2p}
0,0751386	0,700115	0,391957
0,231031	0,399513	0,607684
0,994203	- 0,0999672	0,155916

Les exposants α_{1s} , $\alpha_{2s} = \alpha_{2p}$, doivent être multipliés par le carré de l'exposant de SLATER ξ de l'atome considéré. Les valeurs de ξ recommandées par HERE, STEWART et POPLÉ (111) sont les suivantes :

Atome	ξ_{1s}	$\xi_{2s} = \xi_{2p}$
H	1,24	-
C	5,67	1,72
N	6,67	1,95
O	7,66	2,25
F	8,65	2,55

II - LES METHODES QUANTIQUES APPROCHEES ET SEMI-EMPIRIQUES, TENANT COMPTE DE TOUS LES ELECTRONS DE VALENCE

Elles sont obtenues en simplifiant les équations de ROOTHAN (118) au moyen de l'approximation du Recouvrement Différentiel Nul (RDN), qui consiste à poser :

$$\phi_t(i) \cdot \phi_s(i) \cdot dv_i = \phi_t(i) \cdot \phi_s(i) \cdot dv_i \cdot \delta_{ts} \quad (19)$$

ce qui permet d'annuler un grand nombre d'intégrales de répulsion de type $\langle ts | lm \rangle$ dont l'évaluation normale requiert un temps de calcul important.

Les conséquences de cette approximation impliquent pour les intégrales de recouvrement :

$$S_{ts} = \langle \phi_t | \phi_s \rangle = \delta_{ts} \quad (20)$$

$$\delta_{ts} = 0 \text{ si } r \neq s \quad (21)$$

$$\delta_{ts} = 1 \text{ si } r = s \quad (22)$$

Plusieurs degrés d'application du RDN peuvent être envisagés.

Différentes méthodes semi-empiriques en découlent.

La figure suivante indique les principales méthodes semi-empiriques obtenues par application du RDN.

Conditions d'application du RDN	METHODE ROOTHAN	Quelques méthodes dérivées	Réf.
Si $T \neq S^*$	METHODE NNDO Neglect of Diatomic Differential Overlap	MND0	(108, 109)
Si $\phi_t \neq \phi_s$ sauf dans l'in- tégrale mono- centre $\langle rs rs \rangle$	METHODE INDO Intermediate neglect of differential overlap	INDO INDO/S MINDO/1 MINDO/2 MINDO/3	(107,126, 127) (128,129) (130) (130) (130)
si $\phi_t \neq \phi_s$	METHODE CNDO Complete Neglect of Differential Overlap	SINDO CNDO/1 CNDO/2 CNDO/S CNDO/W CNDO/FK	(131) (126,127) (126,127) (132,133) (134) (135)

* T et S indiquent les numéros des atomes portant les OA

ϕ_t et ϕ_s

Il faut noter que ces méthodes ne prennent en compte que les électrons de valence; les électrons internes sont décrits comme étant localisés sur les noyaux.

Comparativement aux méthodes *ab initio*, le domaine d'application de ces méthodes semi-empiriques reste limité.

III - LES METHODES EMPIRIQUES

III.1 - Introduction

On suppose dans ces méthodes, que le terme de répulsion électronique de l'équation (1), se décompose en une somme de potentiels efficaces mono-électroniques

$$\sum_{j>1} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n V_{\text{eff}}(i) \quad (23)$$

L'équation polyélectronique de SCHRODINGER prend alors la forme :

$$\left[\sum_{i=1}^n (h^C(i) + V_{\text{eff}}(i)) \right] \Psi(1, 2, \dots, n) = E \cdot \Psi(1, 2, \dots, n) \quad (24)$$

remplacée par :

$$\left[\sum_{i=1}^n h_{\text{eff}}(i) \right] \Psi(1, 2, \dots, n) = E \cdot \Psi(1, 2, \dots, n) \quad (25)$$

$$\text{avec } h_{\text{eff}}(i) = h^C(i) + V_{\text{eff}}(i) \quad (26)$$

L'équation (24) est séparable. La fonction d'onde est prise égale au produit antisymétrisé de fonctions d'onde monoélectroniques $\Phi_k(i)$.

Le problème est ainsi ramené à la résolution de n équations mono-électroniques de la forme :

$$h_{\text{eff}}(i) \cdot \Phi_k(i) = e_k \cdot \Phi_k(i) \quad (27)$$

e_k étant l'énergie associée à l'orbitale Φ_k ; l'énergie totale s'obtenant en faisant la somme des e_k .

L'introduction de cette approximation dans l'équation (27), conduit au système séculaire suivant :

$$\sum_{t=1}^n C_{tk} (h_{st} - e_k S_{st}) = 0 \quad (28)$$

Les intégrales de type h_{st} sont généralement évaluées empiriquement ; on n'explicite pas la forme de l'opérateur h_{eff} .

III.2 - La méthode Extended Huckel Theory (EHT) (110)

Dans cette méthode empirique qui tient compte de tous les électrons de valence, les intégrales de recouvrement S_{st} ne sont pas négligées et les éléments matriciels h_{st} sont évalués comme suit :

Eléments diagonaux

h_{ss} = énergie d'ionisation changée de signe de l'OA φ_s , dans l'état de valence

Les énergies exprimées en eV, figurent dans le tableau suivant :

	H	C	N	O	F
h_{ss} (2s)	- 13,6	- 21,4	- 26,0	- 32,3	- 40,0
H_{ss} (2p)	-	- 11,4	- 13,4	- 14,8	- 18,1

La paramétrisation de BOTREL et GUERILLOT (86) diffère de celle originale d'HOFFMAN (136, 137) par les paramètres de l'Oxygène.

BOTREL et GUERILLOT (86, 87, 121) ont proposé les paramètres suivants pour l'Oxygène :

	^O Hydroxyle	^O Carbonyle	^O Epoxyde
h_{ss} (2s)	- 32,3	- 29,8	- 29,8
h_{ss} (2p)	- 14,8	- 12,8	- 12,8

Eléments non diagonaux

$$h_{st} = \frac{1}{2} K (h_{ss} + h_{tt}) S_{st}$$

K : facteur de WOLFSBERG-HELMOLTZ(138, 139) paramètre empirique adaptable.

La valeur de K utilisée dans ces calculs est 1,75.

Signalons que les densités électroniques calculées en méthode EHT sont exagérées et que, par conséquent les moments dipolaires sont surestimés.

Néanmoins, un facteur correctif de 0,54 permet généralement d'obtenir un bon accord avec l'expérience (85, 86).

Nous l'avons donc introduit dans nos calculs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.B. HARBORNE, N.W. SIMMONDS.- "Biochemistry of phenolic compounds", p. 77 (1964).
- 2 - M.S. BOUKHECHEM, Thèse de Magister, U.S.T.H.B., Alger (1983).
- 3 - J. VALNET.- "Aromatherapie, traitement par les essences de plantes".- p. 37, (1979) Ed. Maloine s.a.
- 4 - K. LUNDQUIST.- Sv. Papperstidn 76 704 (1973).
- 5 - D.C. WITHEHAD, H. BUCHAN, R.D. HARTLEY, Soil. Biol. Biochem. 7 65 (1975).
- 6 - J. KARABATOS, F.M. VANE, J. Amer. Chem. Soc. 85 3886 (1963).
- 7 - F.A.L. ANET, M. AHMAD, J. Amer. Chem. Soc. 86 119 (1964).
- 8 - P. DIEHL, P.M. HENRICHS, W. NIEDERBERGER, Org. Magn. reson. 3 243 (1971).
- 9 - W. SMITH, L. DEAVENPORT, M. IHRIG, J. Amer. Chem. Soc. 94 1959 (1972)
- 10 - T. DRAKENBERG, S. FORSEN, J.M. SOMMER, J. Chem. Soc. Perkin trans II 521 (1974).
- 11 - R. JOST, J.M. SOMMER, T. DRAKENBERG, Org. Magn. Reson. 7 351 (1975).
- 12 - M. DUCHENE, J.M. EMSLEY, J.C. LINDON, J. OVERSTALL, D.S. STEPHENSON.- Mol. Phys. 33 281 (1977).
- 13 - T.C. WONG, Mol. Phys. 34 921 (1977).
- 14 - M. MAMORU, M. TAKASUKA, Y. MATSUI, J. Chem. Soc. Perkin II 1743 (1979).
- 15 - G. LLIABRES, M. BAIWIR, L. CHRISTIAENS, J.L. PIETTE, Bull. Roy. Soc. Liège 49 178 (1980).
- 16 - P. DIEHL, J. JOKISAARI, J. AMREIN.- Org. Magn. Reson. 13 6 451 (1980)
- 17 - Z. KOTKOWSKA, J. ZAKREWSKI, Org. Magn. Reson. 15 3319 (1981)
- 18 - H. SPIESECK, W.G. SCHNEIDER, J. Chem. Phys. 35 731 (1961).
- 19 - J.B. STOTHERS, K.S. DHAMI, Tetrah. Lett. 631 (1964).

- 20 - K.S. DHAMI, J.B. STOTHERS.- *Canad. J. Chem.* 43 479 (1965)
- 21 - O. YAMAMOTO, M. WATABE, O. KIKUCHI, *Mol. Phys.* 17 249 (1969).
- 22 - R. JOST, P. RIMMELIN, J.M. SOMMER.- *Chem. Commun.* 879 (1971).
- 23 - D.F. EWING.- *Org. Magn. Reson.* 3 279 (1971).
- 24 - R.E. HESS, C.D. SHAEFFER, C.H. YODER.- *J. Org. Chem.* 36 15 2201 (1971)
- 25 - N. INAMOTO, S. MASUDA, A. TERUI, K. TORI.- *Chem. Lett.* 107 (1972).
- 26 - P. FINOCCHIARO, A. RECCA, P. MARAVIGNA, G. MONTANDO, *Tetrah.* 30
4159 (1974).
- 27 - D.F. EWING, *Org. Magn. Reson.* 6 298 (1974).
- 28 - J. REUBEN . "Progress in NMR Spectroscopy" p. 1, 9 (1975) Ed. Emsley-
Feeney- Sutcliffe.
- 29 - T. DRAKENBERG, R. JOST, M. SOMMER, *J. Chem. Soc. Perkin trans II*
1682 (1975).
- 30 - L. LUNAZZI, D. MACCIANTELLI, A. BOICELLI, *Tetrah. Lett.* 14 1205 (1975).
- 31 - L. LUNAZZI, A. TICCA, D. MACCIANTELLI, G. SPUNTA.- *J. Chem. Soc.*
Perkin trans II 1121 (1976).
- 32 - O. HOFER.- "Topics in Stereochemistry".- p. 111 9 (1976) Ed. Allinger-
Elliel.
- 33 - G. GRACEL, M.C. FOURNIE-ZALUSKI, B.P. ROCQUES, *Org. Mag. Reson.* 8
525, (1976).
- 34 - H.L. HAMMON, P.H. MAZZOCHI, E.L. COLICELLI, *Org. Magn. Reson.* 11, 1
(1978).
- 35 - J.A.G. DRAKE, D.W. JONES.- *Spectrochim. Acta.* 36 A 23 (1980).
- 36 - J. ABRAHAM, J. CHADWICK, F. SANCASSAN, *Tetrah.* 2139 (1981).
- 37 - R. WASSYLISHEN, T. SCHAEFFER, *Canad. J. Chem.* 49 3216 (1971).
- 38 - J.W. EMSLEY, J.C. LINDON, D.S. STEPHENSON, *J. Chem. Soc. Perkin*
trans II 1508 (1975).

- 39 - R.N. JONES, W.F. FORBES, W.A. MUELLER.- Canad J. Chem. 35 504 (1957)
- 40 - H.G. SILVER, J.L. WOOD, Trans. Faraday Soc. 60 5 (1964).
- 41 - W.G. FATELY, R.K. HARRIS, F.A. MILLER, R.E. WITKOWSKY, Spectrochim. Acta 21 231 (1965).
- 42 - F.A.L. MILLER, W.G. FATELY, R.E. WITKOWSKY.- Spectrochim. Acta 23 891 (1967).
- 43 - T. PEDERSEN, N.W. LARSEN, L. NYGAARD, J. Mol. Struct. 4 59 (1969)
- 44 - A.R. KATRITZKI, M.V. SINNOT, T.T. TIDWELL, R.D. TOPSOM, J. Amer. Chem. Soc. 91 628 (1969).
- 45 - G.A. CROWDER, F. NORTHAN, J. Chem. Phys. 50 4865 (1969).
- 46 - T.B. GRINDLEY, A.R. KATRITZKI, R. TOPSOM, J. Chem. Soc. Perkin trans II 289 (1974).
- 47 - J.C. DEARDEN, W.F. FORBES. Canad J. Chem. 36 1362 (1958).
- 48 - P. COPPENS, G.M.J. SCHMIDT. Acta Cryst. 17 222 (1964).
- 49 - M.K. HAQUE, S.N. THAKUR.- J. Mol. Struct. 57 163 (1979).
- 50 - T.P. CARSEY, G.L. FINDLEY, S.P. McGLYNN, J. Amer. Chem. Soc. 101 4502 (1979).
- 51 - G. DISTEFANO, M. GUERRA, D. JONES, A. MODELLI, F.P. COLONNA., Chem. Phys. 52 389 (1980).
- 52 - R.E.G. MORALES, Bull. Soc., Chim. Belg. 89 7 515 (1980).
- 53 - G. DISTEFANO, M. GUERRA, D. JONES, Chem. Phys. 59 169 (1981).
- 54 - R.K. KAKAR, E.A. RINEHART, C.R. QUADE, T. KOJIMA, J. Chem. Phys. 52 3803 (1970).
- 55 - H. JONES, R.F. CURL Jr., J. Mol. Struct. 42 65 (1972).
- 56 - Y. KAWASHIMA, K. KOJIMA, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 2879 (1974).
- 57 - A. VOGEL, T. CRESSWELL, H. JEFFERY, J. LEICESTER, J. Chem. Soc. 514 (1952).
- 58 - H.H. HUANG, E.P.A. SULLIVAN, Austral. J. Chem. 21 1721 (1968).

- 59 - R.J.W. LEFEVRE.- "Dipole Moments".- Ch: 2 (1953) Ed. Methuen-London
- 60 - R.J.W. LEFEVRE.- Adv. Phys. Org. Chem. 3 1 (1965).
- 61 - P.H. GORE, P.A. HOPKINS, R.J.W. LEFEVRE, L. RADOM, G.L.D. RITCHIE,
J. Chem. Soc. Perkin trans II 120 (1971).
- 62 - C.L. CHENG, R.J.W. LEFEVRE, G.L.D. RITCHIE, P.A. GOODMAN, P.H. GORE,
J. Chem. Soc. Perkin trans II 1198 (1971).
- 63 - C.T. AW, H.H. HUANG, E.L.K TAN, J. Chem. Soc. Perkin trans II 1638
(1972).
- 64 - J.W. SMITH, Trans. Faraday Soc. 46 394 (1950).
- 65 - S.I. AHMAD "Indian J. Pure Appl. Phys." 1 434 (1963).
- 66 - V. BALIAH, K. APARAJITHAN, Tetrah. 19 2177 (1963).
- 67 - V. BALIAH, M. UMA, Tetrah. 19 455 (1963).
- 68 - A.L. McCLELLAN "Tables of Experimental Dipole moments" (1963)
Ed. Freeman San Francisco-London.
- 69 - E. BOCK, E.F. DOJACK, Canad. J. Chem. 45 1097 (1967).
- 70 - V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV, Y.A. ZHDANOV.-"D ipole moments in organic
Chemistry" (1970) Ed. Plenum Press, New-York-London.
- 71 - R.J.W. LEFEVRE, D.J. MILLAR, J. Chem. Ind. London, 399 (1971).
- 72 - E. BOCK, E. TOMCHUK, Canad. J. Chem. 50 2890 (1972).
- 73 - H. LUMBROSO, C.G. ANDRIEU, Bull. Soc. Chim. France, 1575 (1973).
- 74 - E.A.W. BRUCE, G.L.D. RITCHIE, A.J. WILLIAMS, Aust. J. Chem. 27
1809 (1974).
- 75 - R. JONES; A.R. KATRITZKI, V. OCHKIN, J. Chem. Soc. B 1795 (1971)
- 76 - V. JEHLIECKA, C. CIBULKA, Collc. Czechoslovak. Chem. Commun. 40
3095 (1975).
- 77 - R.J.W. LEFEVRE.- J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 95 1 (1961)
- 78 - D. MIRARCHI, G.L.D. RITCHIE, A.J. WILLIAMS, Aust. J. Chem. 35
663 (1982).

- 79 - R. HOFFMAN, *Tetrah.Lett.* 43 3819 (1965).
- 80 - R.D. BROWN, *Theoret. Chim. Acta* 7 259 (1967).
- 81 - P. SHUSTER, *Chem. Phys. Lett.* 3 433 (1969).
- 82 - W.J. HERE, R.F. STEWART, J.A. POPLER, *J. Chem. Phys.* 5 2657 (1969).
- 83 - J.W. McIVER, A. KOMORNIKI, *Chem. Phys. Lett.* 10 303 (1971).
- 84 - W.J. HERE, L. RADOM, J.A. POPLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 1496 (1972).
- 85 - A. BOTREL, M.F. GALLAIS, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C 276 339 (1973).
- 86 - A. BOTREL, C.R. GUERILLOT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C 276 839 (1973).
- 87 - B. KLABUSHA, E. CLAUSEN, H. GOETZ, *Tetrah.* 29 1153 (1973).
- 88 - J. PANCIER. *Theoret. Chim. Acta* 29 21 (1973).
- 89 - W. DANSHURA, T. SHAEFFER, J.B. ROWBOTHAN, D.J. WOOD, *Canad. J. Chem.* 52 3986 (1974).
- 90 - D.W. DAVIES, R. ELVIN, *J. Chem. Soc. Faraday trans II* 70 127 (1974).
- 91 - D.J. CHADWICK, D.H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc. Perkin trans II* 1202 (1974).
- 92 - T. DRAKENBERG, R. JOST, M. SOMMER, *Chem. Commun.* 1011 (1974).
- 93 - M. BAIWIR, G. LLIABRES, O. DIDEBERG, L. DUPONT, J.L. BIETTE, *Acta. Cryst.* B21 2188 (1975).
- 94 - H. LUMBROSO, C. LIEGEOIS. "Atoms and molecules in the Ground state" vol. 1, p. 251 (1975) Ed. Chalvet et al., Reidel- Dordrecht Boston
- 95 - A.E. LUTSKII, E.A. ROMODONOVA, *Theor. Exp. Chem. USSR* 12 599 (1976).
- 96 - S.W. DIETRICH, E.C. JORGENSEN, P.A. KOLLMAN, S. ROTHENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 98 8310 (1976).
- 97 - H. LUMBROSO, D.M. BERTIN, G.C. PAPALARDO, *J. Mol. Struct.* 37 727 (1977).
- 98 - I.G. JOHN, G.L.D. RITCHIE, L. RADOM, *J. Chem. Soc. Perkin trans II* 1601 (1977).

- 99 - J. CATALAN, A. MACIAS, J. Mol. Struct. 38 209 (1977).
- 100 - M. INUZUKA, K. SAKAGUCHI, Nipon Kagaku, Kaishi 232 (1978).
- 101 - H. LUMBROSO, C. LIEGEOIS, G.C. PAPALARDO, V. LIBRANDO, J. Mol. Struct. 195 (1979).
- 102 - J. JACOBSON, J. GRAVITIS, V.G. DASHEVAKU, Zh. Struct. Khim 22 43 (1981).
- 103 - W.H. ORTTUNG, G.W. SCOTT, D. VOSOOGHI, J. Mol. Struct. 109 161 (1984).
- 104 - P. GEORGE, C.W. BOCK, M. TRACHTMAN, J. Mol. Struct. 133 11 (1985).
- 105 - J.A. POPLE, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. 43 S129 (1965).
- 106 - J.A. POPLE, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. 44 3289 (1966).
- 107 - J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE.- "Approximate molecular orbital theory" 1970 Ed. Mc.Graw Hill - London.
- 108 - M.J.S. DEWAR, J. THIEL, J. Amer. Chem. Soc. 99 4899 (1977).
- 109 - M.J.S. DEWAR, M.L. MCKEE, H.S. RJEPA, J. Amer. Chem. Soc. 100 1607 (1978).
- 110 - R. HOFFMAN, J. Chem. Phys. 39 1397 (1963).
- 111 - W.J. HERE, R.F. STEWART, J.A. POPLE, J. Chem. Phys. 5 2657 (1969).
- 112 - H. BERTHOD, A. PULLMAN, J. Chim. Phys. 62 942 (1965).
- 113 - J.A. POPLE, M. GORDON, J. Amer. Chem. Soc. 89 4253 (1967).
- 114 - S. DJENNANE, Thèse de Magister, USTHB, Alger (1984).
- 115 - G.A. OLAH, A.M. WHITE, D.H. O'BRIAN, Chem. Rev. 70 561 (1970).
- 116 - J. SOMMER, S. SCHWARTZ, P. RIMMELIN, P. CANNIVET, J. Amer. Chem. Soc. 100 2576 (1978).
- 117 - Z. KOTKOWSKA, J. ZAKREWSKI, Org. Magn. Reson. 15 319 (1981).
- 118 - C.C.J. ROOTHAN, Rev. Mod. Phys. 23 69 (1951).
- 119 - O.GROPEN, H.M. SEIP, Chem. Phys. Lett. 11 445 (1971)
- 120 - W. LUTTKE, J. JANSEN, J. Mol. Struct. 55 265 (1979)

- 121 - R. LISSILLOUR, J. ETRILLARD.- C.R. Acad. Sc. Paris C289 121 (1979).
- 122 - J.Y. SAILLARD, R. LISSILLOUR, D. GRANDJEAN, J. Organomet. Chem.
210 365 (1981).
- 123 - T. SHAEFFER, J. Phys. Chem. 79 1888 (1975).
- 124 - A. FOFFANI, S. PIGNATARO, B. CANTORRE, F. GRASSO. Phys. Chem.
Neue Folge 42 221 (1964).
- 125 - R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 23 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
- 126 - J.A. POPLER, D.P. SANTRY, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. 43 S130 (1965).
- 127 - J.A. POPLER, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. S136 (1965).
- 128 - S.Y.CHEN, R.M. HEDGES, Theor. Chim. Acta. 31 275 (1973).
- 129 - J. RIDLEY, M. ZERNER, Theor. Chim. Acta. 32 111 (1973).
- 130 - R.L. BINGHAM, M.J.S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc. 97 1285 (1975).
- 131 - P. COFFEY, K. JULG., J. Amer. Chem. Soc. 95 7800 (1973).
- 132 - J. DEL BENE, H.H. JAFFE, J. Chem. Phys. 48 1807 (1968).
- 133 - J. DEL BENE, H.H. JAFFE, J. Chem. Phys. 48 4050 (1968).
- 134 - K.B. WIBERG, J. Amer. Chem. Soc. 90 59 (1968).
- 135 - H. FISHER, H. KOLMAR, Theor. Chim. Acta. 13 213 (1969).
- 136 - J.F. YAN, F.A. MOMANY, R. HOFFMANN, H.A. SHERAGA, J. Phys. Chem.
74 420 (1970).
- 137 - R. HOFFMANN, G. ZEISS, G.W. VANDINE, J. Amer. Chem. Soc. 90 1485
(1968).
- 138 - M. WOLFSBERG, L. HELMOLTZ, J. Chem. Phys. 20 837 (1952).
- 139 - C.R. GUERILLOT, R. LISSILLOUR, A. LE BEUZE, Theoret. Chim. Acta.
52 1 (1979).