

THESE

En vue de l'obtention du DOCTORAT

Centre de Recherche : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux,
Nanomatériaux, Eau et Environnement

Discipline : Chimie - Physique

Spécialité : Chimie Théorique

Présentée et soutenue le 15/02/2019 par:

Hamza EL HADKI

Applications des méthodes DFT et ELF à la réactivité chimique :

Complexation (octaéthylporphyrine de vanadyle) & Régiosélectivité (Pyrazoline)

JURY

Présidente :

Souad EL HAJJAJI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Présidente
Oum Keltoum KABBAJ	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse
Abdallah ZRINEH	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Co- Directeur de thèse
Najia KOMIHA	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur/Examineur
Rachida GHAILANE	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kénitra	Rapporteur/Examineur
Maria Luisa SENENT DIEZ	PES et Directrice de Recherche IEM-CSIC de Madrid	Rapporteur/Examineur
Khadija MARAKCHI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Examineur

Année Universitaire : 2019-2020

Je dédie cette thèse

À mes parents pour leurs soutiens

À ma grand-mère

À la mémoire de mes grands parents

À mes frères

Au lecteur

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein de l'Équipe de Chimie Théorique et Modélisation moléculaire du Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (CERN2D-LS3MN2E) de la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat, sous la direction conjointe de Madame le Professeur **Oum Keltoum KABBAJ** et Monsieur le Professeur **Abdallah ZRINEH**.

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Madame **Oum Keltoum KABBAJ**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat et Présidente de l'Association Marocaine des Chimistes Théoriciens (AMCT) pour m'avoir accordé sa confiance et m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique. Je lui suis également reconnaissant non seulement pour son degré d'implication dans mes travaux, la qualité de son encadrement et la pertinence de ses remarques mais également pour sa rigueur scientifique, sa patience, sa disponibilité et son regard opérationnel critique qui ont guidé ce travail jusqu'au bout.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Abdallah ZRINEH**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté de codiriger ce travail. Son écoute, ses connaissances, ses encouragements et ses critiques m'ont guidé tout au long de ce travail doctoral.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à la présidente du jury, Madame le Professeur **Souad EL HAJJAJI**, Directrice du centre de recherche Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D) pour nos échanges au cours de cette thèse mais aussi pour l'hommage qu'elle me fait en présidant ce jury. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je suis reconnaissant à Madame **Najia KOMIHA**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'elle me fait en prenant la charge de rapporteur et en siégeant à ce jury. Tout au long de ce travail, elle a su me procurer un soutien constant, une disponibilité, une écoute et des conseils précieux à la hauteur de ses compétences et de ses qualités humaines. Qu'elle trouve ici l'expression de mes profonds remerciements.

Mes remerciements vont également à Madame **Rachida GHAILANE**, Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour l'honneur qu'elle me fait par sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'elle m'a indiquées.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Madame **Maria Luisa SENENT DIEZ**, PES et Directrice de Recherche de Insituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC) de Madrid en acceptant d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Madame **Khadija MARAKCHI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'intérêt qu'elle a manifesté en participant à ce jury et a toujours été là pour répondre à mes questions. Elle s'est rendue très disponible pendant les derniers mois de la thèse et j'ai beaucoup usé et abusé de sa disponibilité.

Je n'oublie pas bien évidemment Madame le Professeur **Hassna Abou ELMAKARIM** pour la confiance dont elle a fait preuve à mon égard, pour sa disponibilité, ses suggestions enrichissantes et surtout pour sa gentillesse.

Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur **Abdallah GUENBOUR**, Directeur du Centre d'Études Doctorales en Sciences et Technologies de Rabat (CEDESTR), ainsi que tout le personnel de ce centre.

Je tiens à remercier tous mes amis et plus particulièrement **Safia IZZAOUIHDA**, **Samira DALBOUHA**, **Mohammed SALAH**, **Khalid ABBICHE**, **Ahmed EL HADKI**, **Mohammed BOURASS** et **Zouhair LAKBAIBI** pour leur aide, leur soutien, leur gentillesse et tous les bons moments passés ensemble.

Enfin, le plus beau des remerciements s'adresse à mes parents et à mes frères pour leur confiance, leur affection et leur amour qui me guident tous les jours. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable durant tous les moments difficiles que j'ai vécus. Ce travail est le témoignage de toute ma reconnaissance et de toute mon estime à leurs égards. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

À l'avenir, j'espère pouvoir partager toutes les connaissances acquises, pendant ma formation, tant théorique que pratique.

Résumé

L'application des méthodes de la mécanique quantique à la chimie a deux objectifs principaux : fournir des valeurs numériques aux observables pouvant être confrontées à des mesures expérimentales et permettre la compréhension de nombreux concepts empiriques largement utilisés en chimie.

Dans ce cadre, nous avons mené dans un premiers temps une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à la fonctionnelle B3LYP et à la base 6-31G(d), pour comprendre et interpréter les interactions possibles entre l'octaéthylporphyrine et l'ion vanadyle à l'état gazeux et en présence de solvants aromatiques. De plus, une analyse de la densité électronique en termes d'orbitales naturelles a été réalisée afin de déterminer la nature des liaisons entre les atomes de vanadium et d'azotes dans le complexe métallique octaéthylporphyrine de vanadyle. La formation des quatre liaisons V-N et l'interprétation de la réactivité chimique de ce composé ont été étudiées. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales relevées dans la littérature.

Parallèlement, une étude de la réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire entre le N-benzoyle benzoxazine 1,4 carboxylate 2 éthyle et la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine a été effectué en utilisant deux approches différentes. La première concerne la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) qui permet d'évaluer les descripteurs de réactivité à savoir les indices locaux et globaux, les indices de Fukui ainsi que les descripteurs multiphiliques qui conduisent à l'identification des sites actifs d'un système moléculaire. La deuxième est basée sur l'analyse de la fonction de localisation électronique ELF (electron localization function) qui utilise des approches topologiques de la liaison chimique. Elle permet d'interpréter plus aisément le processus de formation des liaisons conduisant aux produits réactionels.

Tous les résultats théoriques obtenus sont en bonne cohérence avec l'expérience confirmant la fiabilité des méthodologies utilisées pour comprendre la réactivité chimique.

Mots clés : DFT, ELF, descripteurs de réactivités, bassins synaptiques, métalloporphyrine, réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire.

Abstract

The applications of quantum mechanics to chemistry have two main objectives: to provide numerical values for observables that can be compared with experimental measurements and to allow the understanding of many empirical concepts widely used in chemistry.

In this context, we first conducted a theoretical study based on the functional density theory (DFT) coupled to the functional B3LYP and the base 6-31G (d), to understand and interpret the possible interactions between octaethylporphyrin and the vanadyl ion in the gaseous state and in the presence of solvents. In addition, an analysis of the electron density in terms of natural orbitals was performed to determine the nature of the bonds between the vanadium and nitrogen atoms in the vanadyl octaethylporphyrin metal complex. The formation of the four V-N bonds and the interpretation of the chemical reactivity of this compound was studied. The results obtained are in agreement with the experimental data found in the literature.

In parallel, a study of the 1,3-dipolar reaction between ethyl N-benzoyl benzoxazine 1,4 carboxylate 2 and C-P-tolyl N-phenyl nitrilimine was carried out using two different approaches. The first concerns the FMO theory which makes it possible to evaluate the reactivity descriptors namely the local and global indices, the Fukui indices as well as the multiphilic descriptors which lead to the identification of the active sites of a molecular system. The second approach is based on the analysis of the electron localization function (ELF), which uses topological methods of the chemical bond. It makes it easier to interpret the bond formation process leading to the reaction products.

All the theoretical results obtained are in perfect coherence with the experience confirming the reliability of the methodologies used to understand the chemical reactivity.

Keywords: DFT, ELF, reactivity descriptors, synaptic bassin, metalloporphyrin, 1,3-dipolar cycloaddition reaction.

Liste des publications

1. R. TAZI, **H. EL HADKI**, M. SALAH, S. IZZAOUIHDA, N. KOMIHA, Theoretical Study for Chemical Reactivity of Diuron, International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering, **2017**, 7(5), 112-122.
2. R. TAZI, **H. EL HADKI**, M. SALAH, A. ZRINEH, M. EL AZZOUZI, N. KOMIHA, Theoretical Approach of the Adsorption of Herbicide Amitrole on the Soil using DFT Method. Oriental Journal of Chemistry, **2018**, 34(3), 1240-1248.
3. **H. EL HADKI**, F. HLIMI, M. SALAH, K. MARAKCHI, N. KOMIHA, O.K. KABBAJ, Theoretical Study of Reaction Between Nitrilimine and 1,4 Oxazine 2 Carboxylate by MP2 and DFT Methods, Oriental Journal of Chemistry, **2018**, 34(6), 2992–2997.
4. **H. EL HADKI**, M. SALAH, A. ZRINEH, K. MARAKCHI, H. ABOU EL MAKARIM, N. KOMIHA, O.K. KABBAJ, Spectral characteristics and DFT Study of vanadyl octaethylporphyrin complex, Mediterranean Journal of Chemistry, **2019**, 8(2), 132-139.
5. **H. EL HADKI**, Z. LAKBAIBI, M. SALAH, K. MARAKCHI, O.K. KABBAJ, M.L. SENENT, N. KOMIHA, The formation of interstellar organic molecules: H₂C₃O A DFT and ELF theoretical study, Mediterranean Journal of Chemistry, **2019**, 9(3), 175-189.
6. M. SALAH, A. ZEROUAL, S. JORIO, **H. EL HADKI**, O.K. KABBAJ, K. MARAKCHI, N. KOMIHA, Theoretical study of the 1,3-DC reaction between fluorinated alkynes and azides: Reactivity indices, Transition structures, IGM and ELF analysis, Journal of Molecular Graphics and Modelling, **2020**, 94, 107458

Liste des abréviations

B3LYP : Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
BCP : Bond Critical Point
BOC : N-benzoyl benzoxazine-1.4 carboxylate-2 ethyl
CT : Charge transfert
DFT : Density Functional Theory
ELF : Electron Localization Function
FMO : Frontier Molecular Orbital
GGA : Generalized Gradient Approximation
GTO : Gaussienne type Orbitale
H₂P : Porphine
HF : Hartree-Fock
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
IED : Inverse Electron Demand
IRC : Intrinsic Reaction Coordinate
KS : Kohn-Sham
LCAO : Linear combination of atomic orbitals
LDA : Local Density Approximation
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCSCF : Multi-Configurational Self Consistent Field
MP2 : Møller–Plesset second order perturbation
MPT : C-P-tolyl N-phenyl nitrilimine
NBO : Natural Bond Orbital
NED : Normal Electron Demand
NPA : Natural Population Analysis
OEP(H₂) : Octaethylporphyrin
OEP(VO) : Vanadyl octaethylporphyrin
PCM : Polarizable Continuum Model
QTAIM : Quantum Theory of Atoms in Molecules
TS : Transition State

Liste des figures

Figure 1: Moyenne sphérique autour de la position r	32
Figure 2: Répartition des différents bassins du méthanol	41
Figure 3: Domaines de localisation associés à la molécule CH ₃ OH	42
Figure 4: Structure de la porphine	45
Figure 5: Structure de la porphine proposée par Kuster et numérotation IUPAC	46
Figure 6: Structures de (OEP)H ₂ et (TPP)H ₂ .	46
Figure 7: Déformations possibles de la métalloporphyrine	48
Figure 8: Schéma de coordination du métal de taille adaptée à la cavité porphyrinique	48
Figure 9 : Schéma de coordination du métal plus gros que la cavité porphyrinique.	49
Figure 10: Structures de la porphine, la chlorine, la bactériochlorine et l'isobactériochlorine	50
Figure 11: Exemples de dérivés porphyriniques abondants dans la nature	50
Figure 12: Structure de la déoxyphylloérythroétionporphyrine de vanadyle (DPEP)VO	51
Figure 13: Spectre UV-Vis d'une porphyrine base libre dans la région de 490 à 680 nm (Bande Q)	53
Figure 14: Représentation des orbitales moléculaires a _{1u} , a _{2u} et e _g selon le modèle de Gouterman.	54
Figure 15: Transitions électroniques	55
Figure 16 : Structure de l'octaéthylporphyrine	55
Figure 17 : Numérotation atomique pour l'octaéthylporphyrine	57
Figure 18 : Structures des composés (OEP)H ₂ , (OEP)H ⁻ et (OEP) ²⁻	57
Figure 19: Potentiel électrostatique calculé en phase gazeuse pour (OEP)H ₂ , (OEP)H ⁻ et (OEP) ²⁻	61
Figure 20: Représentation schématique des orbitales frontalières pour (OEP)H ₂ et (OEP) ²⁻	63
Figure 21: Energie de l'orbitale d de l'ion vanadyle (VO ²⁺)	66
Figure 22: Charges électroniques de l'ion vanadyle	66
Figure 23: Orbitales moléculaires de (VO) ²⁺	67
Figure 24: Structure de l'octaéthylporphyrine de vanadyle et esquisse latérale présentant l'orientation des atomes de vanadium et d'oxygène.	67
Figure 25: Représentation des orbitales moléculaires intervenant lors de la complexation	74
Figure 26: Représentation des orbitales moléculaires de (OEP)VO – Isovalue : 0.02	75
Figure 27: Potentiel électrostatique moléculaire du complexe (OEP)VO	76
Figure 28: Spectres IR expérimental (a) et calculé (b) du (OEP)VO	77
Figure 29: Spectres UV-Visible de (OEP)VO – (a) calculé ; (b) expérimental	79
Figure 30: Principales transitions électroniques (Bandes B et Q)	81

Figure 31: Réaction de cycloaddition proposée par Hlimi et collaborateurs.	84
Figure 32: Mécanisme de la réaction de cycloaddition 1, 3 – dipolaire entre la N-benzoyle benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle et la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine	85
Figure 33: Structures des conformères optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d).	87
Figure 34: Interactions des OMF au niveau B3LYP/ 6-31G(d)	90
Figure 35: Mode de cyclisation possible	93
Figure 36: Régioisomères associés à la réaction étudiée	94
Figure 37: Profils énergétiques pour la réaction de cycloaddition 1,3 - dipolaire en (KJ/mol)	95
Figure 38: Distances des liaisons formées pour les TS en angströms	96
Figure 39: Profil IRC associé à la réaction de cycloaddition 1,3 - dipolaire	99
Figure 40: Bassins monosynaptiques et disynaptiques des composés MPT et BOC et structures de Lewis associées	103
Figure 41: Bassins attracteurs de valence ELF pour les points sélectionnés	107

Liste des tableaux

Tableau 1 : Points critiques dans la théorie QTAIM	37
Tableau 2 : Classification des types d'interactions selon les descripteurs QTAIM calculé au BCP	40
Tableau 3: Classement des bassins de valence ELF suivant l'ordre synaptique.	41
Tableau 4: Ordre synaptiques des bassins de CH ₃ OH	42
Tableau 5: Code couleur assigné suivant l'ordre synaptique des bassins.	42
Tableau 6 : Energie des différents états de l'atome de Vanadium (u.a)	56
Tableau 7 : Paramètres structuraux de (OEP)H ₂ , (OEP)H ⁻ et (OEP) ²⁻ (DFT/B3LYP/6-31G(d))	58
Tableau 8 : Energies de déprotonation	59
Tableau 9: Charges de Mulliken	60
Tableau 10: Energie totale des composés (u.a), des OMF en phases gazeuse et solvatée (eV) et de l'écart énergétiques entre les OMF (eV)	62
Tableau 11: Descripteurs globaux de la réactivité pour (OEP)H ₂ et (OEP) ²⁻ en eV	64
Tableau 12: Descripteurs locaux de réactivité pour (OEP)H ₂ et (OEP) ²⁻	65
Tableau 13: Energie des différents états de l'oxyde de vanadyle en u.a	66
Tableau 14: Principaux paramètres structuraux	68
Tableau 15: Paramètres structuraux de (OEP)VO en phase gazeuse et dans les différents solvants	69
Tableau 16: Energies des différents composés	70
Tableau 17: Charges atomiques nettes de Mulliken de (OEP)VO	70
Tableau 18: Composition des orbitales en interaction sélectionnées (spin α et β) des atomes V et N avec leurs populations pour (OEP)VO	72
Tableau 19: Principales interactions NBO.	73
Tableau 20: Caractéristiques des bandes d'absorption pour (OEP)VO (nm)	80
Tableau 21: Caractéristiques des bandes d'absorption pour différents solvants (nm)	81
Tableau 22: Paramètres géométriques optimisés (en Angströms et en Degrés) pour le réactif R1	88
Tableau 23: Paramètres géométriques optimisés (en Angströms et en Degrés) pour le réactif R2	88
Tableau 24: Paramètres globaux de réactivité et transfert de charge Δn_{max} en (eV).	91
Tableau 25: Indices de Fukui, de nucléophilie locale (N _k) et d'électrophilie locale (ω_k) pour le dipôle et le dipolarophile via une analyse NPA en eV	92
Tableau 26: Descripteur dual et descripteur multiphilique du dipolarophile et du dipôle	93
Tableau 27: Paramètres énergétiques en (kJ/mol)	95
Tableau 28: Degré d'asynchronicité pour les deux profils réactionnels	97

Tableau 29: Fréquences imaginaires, valeurs propres des vecteurs de transition	97
Tableau 30: Ordre de liaisons des états de transition	98
Tableau 31: Densité électronique des atomes au niveau des TS du dipôle en e	100
Tableau 32: Densité électronique des atomes au niveau des TS du dipolarophile en e	101
Tableau 33: Transfert de densité électronique globale en e	102
Tableau 34: Principaux bassins de valence des composés MPT et BOC	103
Tableau 35: Populations électroniques des bassins de valence, transferts globaux de densité électronique en e	108

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	XV
PARTIE A : MÉTHODES DE CHIMIE QUANTIQUE	3
CHAPITRE I : Méthodes ab-initio	5
1. L'équation de Schrödinger	5
1.1. Formulation générale	5
1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	7
1.3. Approximation orbitalaire	9
1.4. Méthode de Hartree-Fock	10
1.4.1. Approche de Hartree	10
1.4.2. Approximation de Hartree-Fock	11
1.5. Fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO	14
1.6. Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock	15
1.6.1. La méthode perturbative Møller-Plesset	16
1.7. Méthodes de solvation :	17
CHAPITRE II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	18
1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
1.1. Densité électronique	18
1.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
1.3. Approche de Kohn et Sham	21
1.4. Fonctionnelles hybrides	23
2. DFT conceptuelle	24
2.1. Indices globaux	25
2.2. Indices locaux	28
2.3. Descripteur Dual	29
2.4. Descripteur multiphilique	29
CHAPITRE III : Analyse de la population électronique et des fonctions de localisation	30
1. Analyse de la population électronique (NPA)	30
2. Fonctions de localisation	31
2.1. Analyse topologique des fonctions de localisation	31
2.2. Analyse topologique	32
2.2.1. Etablissement de la fonction ELF	32

2.2.2.	Analyse topologique des fonctions locales	34
2.2.3.	Analyse topologique de la densité électronique	35
2.2.4.	Propriétés atomiques	37
2.2.5.	Propriétés de liaisons	39
2.2.6.	Attracteurs de la fonction ELF	40
2.2.7.	Bassin disynaptique et liaison chimique	43
2.2.8.	Calcul des populations de bassins	43
PARTIE B : COMPLEXATION DES OCTAÉTHYLPORPHYRINES		44
CHAPITRE I : Généralités sur les porphyrines		45
1.	Structure et nomenclature des porphyrines	45
2.	Les métalloporphyrines	47
2.1.	Structures des métalloporphyrines	48
2.2.	Métalloporphyrines naturelles	49
2.3.	Métalloporphyrines dans les pétroles, les schistes et les phosphates	50
2.4.	Applications des métalloporphyrines	51
3.	Propriétés spectrales	51
3.1.	Bande de Soret	52
3.2.	Bandes Q	52
3.3.	Transitions électroniques	54
CHAPITRE II : Étude DFT de l'octaethylporphyrine de vanadyle		56
I.	Méthodologie	56
II.	Résultats et discussions	57
1.	(OEP)H ₂ / (OEP) ²⁻	57
1.1.	Paramètres structuraux	57
1.2.	Énergies libres de formation de Gibbs : déprotonation de (OEP)H ₂	59
1.3.	Charge de Mulliken	59
1.4.	Cartes d'isodensité	60
1.5.	Orbitales moléculaires frontières	62
1.6.	Descripteurs globaux et locaux de réactivité	64
2.	Oxyde de Vanadyle (VO) ²⁺	65
2.1.	Paramètres structuraux et électroniques	66
2.2.	Etude énergétique	66
2.3.	Orbitales moléculaires frontières	66
3.	Octaéthylporphyrine de vanadyle [OEP(VO)]	67

3.1.	Paramètres structuraux	67
3.2.	Etude énergétique	70
3.3.	Charges de Mulliken	70
3.4.	Analyse des orbitales naturelles (NBO)	71
3.4.1.	Configurations électroniques de OEP(VO) et VO ²⁺	71
3.4.2.	Distributions électroniques de OEP(VO) et VO ²⁺	71
3.5.	Analyse orbitalaire	74
3.6.	Carte d'isodensité	76
3.7.	Spectre IR	76
3.8.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible	78
PARTIE C : ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RÉGIOSÉLECTIVITÉ DE LA RÉACTION DE		
CYCLOADDITION 1,3 -DIPOLAIRE ENTRE LA C-P-TOLYL N-PHENYLNITRILIMINE ET LE		
N-BENZOYLE BENZOXAZINE 1,4 CARBOXYLATE-2 ÉTHYLE		
		83
1.	Introduction	84
2.	Méthodologie	85
3.	Résultats et discussion	86
3.1.	Propriétés structurales de la N-benzoyle benzoxazine 1, 4 carboxylate-2 éthyle et de la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine	86
3.2.	Théorie OMF et indices globaux de la réactivité	89
3.2.1.	Prédiction du caractère NED/IED.	89
3.2.2.	Indices globaux	90
3.3.	Étude de la régiosélectivité de la réaction de cycloaddition	91
3.3.1.	Indices locaux : prévision de la régiosélectivité	91
3.3.2.	Prévision de la régiochimie : descripteurs dual et multiphilique	92
3.4.	Étude cinétique et thermodynamique	93
3.4.1.	Détermination des états de transition	93
3.5.	Géométries optimisées des états de transition	96
3.6.	Analyse des vecteurs de transition et des fréquences harmoniques	97
3.7.	Ordre de liaisons	98
3.8.	Détermination du chemin réactionnel	98
3.9.	Transfert de charge	99
3.10.	Analyse topologique de la densité électronique	102
3.10.1.	Analyse ELF des structures électroniques	102
3.10.2.	Analyse topologique ELF de la réaction entre MPT et BOC	104

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	111
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Prédire, expliquer et rationaliser la chimie ont toujours été les buts de la chimie théorique. L'avènement de la mécanique quantique au début du siècle dernier se révélera pour cela un outil précieux. Avec le développement des méthodes mathématiques et de la technologie, les études quantiques se généraliseront dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie, de la biologie. Cette thèse s'inscrit dans le cadre des applications des méthodes quantiques à l'étude de la réactivité chimique par la détermination des mécanismes réactionnels en chimie organique et dans la complexation en chimie inorganique.

En effet, le premier volet développé dans cette thèse, sera consacré à l'étude des métalloporphyrines sédimentaires, composés géologiquement stables, formées de complexes présents dans les plantes, les bactéries, les algues, la chlorophylle, la bactériochlorophylle, les groupes hèmes et les pigments apparentés. Ils sont très abondants dans les roches sédimentaires, les schistes bitumineux, les pétroles et sont les premiers composés identifiés par Treibs en 1934 à relier le pétrole brut à son origine biogénique. Ces composés constitués de quatre anneaux pyrroliques reliés par des ponts méthine sont coordonnés aux métaux et peuvent également présenter des groupes latéraux tels que les chaînes alkyles, les cycles aromatiques contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre ou l'azote par exemple. Ces métalloporphyrines sont le plus souvent sous forme de complexes du vanadium (comme VO^{2+}), obtenus par substitution de l'ion magnésium, à l'origine, présent dans les chlorophylles et les bactériochlorophylles. Ceci peut paraître surprenant, vue l'abondance naturelle relativement faible de cet élément dans la croûte terrestre (0.14 mg.kg^{-1}). Une explication pourrait être dans la stabilité des porphyrines de vanadyl qui persistent sur plusieurs périodes de temps géologiques et sont considérées comme des indicateurs de maturité. Ces composés s'avèrent être nuisant puisqu'ils sont très stables et peuvent ainsi résister aux différentes étapes de traitement des différentes matières conduisant à une corrosion intense, un encrassement des catalyseurs, une formation des mousses et à des émissions de particules dans l'environnement.

Le deuxième volet choisi est consacré à l'étude de la cycloaddition 1,3-dipolaire d'une nitrilimine sur un alcène. Ce type de réaction conduit à un dérivé pyrazolique présentant un intérêt important dans l'industrie phytosanitaire et pharmaceutique comme analgésique, anti-inflammatoire, antipyrétique, antiarythmique, anticonvulsif, antidiabétique, antimicrobienne et anticancéreuse

Ainsi le présent mémoire est divisé en trois parties.

La première partie est consacrée à une revue bibliographique générale décrivant les méthodes de la chimie quantique ainsi que les descripteurs locaux, globaux et multiphiliques précieux à l'étude de la réactivité chimique. De même, les différents outils issus des méthodes d'analyse topologique de la densité électronique et des fonctions de localisation ELF permettant d'indiquer le mécanisme de formation des liaisons pendant les réactions chimiques.

La deuxième partie est consacrée à l'étude d'un complexe métalloporphyrinique (OEP(VO)) du fait de son utilisation en agriculture, biologie, médecine et énergie photovoltaïque par exemple. Elle comporte un premier chapitre sur les généralités des porphyrines et des métalloporphyrines suivi d'un second sur la méthodologie utilisée et d'un troisième indiquant les résultats théoriques obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP combinée à la base d'orbitales atomiques standard 6-31G(d) pour la détermination des géométries optimales, des structures électroniques, des spectres IR et UV-Visible, des orbitales moléculaire frontières, des indices de réactivité, de la solvation pour l'oxyde de vanadyl, l'octaéthylporphyrine et le complexe associé.

La dernière partie concerne l'étude de la régiosélectivité de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le N-benzoyl benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle et la C-P-tolyl N phényl nitrilimine. Les profils réactionnels ont été déterminés au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d) en considérant deux voies de cycloaddition possibles ortho et méta. Une analyse des différentes interactions possibles entre les sites les plus réactifs et une analyse topologique de la densité électronique de plusieurs points sur le profil réactionnel ont été réalisées. Le calcul des énergies d'activation, l'examen des profils IRC, l'analyse des vecteurs de transition et l'analyse topologique ELF permettent de déterminer les mécanismes réactionnels les plus probables sur la surface d'énergie potentielle examinée via des structures de transition. Les résultats théoriques obtenus ont été comparés aux résultats expérimentaux pour établir la fiabilité des approches utilisées.

PARTIE A

MÉTHODES DE CHIMIE QUANTIQUE

Introduction

L'utilisation de la chimie quantique repose sur l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation fondamentale de Schrödinger qui ne peut pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires mais qui n'est possible que pour les systèmes monoélectroniques tel que l'atome d'hydrogène. Cependant, au début du 20^{ème} siècle, les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules comme les électrons¹, les noyaux et les molécules. Un certain nombre d'approximations ont été introduites dans cette théorie quantique afin de pouvoir solutionner cette équation et obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger²⁻⁴.

Plusieurs méthodes de résolution sont très développées dans la littérature : les méthodes semi empiriques, les méthodes ab-initio et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés moléculaires pouvant être ainsi calculées sont les géométries moléculaires et leurs stabilités relatives, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres de vibrations ainsi que les fonctions descriptives de la réactivité.

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement dans un premier temps les généralités du traitement quantique non relativiste d'un système formé de plusieurs particules puis dans un deuxième temps les points essentiels de deux grandes familles de calculs quantiques : les méthodes ab-initio et la DFT qui permettent de calculer les grandeurs électroniques, thermodynamiques et structurales des molécules...

CHAPITRE I :

Méthodes ab-initio

1. L'équation de Schrödinger

1.1. Formulation générale

En mécanique quantique, l'état d'un système moléculaire constitué d'un ensemble de particules formé de M noyaux et N électrons est décrit complètement par une fonction d'onde Φ solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps⁵ :

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

La fonction d'onde s'écrit comme le produit de deux fonctions : une qui dépend de (\vec{R}, \vec{r}) représentant respectivement les coordonnées nucléaire et électronique et l'autre uniquement du temps :

$$\phi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Theta(t) \quad (\text{A.2})$$

On est donc amené à résoudre l'équation stationnaire suivante :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A.3})$$

où E représente l'énergie totale du système, H l'opérateur Hamiltonien et Ψ la fonction d'onde. Les valeurs observables de l'énergie sont les valeurs propres de H et les fonctions d'onde associées sont les fonctions propres.

L'évolution de la fonction d'onde du système en fonction du temps n'introduit que le terme :

$$\Theta(t) = e^{-(iEt/\hbar)} \quad (\text{A.4})$$

qui n'est en général pas considéré et ne joue aucun rôle dans le calcul des grandeurs physiques. Pour passer d'une approche classique à une approche quantique, on est amené à définir un hamiltonien non relativiste opérateur mathématique prenant en compte la somme de toutes les interactions existant au sein d'une molécule :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi_i(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{A.5})$$

En unités atomiques ($m_e = 1$; $\hbar = 1$; $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$), l'Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.6})$$

où A,B,... désignent les noyaux, i,j,... les électrons, r_{iA} est la distance entre l'électron i et le noyau A, r_{AB} la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B de charges nucléaires respectives Z_A et Z_B et ∇_k^2 le Laplacien du k^{ième} électron défini par l'expression suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (\text{A.7})$$

Les différents termes de l'équation (A.6) sont respectivement l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux et l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons. Les trois derniers sont des termes d'interaction coulombienne pour chaque paire de particules chargées. Ainsi, l'équation (A.6) peut s'écrire comme suit :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{A.8})$$

où T_n est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, T_e l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, V_{nn} la répulsion nucléaire, V_{ne} l'attraction électron-noyau et V_{ee} la répulsion électronique.

Dans le système MKSA, cet opérateur peut alors s'écrire :

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.9})$$

où \hbar est la constante de Planck, e la charge de l'électron, m_e la masse de l'électron.

La solution exacte de l'équation de Schrödinger, établie sur l'hamiltonien défini ci-dessus, n'est pas ou est difficilement appropriée aux systèmes polyélectroniques. En effet, il n'existe de solutions exactes pour cette équation que pour l'atome d'hydrogène parce que dans les systèmes polyélectroniques interviennent des termes de répulsion coulombienne ($1/r_{ij}$) couplant les mouvements électroniques. Il est donc nécessaire d'obtenir une solution approchée en introduisant des procédures simplificatrices : approximation de Born-Oppenheimer et approximation orbitale.

1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont simplifié la résolution de l'équation (A.3) en séparant, dans la fonction d'onde Ψ , la partie électronique de la partie nucléaire. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons ont une masse beaucoup plus faible que celle des noyaux (environ 1800 fois) ; on peut donc considérer que les mouvements des noyaux sont très lents par rapport à ceux des électrons. Du point de vue quantique, on peut ainsi envisager une interdépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique et un déplacement des électrons dans le potentiel créé par des noyaux fixes⁶.

Cette approximation n'est admise que lorsqu'on néglige les couplages des mouvements électroniques et nucléaires c'est-à-dire quand la fonction d'onde électronique ne subit pas de modifications brusques lorsque les noyaux bougent.

La résolution de cette équation de Schrödinger se fait en deux étapes : on commence par résoudre l'équation électronique en considérant les noyaux fixes puis l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons. Ainsi, l'opérateur hamiltonien H peut être séparée en un terme électronique et un terme nucléaire.

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.10})$$

où $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux

$$H = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.11})$$

$$H = H_n + H_e \quad (\text{A.12})$$

Dans ce cadre, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme constante voire nulle et la répulsion entre les noyaux est également supposée constante.

En conséquence, en négligeant ces termes, on obtient un Hamiltonien purement électronique H_e qui prend la forme suivante :

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.13})$$

$$H_e = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{A.14})$$

Les différents termes représentent l'énergie cinétique des électrons, l'attraction coulombienne électronique et nucléaire et la répulsion électronique.

Cet Hamiltonien est ainsi utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{A.15})$$

où E_e représente l'énergie électronique,

Ψ_e représente la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires et explicitement des coordonnées électroniques et est fonction propre de l'opérateur électronique H_e pour la valeur propre E_e .

Ainsi, pour connaître les propriétés d'une conformation nucléaire donnée \mathbf{R} , seule la contribution électronique à l'énergie totale E est importante. Dans un champ de noyaux fixes, pour obtenir l'énergie totale on ajoute à l'énergie électronique un terme de répulsion nucléaire constant :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_n \quad (\text{A.16})$$

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire correspondant à un jeu de positions \mathbf{R} de noyaux immobiles où \mathbf{r} et \mathbf{R} sont respectivement les positions des électrons et des noyaux :

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \Psi_n(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \Psi_e(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \quad (\text{A.17})$$

La fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}})$ dépend explicitement des coordonnées $\vec{\mathbf{R}}$ et $\vec{\mathbf{r}}$.

En résolvant cette équation pour plusieurs positions successives des noyaux, on parvient à l'énergie de Born-Oppenheimer du système en fonction des positions \mathbf{R} des noyaux fixes :

$$E(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.18})$$

Dans la suite de ce travail, les symboles H , Ψ et E désignerons respectivement l'hamiltonien électronique, la fonction d'onde électronique et l'énergie totale calculée pour des noyaux fixes.

1.3. Approximation orbitalaire

Pour un système à $2n$ électrons, la fonction d'onde électronique Ψ_e dépend des coordonnées de tous les électrons et est une fonction à $(2n) \times 3$ variables notée habituellement $\Psi(1,2,\dots,2n)$. L'approximation orbitalaire a été introduite en 1928 par Hartree^{7,8}. Elle découple les $2n$ électrons en traitant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques tel que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (\text{A.19})$$

où l'indice i désigne l'orbitale i .

Physiquement, cette condition correspond à un modèle de particules indépendantes où chaque électron se meut dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cependant, le spin étant absent dans l'hamiltonien électronique, cette fonction d'onde ne possède pas de terme développant le spin. Donc la coordonnée de spin s doit être additionnée pour une description complète de la distribution des électrons. De nature purement quantique, le spin n'a pas d'équivalent en mécanique classique et représente une propriété intrinsèque de l'électron. La fonction d'onde de spin est alignée suivant l'axe \vec{OZ} et sera indiquée soit par $\alpha(s)$ soit par $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est constituée de deux parties : une partie spatiale (orbitale) et une partie de spin. La fonction ϕ appelée spin-orbitale a pour expression :

$$\phi(\mathbf{r},s) = \chi(\mathbf{r})\eta(s) \quad (\text{A.20})$$

dans laquelle \mathbf{r} et s représentent respectivement les coordonnées d'espace et les coordonnées de spin. Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique Ψ s'écrit sous la forme d'un produit de spin-orbitales normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \dots \cdot \phi_{2n}(2n) \quad (\text{A.21})$$

1.4. Méthode de Hartree-Fock

1.4.1. Approche de Hartree

Le traitement théorique de l'atome, cortège électronique complexe à étudier puisqu'il peut atteindre une centaine d'électrons, est très difficile voire impossible à l'exception de l'atome d'hydrogène (système monoélectronique). Pour remédier à cette difficulté au niveau des systèmes multiélectroniques, des méthodes ont été développées sur la base de ce modèle. Hartree a exprimé la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions monoélectroniques, en considérant l'approximation de Born Oppenheimer qui sépare le mouvement électronique du mouvement nucléaire, qui s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{A.22})$$

Dans cette approche, les équations de Schrödinger monoélectronique ont pour expression :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V_{\text{eff}}(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{A.23})$$

où r et R sont les vecteurs respectifs associés aux positions spatiales de l'électron et du noyau.

Dans cette équation, le premier terme représente l'énergie cinétique et le second le potentiel effectif que subit l'électron. Ce potentiel est basé sur le principe variationnel où l'énergie totale est minimale quand le système donné est à l'état fondamental. De plus, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{A.24})$$

et de l'action de tous les autres électrons. Cet effet est plus difficile à prendre en compte, dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons créent une distribution de charge $\rho(r')$ négative. De plus, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen noté $V_H(r)$ résultant des électrons voisins à pour expression :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (\text{A.25})$$

Ainsi, le potentiel effectif sera défini comme étant la somme des deux contributions V_H et V_N par l'équation suivante :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{N}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.26})$$

Les fonctions propres solutions de l'équation A.23 conduisent au calcul d'une nouvelle densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.27})$$

Une relation entre la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel de Hartree $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ a été déterminé par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{A.28})$$

avec ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

Cette approche permet d'obtenir une solution auto cohérente pour un système électronique.

1.4.2 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est à la base de certaines méthodes ab initio qui sont basées sur la fonction d'onde. Afin de contourner la difficulté due à la complexité des systèmes polyélectroniques et particulièrement aux termes de répulsion coulombienne, une première approximation ramène le problème à une seule particule qui se déplace dans un potentiel moyen où la répulsion biélectronique est incluse.

Pour tenir compte du principe d'antisymétrie de la fonction d'onde Ψ , on l'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater⁹ composé de fonctions monoélectroniques ou spin-orbitales correspondant aux systèmes à couches fermées. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction ϕ_i dépendant des coordonnées spatiales de l'électron et d'une fonction de spin S .

La fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant polyélectronique associé au système à N électrons constitué de $N/2$ orbitales :

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(1) & \phi_{N/2}\beta(1) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1\alpha(n) & \phi_1\alpha(n) & \cdots & \phi_{N/2}\alpha(n) & \phi_{N/2}\beta(n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.29})$$

Ce formalisme, appelé modèle Hartree-Fock^{7,10}, peut servir soit dans les méthodes semi-empiriques en faisant des approximations supplémentaires soit en approchant la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique en ajoutant des déterminants supplémentaires.

La théorie de Hartree-Fock tient compte du principe variationnel¹¹ où la valeur de l'énergie associée à une fonction d'onde Ψ , normalisée et antisymétrique, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 .

De ce fait, la valeur propre E_0 associée à la fonction propre exacte est représentée par

$$\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (\text{A.30})$$

Dans le cas d'un système non dégénéré, l'égalité n'est obtenue que lorsque $\Psi \equiv \Psi_0$.

A partir de l'expression de la fonction d'onde définie précédemment (A.29), on obtient les équations monoélectroniques suivantes :

$$\begin{cases} f(1)\phi_1(1) = \varepsilon_i \phi_1(1) \\ f(1) = h(1) + v_{\text{eff}} = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

où l'indice 1 reproduit la position d'un électron et souligne le caractère monoélectronique des différents opérateurs.

Le terme v_{eff} est le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons et est formé d'une somme d'opérateurs coulombien J_a et d'échange K_a déterminés comme suit :

$$\begin{cases} J_a(1) = \int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \\ K_a(1)\phi_1(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \phi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2) \right] \phi_a(1) \end{cases} \quad (\text{A.32})$$

L'opérateur de Coulomb $J_a(i)$ représente le potentiel relié à la distribution moyenne des charges électroniques. L'opérateur d'échange $K_a(i)$ apparait puisque les particules élémentaires comme les électrons sont indiscernables. On peut donc écrire l'énergie électronique en fonction des termes h , J et K :

$$E^{\text{RHF}} = \langle \psi_{\text{HF}} | \mathbf{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.33})$$

Ces équations de Hartree-Fock étant complexes pour permettre d'obtenir directement une solution numérique, il est nécessaire d'effectuer une nouvelle approximation (LCAO) qui consiste à exprimer les OM (ϕ_i) comme des combinaisons linéaires d'OA (χ_μ). Ces fonctions de base centrées sur les atomes de la molécule et ainsi les orbitales peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_\mu \quad \text{où} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (\text{A.34})$$

Le calcul des OM est basé sur la détermination des coefficients $C_{\mu i}$ et le déterminant de Slater est construit à partir des $N/2$ orbitales de plus basses énergies pour un système contenant N électrons. A partir de l'équation précédente, les équations monoélectroniques (A.26) prennent la forme :

$$\sum_v C_{vi} \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) \quad (\text{A.35})$$

conduisant ainsi aux équations de Roothaan et Hall^{12,13} qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{v=1}^K (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) C_{vi} = 0 \quad \text{où} \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (\text{A.36})$$

avec $F_{\mu v}$ et $S_{\mu v}$:

$$\begin{cases} F_{\mu v} = \int \chi_\mu^*(1) f(1) \chi_v(1) d\mathbf{r}_1 \\ S_{\mu v} = \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) d\mathbf{r}_1 \end{cases} \quad (\text{A.37})$$

La forme matricielle de l'équation (A.32) est :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (\text{A.38})$$

où

- ε représente une matrice diagonale des énergies orbitales, avec ε_i l'énergie d'un électron de l'OM ϕ_i ,
- F est la matrice de Fock qui représente l'effet moyen du champ généré par tous les électrons,
- S définit la matrice de recouvrement entre chaque orbitale,
- C indique la matrice composée des coefficients des OM sur les fonctions de base.

1.5. Fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO

Le choix de la base des fonctions qui représentent les orbitales atomiques est un choix déterminant puisqu'il peut influencer sur l'exactitude des résultats et sur le temps de calcul CPU.

Plusieurs types de bases d'orbitales atomiques sont répertoriées dans la littérature¹⁴ :

- les bases minimales : on choisit pour orbitales atomiques celles qui sont occupées à l'état fondamental en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence.
- les bases étendues : elles sont composées de la base minimale à laquelle on ajoute un certain nombre d'orbitales au-delà de la couche de valence pour les différents atomes comme les orbitales de polarisation (exemple pour l'atome d'hydrogène, on considère les 1s, 1s', 2px, 2py et 2pz).
- les bases de valence n'incluent que les orbitales de la couche de valence pour chaque atome. Dans ce type de base, les électrons de cœurs ne sont pas décrits précisément, mais leur effet est reproduit par un potentiel.

Il paraît donc évident de prendre comme orbitales atomiques les fonctions de Hartree-Fock acquises par la résolution de l'équation du champ auto-cohérent. Le calcul des intégrales moléculaires étant augmenté puisque la résolution de ces équations ne possède pas de forme analytique, il est préférable d'utiliser les fonctions de Slater qui ont la forme suivante¹⁵ :

$$\chi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (\text{A.39})$$

où

- ✓ n, l, m représentent respectivement les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique,
- ✓ r, θ , φ sont les coordonnées sphériques de l'électron,
- ✓ α est une constante permettant de reproduire le comportement des orbitales atomiques hydrogénoïdes,
- ✓ $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ sont les harmoniques sphériques des parties angulaires des solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes.

Cependant, le calcul des intégrales biélectroniques est difficile dans ce type pour un calcul moléculaire puisque le produit de deux orbitales de Slater qui sont situées sur des centres différents ne peut pas être exprimé par une seule fonction. Pour cette raison, on favorise l'utilisation de fonctions gaussiennes¹⁶.

$$g_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.40})$$

où

- ✓ N est un facteur de normalisation de la partie radiale de la fonction atomique,
- ✓ Y est une harmonique sphérique normée et
- ✓ α est une constante liée à la charge effective du noyau.

En général, les fonctions de Slater ont un bon comportement à très courte ou à longue distance et permettent d'apporter des solutions précises pour les petits systèmes. Pour les systèmes plus importants, l'exponentielle en $-r^2$ pose des difficultés pour la détermination des intégrales biélectroniques. Pour y remédier, les fonctions gaussiennes ont été introduites puisqu'elles rendent les intégrales biélectroniques plus simples à calculer analytiquement.

Il existe plusieurs bases de gaussiennes :

- les bases développées par Pople et collaborateurs^{17,18}
 - STO-3G : base minimale, le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
 - 3-21G, 4-31G et 6-31G : bases split valence, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi pour la base 6-31G par exemple on a six primitives gaussiennes utilisées pour décrire les orbitales de cœur des atomes autre que l'hydrogène. Les chiffres 31 avant la lettre G correspondent au nombre de fonction de bases (deux chiffres indiquant deux fonctions) seront utilisées pour décrire les orbitales de valence. Dans notre cas, il s'agit d'une double zêta.
 - 6-31G* ou 6-31G(d) : base polarisée obtenue en rajoutant des fonctions de polarisation pour une plus grande flexibilité (ajout d'un jeu de fonctions d à tous les atomes dans la molécule sauf pour l'atome d'hydrogène H),
 - 6-31G** ou 6-31G(p,d) : base polarisée où un jeu de fonctions p et de fonctions d ont été introduites

1.6. Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock

Les Méthodes Post-Hartree-Fock tiennent compte des effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Ces effets n'étant pas traités dans l'approche Hartree-

Fock, il est important de les intégrer dans le calcul de la structure électronique. Elles se répartissent en deux familles (méthodes perturbatives et méthodes multi-configurationnelles) qui font appel à une fonction d'onde corrélée exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Dans la première famille, la théorie perturbative de Møller-Plesset au second ordre (MP2) est la plus économique. Dans la seconde famille, on peut rappeler la méthode d'interaction de configurations et la méthode MCSCF.

1.6.1 La méthode perturbative Møller-Plesset

Dans cette méthode¹⁹, l'hamiltonien total du système H se décompose en un hamiltonien d'ordre zéro H_0 et un terme perturbatif $\lambda.V$ considéré faible devant H_0 :

$$H = H_0 + \lambda.V \quad (\text{A.41})$$

où

* λ est un paramètre indiquant l'ordre de la perturbation.

* H_0 admet des fonctions propres connues ψ_i^0 et des valeurs propres E_i^0 voisines de celles de

H :

$$H_0 |\psi_i^0\rangle = E_i^0 |\psi_i^0\rangle \quad \text{où } i = 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{A.42})$$

Sachant que V correspond à une faible perturbation et en exprimant les fonctions propres et les valeurs propres comme des développements en série où λ est un paramètre formel :

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

on peut donc résoudre l'équation générale suivante :

$$H |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (\text{A.44})$$

$$(H_0 + \lambda V) |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (\text{A.45})$$

A l'ordre 1, l'énergie totale a pour expression :

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{A.46})$$

où $V = H - H_0$

À l'ordre deux, l'énergie totale corrigée prend la forme :

$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{ij,rs}^{N/2} \frac{2(ir|js)(ri|sj) - (ir|js)(rj|si)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (\text{A.47})$$

Les indices (i, j) et (r, s) intéressent aux orbitales occupées et aux orbitales virtuelles dans la fonction d'onde ψ_{HF} . L'énergie totale ainsi évaluée E_0 est inférieure à l'énergie Hartree-Fock en considérant la correction au second ordre.

1.7. Méthodes de solvation :

Les effets dus à la solvation peuvent être très importants puisque la majorité des réactions chimiques et biologiques ont lieu en solution.

Les calculs effectués avec un solvant, diélectrique composé d'un ensemble de molécules plus ou moins polaires dont le milieu est défini par sa constante diélectrique ϵ , consistent à considérer les effets du solvant comme une perturbation sur la molécule.

La méthode utilisée dans notre travail est le modèle de continuum polarisable (PCM), implantée dans le progiciel Gaussian09 et développée par Tomasi et collaborateurs²⁰⁻²². Ce modèle est généralement utilisé en chimie computationnelle pour modéliser les effets de la solvation en plaçant le soluté dans une cavité entourée de molécules de solvant considérées comme un continuum diélectrique qui est constitué par l'association de sphères atomiques entre-mêlées les unes dans les autres. La surface de la cavité est fractionnée en plusieurs petits éléments et représentée par un assemblage de polygones appelés tuile. L'énergie de solvation correspondant à l'interaction entre le soluté et le solvant est calculée en mettant des charges ponctuelles polarisables au centre de chacune des tuiles ou petits morceaux divisant la surface. Ce modèle permet donc la description de la cavité et de l'interaction électrique entre le soluté et le milieu environnant.

CHAPITRE II :

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Intrduction

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, plusieurs méthodes de calcul ont été développées. L'une des premières est la méthode de Hartree-Fock qui fonctionne itérativement en recherchant la fonction d'onde permettant l'obtention de l'énergie minimum du système. Le calcul est stoppé lorsqu'un critère de convergence sur l'énergie est obtenu.

Au cours des dernières années, d'autres méthodes alternatives de choix aux méthodes ab-initio offrent une approche différente pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Elles prennent en compte la corrélation électronique et peuvent être utilisées pour des systèmes importants comme les complexes des métaux de transition. Cette modification dans le traitement de l'équation de Schrödinger est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi²³⁻²⁵. Cette théorie de Thomas-Fermi a été utilisée pour décrire les atomes mais le traitement des systèmes moléculaires est resté impossible.

Ce sont des méthodes monodéterminantales dont l'objectif principal est de changer, en tant que variable principale dans les calculs, la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique et ainsi les propriétés électroniques peuvent être exprimées en termes de fonctionnelles de la densité électronique en employant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Ce sont des méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1. Densité électronique

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est établie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les électrons ainsi que sur toutes les variables d'espace. $\rho(\mathbf{r})$ caractérise la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume avec un spin arbitraire alors que les autres électrons ($N-1$) ont des spins et des positions quelconques dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ .

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{B.1})$$

$\rho(\mathbf{r})$ a les propriétés suivantes :

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{B.3})$$

$$\sqrt{\rho(\mathbf{r})} \geq 0 \quad (\text{B.4})$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1} \nabla_i^2 + \sum_{i=1} V_{ne}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{B.5})$$

La théorie fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes fondamentaux établie par Hohenberg et Kohn.

1.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn²⁶ ont repris la théorie de Thomas et Fermi en 1964 et ont généralisé cette approche à tout système électronique. Ils ont proposé les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est basée sur deux théorèmes fondamentaux.

L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1} \nabla_i^2 + \sum_{i=1} V_{ne}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{B.6})$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int_{\mathbb{R}^3} V_{ne}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{B.7})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{B.8})$$

dans lequel le premier et le second termes correspondent respectivement à l'énergie cinétique de l'électron et au potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux $V_{ne}(\mathbf{r})$. Le troisième indique le potentiel subit par l'électron (potentiel de Hartree).

- **Premier théorème de Hohenberg-Kohn**

Ce théorème apporte une preuve de l'existence d'une dépendance entre le potentiel $V_{ne}(\mathbf{r})$ qui est à une constante près une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette dernière définit les valeurs moyennes de toutes les propriétés d'un système et particulièrement son énergie totale. La fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (N étant le nombre total de particules du système) alors que la densité est seulement fonction de trois variables ; c'est donc d'une grandeur

plus simple à traiter.

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{B.9})$$

L'énergie du système $E_0[\rho]$ est donc exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique c'est-à-dire comme une fonction de fonction.

Cependant, certaines densités ne peuvent pas se traduire en termes de potentiel et ne sont donc pas potentiellement représentables alors que $V_{\text{ne}}(\mathbf{r})$ traduit la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental. L'énergie apparaît ainsi comme une fonctionnelle de $V_{\text{ne}}(\mathbf{r})$.

L'énergie peut être formulée en fonction de la densité par l'expression suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{ne}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{B.10})$$

où $V_{\text{ne}}(\mathbf{r})$ représente le potentiel externe des charges nucléaires :

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{B.11})$$

La fonction énergétique $F[\rho(\mathbf{r})]$ est universelle et indépendante du potentiel externe.

Hohenberg-Kohn ont ainsi proposé les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité en établissant l'existence d'une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ associée au principe variationnel et fait de $\rho(\mathbf{r})$ la variable principale du problème. Ensuite, la contrainte de l'expression en termes de potentiel a été levée et modifiée par celle moins forte de la représentabilité en fonction du nombre d'électrons N du système^{27,28}.

✓ Second théorème de Hohenberg-Kohn

L'énergie totale du système aboutie à sa valeur minimale lorsque, pour un potentiel donné $V_{\text{ne}}(\mathbf{r})$ et un nombre d'électrons donnés N , la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ est alors minimale lorsque $\rho(\mathbf{r})$ est égale à la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E_{\text{EF}} = E[\rho_{\text{EF}}(\mathbf{r})] \quad (\text{B.12})$$

$$= \min_{\rho} E[\rho(\mathbf{r})]$$

La détermination de l'état fondamental mène à la minimisation de la fonctionnelle énergie et ainsi la DFT repose sur une méthode variationnelle.

En partant de l'équation de l'expression de l'hamiltonien électronique (équation B.6), l'énergie totale de l'état fondamental du système est une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] &= T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ne}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\ &= F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ne}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

où $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{B.14})$$

qui inclut toutes les contributions électroniques (énergie cinétique et énergie potentielle).

La formulation de cette fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ pose problème en particulier pour l'expression de l'énergie cinétique $T_e[\rho(\mathbf{r})]$. En effet, pour un système de N électrons en interaction, il est impossible de déterminer une expression analytique exacte à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

1.3. Approche de Kohn et Sham

Le problème principal du modèle décrit précédemment est que l'énergie cinétique est mal représentée. En 1965 Kohn et Sham (KS)^{29,30} ont proposé une approche pour caractériser les diverses propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en employant les méthodes à particules indépendantes.

L'énergie fonctionnelle est représentée par :

$$\begin{aligned} E_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] &= T_{\text{e-ind}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ne}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\ &= F_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ne}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

où

- ✓ $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: fonctionnelle d'échange-corrélation,
- ✓ $T_e[\rho(\mathbf{r})]$: énergie cinétique d'un système de N électrons sans interaction dans un potentiel effectif,
- ✓ $E_H[\rho(\mathbf{r})]$: énergie de Hartree ou énergie d'interaction de coulomb.
- ✓ $F_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$: fonctionnelle de Kohn et Sham.

Cette approche échange le système de N électrons en interaction par un système de N électrons indépendants qui évoluent dans un potentiel externe.

Dans un système de N électrons en interaction avec un potentiel externe $V_{ne}(\mathbf{r})$, l'hypothèse principale de Kohn et Sham est qu'il existe un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ (potentiel de Kohn et Sham) permettant à la densité du système sans interaction $\rho_s(\mathbf{r})$ d'être égale à la densité du système en interaction $\rho(\mathbf{r})$.

Ainsi, l'Hamiltonien monoélectronique peut maintenant être reformuler et les équations de Kohn-Sham monoélectroniques résolues analytiquement.

La fonction d'onde ψ^{KS} de l'état fondamental est représentée par une fonction d'onde décrite par un déterminant de Slater des orbitales monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$ appelées orbitales de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.16})$$

où

- ✓ i représente le niveau de l'état d'énergie du système,
- ✓ ε_i représente l'énergie correspondant à l'orbitale $\phi_i(\mathbf{r})$.

Le potentiel de Kohn Sham a pour expression :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ne}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{B.17})$$

où la densité du système est déterminée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{B.18})$$

Les différents termes de l'équation $V_{eff}(\mathbf{r})$ représentent :

- ✓ $V_{nc}(r)$: potentiel externe créé par les noyaux,
- ✓ $V_H[\rho(r)]$: interaction coulombienne classique entre paire électroniques (potentiel de Hartree)
- ✓ $V_{xc}[\rho(r)]$: potentiel d'échange-corrélation défini comme étant la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ en fonction de la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (B.19)$$

Ces équations de Kohn-Sham renseignent sur une manière de calculer le potentiel de Kohn-Sham qui dépend de la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation et donc devient très compliqué à déterminer nécessitant l'introduction d'approximation sur cette énergie : LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation du gradient généralisé).

1.4. Fonctionnelles hybrides

Dans la méthode de Hartree-Fock, on traite différemment l'échange et la corrélation : le traitement de l'échange est exact alors que celui de la corrélation est relativement négligé. Dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, lorsque le terme de corrélation est introduit on obtient des résultats moins satisfaisant qu'avec l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé (GGA) où le traitement de l'échange et de la corrélation sont approchés.

Les fonctionnelles hybrides sont formées d'une somme de terme d'échange et de termes de corrélation et renferment des paramètres empiriques qui sont définis à partir de l'expérience. La fonctionnelle hybride, proposée par Stephens en 1994³¹, la plus employée est communément appelée B3LYP :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSDA} \quad (B.20)$$

avec $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$.

Le paramètre λ représente la force du couplage entre les électrons (système sans interaction : $\lambda = 0$, système réel $\lambda = 1$). a , b et c sont trois paramètres optimisés en fonction de données expérimentales. Ces dernières années, la fonctionnelle hybride B3LYP est la plus utilisée puisqu'elle reproduit bien les énergies d'ionisations, les affinités électroniques et les énergies de liaisons³².

2. DFT conceptuelle

Grâce aux calculs de structure électronique cités préalablement, il est possible de construire la surface d'énergie potentielle (SEP) associée à un système moléculaire donné au cours d'une réaction chimique par calcul de l'énergie électronique. Si à partir de la SEP il est aisé de mettre en évidence le ou les chemins suivis par la réaction, il n'est en revanche pas possible de rationaliser le fait qu'un chemin de réaction soit favorisé par rapport à un autre. Or, ce dernier aspect est fondamental si l'on veut prédire la réactivité chimique d'un système moléculaire. Pour tenter d'élucider cette problématique, différents modèles approchant la réactivité furent développés certains sont basés sur la théorie des orbitales moléculaires frontières³³⁻³⁵ de Fukui, d'autres modèles de réactivité se fondent plutôt sur la DFT³⁶, donc sur la densité électronique comme quantité principale. Ces derniers font partie de ce qu'on appelle la DFT conceptuelle³⁷⁻³⁹. Établie par Parr et Pearson⁴⁰⁻⁴² elle permet d'extraire plusieurs concepts chimiques de base à partir de la densité électronique afin de mieux comprendre et prédire la réactivité des molécules. Parmi ces concepts, on cite le potentiel chimique, la dureté chimique, les fonctions de Fukui, les descripteurs multiphilique... Ces concepts de réactivités sont obtenus à partir des dérivées successives de l'énergie E qui est une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho(r)] \quad (B.21)$$

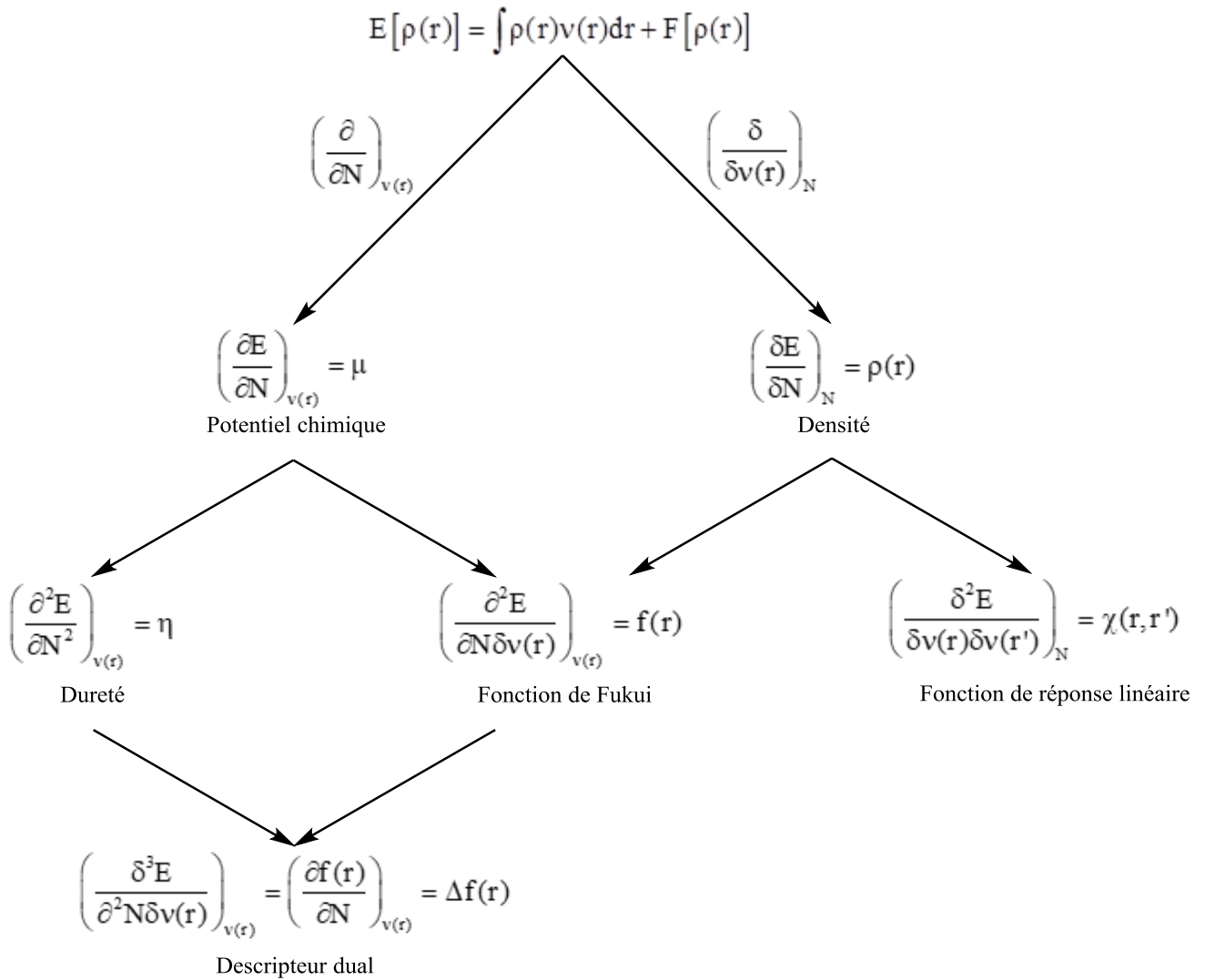
$F[\rho(r)]$ est la fonction universelle de Hohenberg-Kohn donnée par la somme de l'énergie cinétique fonctionnelle, $T[\rho(r)]$, et la fonction d'énergie d'interaction électron-électron, $V_{ee}[\rho(r)]$, et $v(r)$ est le "potentiel externe d'un électron", c'est-à-dire l'interaction coulombienne électron-noyau. Ainsi, la densité électronique peut être exprimée comme étant la dérivée fonctionnelle de l'énergie par rapport au potentiel externe, le nombre d'électrons étant maintenu constant :

$$\rho(r) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_N \quad (B.22)$$

La DFT conceptuel repose essentiellement sur le fait que l'énergie électronique d'un système moléculaire à l'état fondamental est une fonctionnelle de sa densité électronique ρ_0 . Et comme cette dernière est déterminée par le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $v(r)$ auquel les électrons sont soumis, nous avons :

$$E[\mathbf{r}] = E[\mathbf{N}; v(\mathbf{r})] \quad (\text{B.23})$$

Les dérivés $E[\mathbf{N}; v(\mathbf{r})]$ par rapport à \mathbf{N} et $v(\mathbf{r})$ constituent une série d'indicateurs de réactivité, comme le montre le diagramme des Dérivée successives de l'énergie en DFT conceptuelle



On peut grouper ces dérivées en trois catégories. Les dérivées par rapport à \mathbf{N} qui sont des grandeurs globales. Les dérivées qui ne dépendent que d'une coordonnée spatiale, sont dites "locales", tandis que les dérivées qui dépendent de deux variables spatiales sont nommées "non locales"³⁸.

2.1. Indices globaux

2.1.1. Potentiel chimique électronique

En 1983, Parr a défini le potentiel chimique électronique μ comme étant la variation de l'énergie du

système par rapport au nombre total des électrons N à potentiel externe fixe crée par les noyaux^{36,43}. Le potentiel chimique électronique est associé à l'aptitude d'un système à échanger la densité électronique avec son environnement dans l'état fondamental.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (\text{B.24})$$

L'application d'une approximation de différence finie, donne à μ l'expression suivante :

$$\mu \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (\text{B.25})$$

où I et A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique d'un atome ou d'une molécule. En utilisant une approximation basée sur le théorème de Koopmans⁴⁴ le potentiel chimique peut être ainsi exprimé comme :

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (\text{B.26})$$

où

$$\begin{aligned} A &\approx -E_{\text{HOMO}} \\ I &\approx -E_{\text{LUMO}} \end{aligned}$$

Avec E_{LUMO} est l'énergie de la plus basse orbitale vacante et E_{HOMO} l'énergie de la plus haute orbitale occupée.

2.1.2. Dureté globale

Selon Parr et Pearson⁴⁵, la dureté globale (η) est définie comme étant la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons N à potentiel externe constant $v(r)$. Elle décrit la résistance d'une molécule à l'échange de densité électronique avec l'environnement.

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (\text{B.27})$$

En appliquant l'approximation de différence finie, l'expression de la dureté devient :

$$\eta \approx \frac{(I - A)}{2} \quad (\text{B.28})$$

En substituant I par $-E_{\text{HOMO}}$ et A par $-E_{\text{LUMO}}$ on a :

$$\eta \approx \frac{(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})}{2} \quad (\text{B.29})$$

Généralement, le terme $1/2$ est négligé, de sorte que la dureté chimique a pour expression :

$$\eta \approx (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (\text{B.30})$$

2.1.3. Indice d'électrophilie globale

En 1999, Parr a défini l'indice d'électrophilie globale⁴⁰, comme une mesure de stabilisation de l'énergie d'une molécule lorsqu'elle acquiert une quantité supplémentaire de densité électronique, ΔN , de l'environnement. Il est donné par l'expression :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{B.31})$$

L'indice d'électrophilie englobe la tendance d'un électrophile à acquérir une quantité supplémentaire de densité électronique, donnée par μ et la résistance d'une molécule à échanger la densité électronique avec l'environnement, donnée par η . Ainsi, un bon électrophile est une espèce caractérisée par une forte valeur de $|\mu|$ et une faible valeur de η .

En outre, le nombre maximum d'électrons qu'un électrophile peut acquérir est donné par l'expression⁴⁰ :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (\text{B.32})$$

L'indice d'électrophilie est devenu un outil puissant pour l'étude de la réactivité de molécules organiques participant à des réactions polaires⁴⁶. Une échelle d'électrophilie en fonction de la valeur de ω a été établie permettant la classification des molécules organiques⁴⁷ :

- électrophiles forts $\omega > 1.5\text{eV}$
- électrophiles modérés $0,8 < \omega < 1,5\text{ eV}$
- électrophiles faibles $\omega < 0,8\text{ eV}$

2.1.4. Indice de nucléophilie globale

L'indice de nucléophilie globale est une grandeur qui représente la capacité d'un atome à céder des électrons à son environnement, il a pour expression⁴⁸:

$$N = E_{\text{HOMO}}(\text{Nucléophile}) - E_{\text{HOMO}}(\text{TCE}) \quad (\text{B.33})$$

L'indice de nucléophilie globale a pour référence la molécule du Tétracyanoéthylène (TCE), possédant la plus basse énergie HOMO dans une grande série de molécules déjà étudiées. Une classification des molécules organiques en divers classes de nucléophiles a été établie⁴⁹ :

- forte nucléophile $N > 3,0\text{ eV}$,
- nucléophilie modéré $2,0 < N < 3,0\text{ eV}$,
- faible nucléophilie $N < 2,0\text{ eV}$

2.2. Indices locaux

2.2.1. Fonction de Fukui

La fonction de Fukui^{50,51}, proposé par Parr, est un descripteur de réactivité qui traduit la tendance de la densité électronique à se réorganiser en un point r après une modification du nombre d'électrons du système, tout cela à potentiel externe constant, défini comme suit :

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (\text{B.34})$$

Il est généralement admis que cette fonction est positive⁵². Ainsi les valeurs de la fonction de Fukui sont encadrées :

$$0 \leq f(r) \leq 1$$

Du point de vue chimique, il est important de différencier la réponse de la densité électronique lors d'un gain ou d'une perte d'électrons, Ainsi $f_k^+(r)$ peut être considéré comme étant la réponse de la densité électronique à un gain d'électrons tandis que $f_k^-(r)$ serait la réponse de la densité à une perte d'électrons.

$$f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{Pour une attaque nucléophile}$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{Pour une attaque électrophile}$$

où :

$q_k(N)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre

$q_k(N+1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique

$q_k(N-1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique

2.2.2. Indices de Nucléophilie et d'électrophilie locale

L'indice d'électrophilie locale⁵⁵ et l'indice de nucléophilie locale N_k ⁵⁶, permettent la répartition des indices d'électrophilie globale et de nucléophilie N sur les sites atomiques k et sont définis comme suit:

$$\begin{aligned} \omega_k &= \omega \cdot f_k^+ \\ N_k &= N \cdot f_k^- \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

Les indices d'électrophilie locale et de nucléophilie locale N_k permettent respectivement la caractérisation des centres les plus électrophiles (taque nucléophile) et nucléophiles (attaque nucléophile) de la molécule.

2.3. Descripteur Dual

Le descripteur dual^{53,54} est défini comme la réponse de la dureté à un changement dans le potentiel externe, soit la réponse en tout point de l'espace de la fonction de Fukui lorsque le nombre d'électrons change. En pratique, il est calculé comme étant la différence entre les fonctions de Fukui

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (\text{B.35})$$

Le descripteur dual peut prendre des valeurs positives comme négatives. C'est un descripteur qui renseigne à la fois sur le caractère nucléophile et électrophile d'un site.

une valeur positive implique que $f^+(\mathbf{r}) > f^-(\mathbf{r})$; cela correspond à un site plus électrophile que nucléophile, donc qui accepte de la densité électronique plus facilement qu'il n'en cède.

une valeur négative implique que $f^+(\mathbf{r}) < f^-(\mathbf{r})$ qui correspond à un site plus nucléophile qu'électrophile, donc plus apte à céder de la densité électronique qu'à en recevoir.

$\Delta f(\mathbf{r}) = 0$, alors la valeur de la fonction de Fukui nucléophile est aussi égale à la valeur de la fonction de Fukui électrophile. Ce point sera autant électrophile que nucléophile.

2.4. Descripteur multiphilique

Descripteur multiphilique⁵⁷ se base sur le concept de philicité unifiée, qui peut caractériser simultanément la nature nucléophile et électrophile d'une espèce chimique. Il est défini comme la différence entre les fonctions de philicité condensée nucléophile et électrophile. C'est un indice de sélectivité vis-à-vis de l'attaque nucléophile, qui peut aussi bien caractériser une attaque électrophile et est donné par⁵⁸ :

$$\Delta\omega_k = [\omega_k^+ - \omega_k^-] = \omega[\Delta f_k] \quad (\text{B.21})$$

Si $\Delta\omega_k > 0$, alors le site est favorisé pour une attaque nucléophile, alors que si $\Delta\omega_k < 0$, alors le site peut être favorisé pour une attaque électrophile.

Conclusion

Le choix des méthodes de la chimie quantique résulte du choix de l'Hamiltonien H et de la fonction d'onde : l'Hamiltonien est indiqué par l'option de la méthode calculatoire directement liée aux différentes approximations qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde dépend de la base d'orbitales atomiques utilisée. L'exactitude des résultats dépendra de la taille de la base d'orbitales atomiques choisie qui augmente avec le temps de la résolution numérique des calculs.

Dans ce travail de thèse, la méthode DFT/B3LYP⁵⁹ a été utilisée avec la base 6-31G(d).

CHAPITRE III :

Analyse de la population électronique et des fonctions de localisation

1. Analyse de la population électronique (NPA)

La répartition des électrons sur les différents atomes d'un système moléculaire peut être évaluée à partir d'une analyse de la population électronique NPA (Natural Population Analysis) via un calcul effectué par le programme NBO (Natural Bond Orbital)⁶⁰.

A partir d'un changement de base adapté, les résultats ne sont plus exprimés suivant les fonctions de base mais en fonction des orbitales atomiques naturelles c'est-à-dire en fonction des orbitales s, p, d... Ainsi, les coefficients associés sont caractéristiques de la population électronique de l'orbitale et les charges atomiques sont déterminées.

Considérons un composé diatomique AB dont les orbitales atomiques associées aux atomes A et B sont $\Theta_k^{(A)}$ et $\Theta_k^{(B)}$. Les orbitales naturelles hybrides centrées sur un atome X, h_X , sont déterminées par une combinaison linéaire des orbitales atomiques $\Theta_k^{(X)}$ dont l'expression est la suivante :

$$h_X = \sum_k a_k \Theta_k^{(X)} \quad (C.1)$$

Ces orbitales h_X permettent de formuler les différents types d'orbitales dans le modèle de Lewis. Dans ce composé AB, les orbitales de cœur possèdent un caractère purement atomique tandis que les orbitales non liantes des atomes A et B, notées respectivement n_A et n_B , sont constituées d'orbitales hybrides normalisées h_A et h_B :

$$\begin{aligned} n_A &= h_A \\ n_B &= h_B \end{aligned} \quad (C.2)$$

Par combinaison linéaire des orbitales hybrides h_A et h_B , on obtient les orbitales liantes normées Ω_{AB} d'expression :

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (C.3)$$

Les coefficients a_A et a_B permettent d'attribuer le type de liaison :

- liaison covalente si $a_B = 0$.
- liaison ionique lorsque $a_A > a_B$.

Lors d'un calcul NBO, on ne peut pas distinguer entre une orbitale Ω_{AB} très polarisée sur deux centres ($a_A > a_B$) et une orbitale n_A sur le centre A par exemple ($a_A = 1$ et $a_B = 0$). En effet, une orbitale Ω_{AB} est identifiée par le calcul NBO comme non-liante dès que $a_A^2 > 0.95$ c'est-à-dire que plus de 95 % de la densité électronique se situe sur le seul centre A.

Dans le cas d'une liaison ionique non notifiée par ce type de calcul, des renseignements sur la structure électronique du système moléculaire sont procurés par la connaissance des charges atomiques.

En ce qui concerne les orbitales antiliantes Ω_{AB}^* d'expression :

$$\Omega_{AB}^* = a_B h_A + a_A h_B \quad (\text{C.4})$$

elles participent aux échanges intramoléculaires (type donneur-accepteur) comme la formation de la liaison hydrogène ou la stabilisation par résonance.

Cette approche a été utilisée dans notre travail pour déterminer les charges naturelles, les populations électroniques, les éventuelles liaisons formées et interpréter la réactivité des différents systèmes étudiés.

2. Fonctions de localisation

Face aux difficultés pour appréhender la liaison chimique et face aux divers problèmes de calcul des propriétés de liaison, localiser les électrons dans une molécule est devenu une nécessité. Depuis quelques décennies, des fonctions de localisation en accord avec les postulats quantiques furent proposées pour tenter de donner une base solide et mathématique rigoureuse à la liaison chimique.

2.1. Analyse topologique des fonctions de localisation

Étudié à ses débuts par H. Poincaré⁶¹, l'analyse topologique des fonctions locales est fondée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients connue depuis plusieurs années dans différents domaines de la physique géométrique. En chimie, son emploi ne date que depuis une décennie avec Richard Bader^{62,63} qui proposa l'analyse topologique de la densité électronique. Dans ce formalisme, les systèmes moléculaires sont partagés en domaines distincts⁶⁴ appelés bassins attracteurs suivant les

critères non empiriques qui s'emploient à une fonction locale spécifiée selon les propriétés voulues. La signification chimique de ces domaines est effectuée par rapport au modèle VSEPR^{62,63,65}.

2.2. Analyse topologique

L'analyse topologique de la fonction ELF, proposée par Becke et Edgecombe⁶⁶ et développée par Silvi et Savin⁶⁵, offre une base rigoureuse au concept de la liaison chimique⁶⁷. Depuis quelques années, cette analyse est très employée en chimie pour une meilleure compréhension des propriétés moléculaires et de la réactivité chimique⁶⁸⁻⁷⁵.

2.2.1. Etablissement de la fonction ELF

Soit r la position d'un électron de spin σ , la probabilité de trouver un électron de même spin en position r' est déterminée par la relation suivante établissant la probabilité conditionnelle de paires :

$$T_s(r) - T_w(r) \quad (C.5)$$

$$P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(r, r') = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r, r')}{\rho^\sigma(r)} \quad (C.6)$$

Lorsque $r = r'$, cette fonction est nulle à cause de la répulsion de Pauli.

En prenant r comme référence et afin d'étudier l'interaction locale due au spin ($r' \rightarrow r$) existant entre les deux électrons, Becke⁷⁶⁻⁷⁸ a introduit un vecteur s qui estime la distance entre les deux électrons : $s = r' - r$. Ce changement permet d'évaluer cette distance dans une sphère de rayon s comme représentée sur la figure suivante.

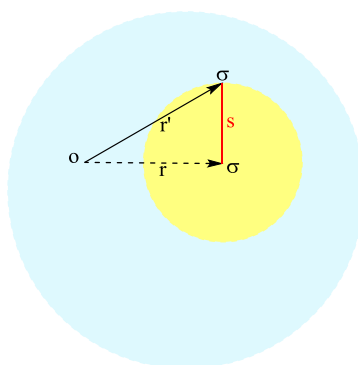


Figure 1: Moyenne sphérique autour de la position r

Par conséquent, lorsque le rayon s tend vers zéro, on peut obtenir la mesure de la répulsion de Pauli.

Dans ces conditions, la probabilité conditionnelle de paires $P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}$ peut s'écrire en fonction de r et s puis développer $P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(r, s)$ en série de Taylor-Mac Laurin lorsque $s \rightarrow 0$ pour s'écrire :

$$P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r},s) \approx \frac{1}{3}C_{\sigma} \cdot s^2 + \dots \quad (\text{C.7})$$

où $C_{\sigma}(\mathbf{r})$ correspond à la probabilité de trouver les deux électrons de même spin σ très proches. Lorsque $C_{\sigma}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, la répulsion de Pauli est minimale induisant ainsi une condition de localisation électronique c'est-à-dire présence d'électrons célibataires ou de paires d'électrons.

Dans le cas d'un système monodéterminantal (Hartree-Fock ou Kohn-Sham), $C_{\sigma}(\mathbf{r})$ a pour expression :

$$C_{\sigma}(\mathbf{r}) = \tau_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|^2}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (\text{C.8})$$

où $\tau_{\sigma} = \sum_i^{\sigma} |\nabla \phi_i|^2$ représente la densité d'énergie cinétique des électrons de spin σ dont la somme est réduite aux spin-orbitales de spin σ .

Dans le cas d'un gaz homogène d'électrons (GHE), $C_{\sigma}(\mathbf{r})$ s'écrit alors :

$$C_{\sigma}(\mathbf{r})^{\text{GHE}} = \frac{3}{16} (6\pi^2)^{2/3} (\rho^{\sigma})^{5/3} = 2^{3/5} c_F (\rho^{\sigma})^{5/3}$$

où $c_F = 2.87$ u.a représente la constante de Fermi.

La comparaison de la répulsion de Pauli entre des systèmes chimiques différents pose problème puisque la probabilité de trouver les deux électrons de même spin σ très proches $C_{\sigma}(\mathbf{r})$ n'est pas bornée. Becke et Edgecombe⁶⁶ estiment $C_{\sigma}(\mathbf{r})^{\text{GHE}}$ comme valeur de référence de localisation conduisant au rapport ci-dessous correspondant à cette comparaison :

$$\chi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{C_{\sigma}(\mathbf{r})}{C_{\sigma}(\mathbf{r})^{\text{GHE}}} \quad (\text{C.9})$$

La fonction ELF, définie dans l'intervalle [0,1], de valeur maximale de 1 a pour expression :

$$\text{ELF}_{\sigma} = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2} \quad (\text{C.10})$$

- Pour $\text{ELF} = 0.5$, l'effet de la répulsion de Pauli est identique à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité.
- Pour $\text{ELF} > 0.5$, les électrons sont plus localisés que dans un gaz homogène d'électrons de même densité.

Pour les systèmes à couches fermées correspondant à $\rho_\alpha = \rho_\beta = \rho/2$, ELF peut être ainsi définie en fonction de la densité électronique totale ρ sans introduire les densités de spin :

$$\chi = \frac{T_s - T_w}{C_F \rho^{5/3}} \quad (\text{C.11})$$

où $T_s(\mathbf{r})$ et $T_w(\mathbf{r})$ représentent respectivement la densité d'énergie cinétique positive locale des électrons et l'énergie cinétique locale pour un système de bosons (terme de von Weizsacker) avec :

$$T_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla \phi_i|^2 \quad (\text{C.12})$$

Et

$$T_w(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (\text{C.13})$$

Ainsi la fonction ELF peut s'écrire :

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \chi^2} \quad (\text{C.14})$$

χ est traduit comme un excès d'énergie cinétique locale causé par la répulsion de Pauli

$$T_s(\mathbf{r}) - T_w(\mathbf{r}) \quad (\text{C.15})$$

Dans cette équation ne dépendant que de la densité totale, ELF est considérée comme une fonction d'onde monodéterminantale qui sera utilisée aussi bien pour les systèmes à couches fermées et à couches ouvertes.

2.2.2. Analyse topologique des fonctions locales

Dans une analyse topologique, on partage l'espace moléculaire en utilisant la théorie des systèmes dynamiques gradient employée sur une fonction potentielle continue et dérivable en tout point de l'espace : la fonction locale $V(\mathbf{r})$. Cette dernière fournit des points critiques particuliers : maximums (attracteurs), minimums ou points selles.

La représentation du champ gradient $\vec{\nabla}V(\mathbf{r})$ est réalisée par des lignes de champs (trajectoires), appelées chemins de gradient qui convergent aux points critiques (\mathbf{r}_c) de la fonction potentielle

définis avec la condition $\vec{\nabla}V(\mathbf{r})\big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} = \vec{0}$ (attracteurs du système). Lorsque tous les points critiques sont déterminés, les trajectoires sont regroupées selon l'attracteur vers lequel elles parviennent. Tous les points de l'espace connectés à un même attracteur forment son bassin. Une ligne de champ ne peut participer qu'à la formation d'un seul bassin conformément à la condition de flux nul représentée par :

$$\vec{\nabla}V(\mathbf{r}) \cdot \vec{\eta}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.16})$$

où $\vec{\eta}(\mathbf{r})$ représente le vecteur normal à la surface au point \mathbf{r} .

Pour une fonction potentiel, la matrice hessienne $H(\mathbf{r})$ de la fonction $V(\mathbf{r})$ est défini comme suit :

$$H(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{C.17})$$

Les courbures du potentiel suivant les trois directions \vec{Ox} , \vec{Oy} et \vec{Oz} sont évaluées par le calcul des valeurs propres de cette matrice hessienne diagonalisée permettant la classification des points singuliers associés à la fonction locale $V(\vec{\mathbf{r}})$. Quatre classes de points existent :

- 3 valeurs propres positives : la fonction a un minimum local au point \mathbf{r}_c ,
- 3 valeurs propres négatives : la fonction a un maximum local au point \mathbf{r}_c ,
- 2 valeurs propres positives et 1 valeur propre négative : la fonction possède un minimum au point \mathbf{r}_c dans le plan des valeurs propres positives ainsi qu'un maximum dans la direction perpendiculaire (point selle).
- 1 valeur propre positive et 2 valeurs propres négatives : la fonction possède un maximum au point \mathbf{r}_c dans le plan des valeurs propres négatives ainsi qu'un minimum dans la direction perpendiculaire (point selle).

2.2.3. Analyse topologique de la densité électronique

Après avoir partitionné l'espace en bassins, la structure électronique des molécules étudiées doivent étre définies qualitativement et quantitativement. Les principes de la topologie en chimie ont été appliqués au départ par Richard Bader dans sa théorie QTAIM⁷⁹ où la fonction utilisée est la densité

électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Les différentes positions des noyaux dans une molécule correspondent aux maximums locaux de la distribution de charge ; ces points sont définis comme des attracteurs dans le champ de gradient de la densité électronique (chaque attracteur est associé à un bassin). De même, les séparatrices entre les bassins atomiques ont été définis en introduisant la notion de surface de flux nul par l'équation suivante lorsque \mathbf{r} appartient à la surface interatomique :

$$\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r}) \cdot \vec{\eta}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.18})$$

Cette condition suppose qu'aucune trajectoire de $\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})$ ne traverse la surface interatomique.

Dans la théorie QTAIM, la matrice hessienne diagonalisée où λ_1 , λ_2 et λ_3 représentent respectivement les courbures de la densité électronique suivant les axes cartésiens peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\mathbf{r}) &= \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

La trace de cette matrice définit le laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \nabla^2\rho(\mathbf{r}) &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \\ &= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Ainsi, les différents points critiques et leur connections précisent la topologie du gradient de la densité électronique. Les quatre classes de points critiques de valeurs propres non nulles (λ_i) sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Points critiques dans la théorie QTAIM

Objet topologique	Signe de λ_i	Appellation
Maximum local	-, -, -	NCP
Minimum local	+, +, +	CCP
Point selle 1	+, +, -	RCP
Point selle 2	-, -, +	BCP

avec :

- BCP : densité d'énergie au point critique de liaison
- NCP : densité d'énergie au point critique nucléaire
- RCP : densité d'énergie au point critique du noyau
- BCP : densité d'énergie au point critique de liaison

Le nombre des points critiques coexistant dans un système moléculaire et le type associé suivent strictement la relation topologique générale de Poincaré-Hopf suivante :

$$\eta_{\text{NCP}} - \eta_{\text{BCP}} + \eta_{\text{RCP}} - \eta_{\text{CCP}} = 1 \quad (\text{C.21})$$

où n représente le nombre de points critiques associé à l'indice.

2.2.4. Propriétés atomiques

Les propriétés atomiques peuvent être définies à partir de la connaissance des bassins atomiques. La population moyenne du bassin atomique Ω est calculée en intégrant la densité électronique sur Ω .

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.22})$$

En retirant $N(\Omega)$ à la charge nucléaire, la charge atomique $q(\Omega)$ est obtenue :

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (\text{C.23})$$

Dans la théorie QTAIM, la délocalisation ou fluctuation du bassin atomique⁸⁰ Ω_i , est défini par la variance dont l'expression est la suivante :

$$\langle \sigma^2(\Omega_i) \rangle = \iint_{\Omega_i} \pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \bar{N}(\Omega_i) - \bar{N}^2(\Omega_i) \quad (\text{C.24})$$

La variance établit une mesure de l'incertitude sur la population électronique des bassins et peut être expliquée par la délocalisation électronique,

Cette variance $\langle \sigma^2(\Omega_i) \rangle$ peut être exprimée comme étant la somme des contributions résultantes des autres bassins Ω_j (covariance) :

$$\langle \sigma^2(\Omega_i) \rangle = \sum_{i \neq j} \bar{N}(\Omega_i) \bar{N}(\Omega_j) - \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_i} \pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{C.25})$$

La covariance informe sur le degré de corrélation des fluctuations de populations électroniques entre deux bassins.

L'indice de localisation $\lambda(A)$ détermine le nombre d'électrons localisés dans le bassin de l'atome A :

$$\lambda(A) = \bar{N}(\Omega_i) - \sigma^2(\Omega_i) \quad (\text{C.26})$$

L'indice de délocalisation $\delta(A;B)$ permet de spécifier le nombre de paires électroniques délocalisées entre deux atomes A et B :

$$\delta(A, B) = 2\bar{N}(\Omega_i) \bar{N}(\Omega_j) - 2 \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \int_{\Omega_j} \pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{C.27})$$

Ces indices de localisation $\lambda(A)$ et de délocalisation $\delta(A;B)$ ont été définis par Fradera et collaborateurs⁸¹.

Les moments électrostatiques étant utiles pour la description des schémas de liaison⁸², le vecteur polarisation atomique dipolaire est établi par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \mu(\Omega) &= \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\int_{\Omega} x\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ -\int_{\Omega} y\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ -\int_{\Omega} z\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{pmatrix} \\ &= -\int_{\Omega} \mathbf{r}_{\Omega} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

où le vecteur r_Ω prend son origine sur le noyau de l'atome Ω : $r_\Omega = r - R_\Omega$ avec r et R_Ω les coordonnées électroniques et nucléaires de l'atome Ω .

Comme pour les charges atomiques, les moments dipolaires atomiques sont définis par :

$$\bar{\mu} = \sum_{\Omega} q(\Omega)R(\Omega) - \int_{\Omega} r\rho(r)dr \quad (\text{C.29})$$

Dans cette équation, le premier terme représente la contribution du transfert de charge interatomique et le second terme provient des polarisations des différentes distributions atomiques⁸³.

2.2.5. Propriétés de liaisons

2.2.5.1. La densité électronique au point critique de liaison

Les interactions entre les atomes liés peuvent être identifiées et classées en fonction des propriétés de la densité électronique au point critique de liaison noté BCP dont la valeur (ρ_b) est reliée à l'ordre de la liaison^{84,85} qui est approximativement évalué par l'expression suivante :

$$\eta = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (\text{C.30})$$

dans laquelle

- A et B sont des constantes paramétrées sur des données expérimentales qui découlent de la nature des atomes liés.
- ρ_b est corrélée à l'énergie de liaison dans plusieurs type d'interactions atomiques⁸⁶⁻⁸⁸. Il est supérieur à la valeur de 0.20 u.a pour une liaison où les électrons sont partagés et inférieur à 0.10 u.a pour une interaction sans partage électronique comme dans le cas des liaisons ioniques et de Van der Waals...

2.2.5.2. Laplacien de la densité électronique au point critique de la liaison

La théorie QTAIM, définit, identifie, caractérise et catégorise les liaisons. Pour ceci, Bader a examiné le laplacien de la densité électronique au point critique de la liaison⁸⁹ (BCP) qui est la trace de la matrice hessienne. Le hessien de la densité électronique au BCP possède une valeur propre positive et deux valeurs propres négatives : la première valeur propre (par convention λ_3) est associée à une direction le long du chemin de la liaison alors que les deux autres valeurs propres négatives λ_1 et λ_2 (par convention $|\lambda_1| > |\lambda_2|$) sont reliées à la direction suivant la surface interatomique. Le laplacien de la densité électronique au point critique de la liaison est soit positif soit négatif suivant les valeurs relatives de λ_1 , λ_2 et λ_3 .

Un laplacien négatif, correspondant aux valeurs propres dominantes λ_1 et λ_2 , indique que la densité de charge est focalisée entre les deux atomes liés (interaction avec partage d'électrons comme pour le cas des liaisons covalentes). Dans le cas d'un laplacien positif, la valeur propre λ_3 correspond à la courbure dominante et la charge est concentrée loin de la région internucléaire (interaction sans

partage d'électrons : liaisons ioniques, liaisons hydrogène ou liaisons de Van der Waals).

2.2.5.3. Les densités d'énergie au point critique de la liaison

Selon le théorème du Viriel local [138], le laplacien de la densité au BCP est relié aux densités d'énergie potentielle et cinétique notées respectivement V_b et G_b :

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G_b + V_b$$

$G_b > 0$ et $V_b < 0$ entraînent que les interactions sont dominées par une décroissance locale de l'énergie potentielle lorsque $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, alors qu'elles sont dominées par un excès local de l'énergie cinétique quand

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0 \quad (\text{C.31})$$

Pour une comparaison des densités d'énergie cinétique et potentielle égales, Cremer et Kraka⁵⁹ ont évalué la densité d'énergie électronique totale du système au point critique de liaison par :

$$H_b = G_b + V_b \quad (\text{C.32})$$

Intégrée sur tout l'espace, l'énergie électronique totale H_b est obtenue. Elle est négative lorsque les interactions se font avec partage électroniques ; le caractère covalent est reflété par son ordre de grandeur^{90,91} (tableau 2)

Tableau 2 : Classification des types d'interactions selon les descripteurs QTAIM calculé au BCP

Interactions	Type de liaisons	Descripteurs QTAIM au BCP		
		ρ_{bcp}	$\nabla^2\rho_{\text{bcp}}$	$\frac{G_{\text{bcp}}}{\rho_{\text{bcp}}}$
A électrons partagés	Covalente	≥ 0.2	-	≤ 1
	Polaire-covalente	≥ 0.2	- ou +	≥ 1
Sans partage d'électrons	Donneur-accepteur	≤ 0.1	+	≈ 1
	Ionique	≤ 0.1	+	≥ 1

2.2.6. Attracteurs de la fonction ELF

Les attracteurs ELF correspondent aux domaines où la répulsion de Pauli est minimale c'est à dire où la fonction ELF est maximale permettant la localisation des zones d'appariement électronique dans

l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par des bassins de localisation électronique. La plupart des attracteurs sont ponctuels, cependant une symétrie moléculaire de groupe continu engendre une variation de ces attracteurs.

La position spatiale des attracteurs permet de distinguer deux types de bassins : les bassins de cœur et les bassins de valence. Les premiers sont situés autour des noyaux quant aux seconds ils sont rangés en fonction de leur connectivité avec les bassins de cœur⁹².

Un bassin de valence est relié à un cœur si les deux attracteurs sont délimités par une séparatrice commune et si le domaine englobant l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. Les bassins de valence sont classés selon leur connectivité à un attracteur de cœur qui est défini suivant un ordre synaptique⁹³. De ce fait, un bassin disynaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur.

L'ordre synaptique⁹⁴ est défini comme suit dans le tableau suivant :

Tableau 3: Classement des bassins de valence ELF suivant l'ordre synaptique.

Ordre synaptique	Symbole	Signification chimique	Nomenclature
1	V(X)	paire libre	monosynaptique
2	V(X,Y)	liaison covalente	disynaptique
≥ 3	V(X,Y,...)	liaison multicentrique	polysynaptique

À titre d'exemple, nous allons considérer la molécule de méthanol CH3OH qui possède neuf bassins répartis dans la figure 2. Le calcul des bassins ELF et leur visualisation a été réalisés par le logiciel Multiwfn⁹⁵ qui permet d'attribuer les domaines de localisation suivant l'ordre synaptique associé.

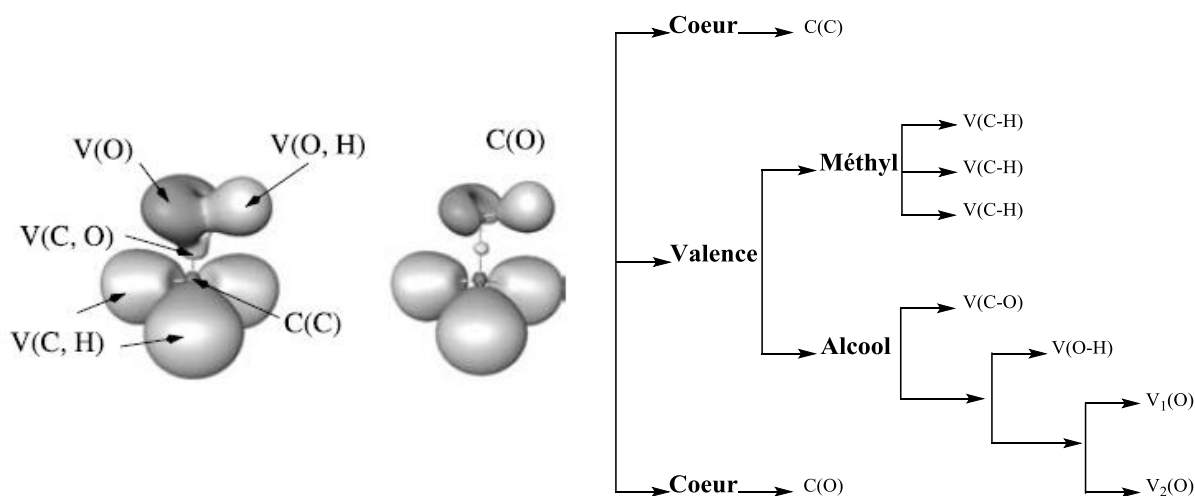


Figure 2: Répartition des différents bassins du méthanol

Tableau 4: Ordre synaptiques des bassins de CH₃OH

Bassin	Ordre synaptique	Signification chimique
C(C)	-	Cœur carbone
C(O)	-	Cœur oxygène
V1(O)	1	Paire libre Oxygène
V2(O)	1	Paire libre Oxygène
V(C-H)	2	Liaison C-H
V(C-O)	2	Liaison C-O
V(O-H)	2	Liaison O-H

Suivant le bassin auquel un point de la fonction ELF est attribué, un code couleur est assigné (tableau 5).

Tableau 5: Code couleur assigné suivant l'ordre synaptique des bassins.

Bassin	Type	Code couleur du domaine
C(X)	Cœur	Magenta
V(X-Y)	Disynaptique	Vert
V(X-H)	Disynaptique protoné	Bleu
V(X)	Monosynaptique	Rouge
V(H)	Monosynaptique protoné	Jaune

Pour illustrer le méthanol, nous présentons les différents domaines de localisation où les paires libres et les liaisons sont nettement mises en évidence sur la figure 3.

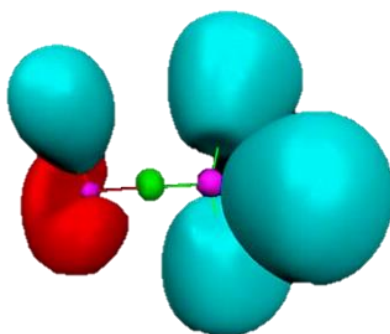


Figure 3: Domaines de localisation associés à la molécule CH₃OH

Code couleur : **magenta** : bassins de cœurs C(O) et C(C), **rouge** : paires non liantes de l'oxygène, **vert** : bassins de liaison C-O et **bleu** : bassins de liaisons protonées O-H et C-H

2.2.7. Bassin disynaptique et liaison chimique

L'absence ou la présence d'un bassin disynaptique ou polysynaptique dans un système moléculaire est fondamental du fait que ce type de bassin indique l'existence d'une zone d'appariement ou d'assemblage entre les noyaux. Généralement, cela correspond à la définition donnée pour une liaison covalente ou dative. Par contre, l'absence d'un tel bassin est un indicateur de formation d'une liaison sans partage d'électrons (ionique, liaison hydrogène ou interactions plus faibles de Van der Waals).

Les populations des paires liantes et non liantes estimées suivant l'analyse ELF sont différentes de la répartition électronique formelle des paires de Lewis qui correspondent aux systèmes étudiés. L'interprétation de la population d'un bassin peut être interprétée comme étant la superposition raisonnable de nombreuses structures résonnantes⁹⁴ donc une moyenne des structures formelles résonnantes.

2.2.8. Calcul des populations de bassins

L'intégration sur Ω de la densité électronique des bassins ELF permet de calculer la population associée :

$$\bar{N}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) \partial r^3 \quad (\text{C.33})$$

La somme des populations de tous les bassins correspond au nombre total d'électrons du système. Ces population ELF définissent la population atomique de valence comme étant la somme des populations des bassins de valence qui entourent le cœur.

$$\bar{N}_v(A) = \sum_i \left(V_i(A) + \sum_{B \neq A} \sum_i [V_i(A, B, \dots)] \right) \quad (\text{C.34})$$

PARTIE B

COMPLEXATION DES OCTAETHYLPORPHYRINES

CHAPITRE I :

Généralités sur les porphyrines

La chimie des porphyrines et de leurs dérivés remonte au XVIII^e siècle et elle est actuellement utilisée dans diverses applications en médecine, optoélectronique, nanofabrication, chimie organique et photovoltaïques⁹⁶⁻¹⁰².

La recherche sur les porphyrines repose en grande partie sur la synthèse, les couleurs caractéristiques, la rigidité, la stabilité thermique, l'affinité pour la métallation¹⁰³ et l'étude de leur dissolution.

1. Structure et nomenclature des porphyrines

Le terme porphyrine « porphura » en grec, signifie violet et correspond à la couleur d'un pigment de coquillage utilisé dans l'antiquité pour teindre les tissus. La structure de la porphyrine la plus simple, appelée porphine, est reportée dans la figure 4.

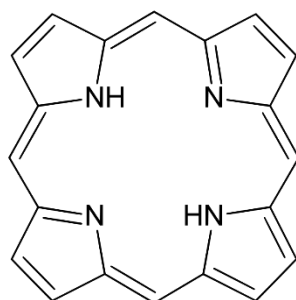


Figure 4: Structure de la porphine

Elle est constituée de quatre noyaux pyrroliques reliés par des ponts méthine garantissant la conjugaison continue des différents centres atomiques insaturés fournissant ainsi un macrocycle comportant 22 électrons, plan, aromatique et hautement conjugué.

Ce caractère aromatique leur confère une grande stabilité ainsi qu'une forte absorption dans le domaine du visible associées généralement aux propriétés photo sensibilisatrices des porphyrines.

Les porphyrines, molécules organiques agissant comme des ligands macrocycliques, sont des dérivés de la porphine portant des groupements périphériques en position α,β et/ou méso selon la nomenclature de l'IUPAC¹⁰⁴ (figure 5).

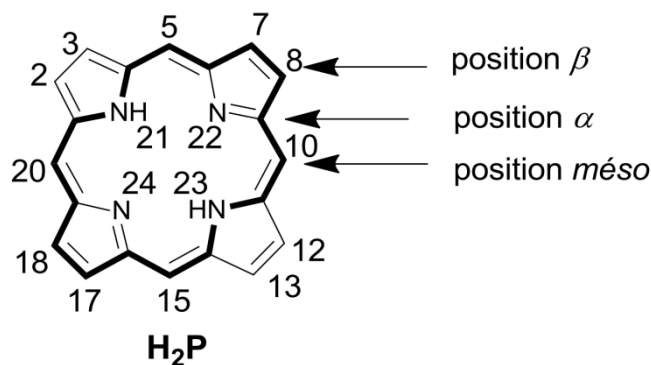


Figure 5: Structure de la porphine proposée par Kuster et numérotation IUPAC

En raison de leur structure électronique conjuguée, les porphyrines sont colorées. En effet, elles absorbent dans la gamme de la lumière visible ainsi que dans le proche ultraviolet. Leurs spectres présentent des caractéristiques spécifiques : un pic intense entre 390 et 430 nm appelé "bande de Soret" et plusieurs bandes d'intensité beaucoup plus faible situées entre 480 et 700 nm, appelées "bandes Q"¹⁰⁵. Ces dernières sont sensibles aux variations structurales et à l'environnement du système induisant un déplacement dans leurs positionnements ainsi que des modifications de leurs intensités relatives. Leur nombre, respectivement 4 ou 2, permet généralement de distinguer les porphyrines bases libres des métalloporphyrines.

Parmi les porphyrines les plus utilisées, on distingue l'octaéthylporphyrine (OEP)₂ et la tétraphénylporphyrine (TPP)₂ qui sont substituées respectivement par 8 groupements éthyle en position β-pyrrolique et 4 groupements phényles en position méso (figure 6).

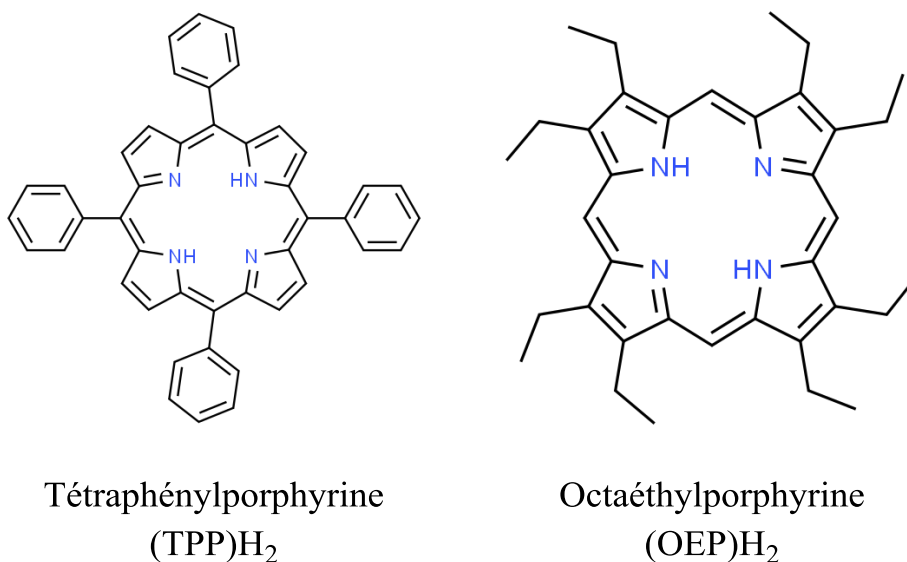


Figure 6: Structures de (OEP)₂ et (TPP)₂.

Les groupements éthyle et phényle, à la périphérie du macrocycle, ne sont pas dans le même plan moléculaire que le macrocycle à cause des interactions stériques. En effet, des études cristallographiques ont permis de montrer que le motif de base des porphyrines possède une structure plane. Toutefois, certains facteurs peuvent entraîner des déformations du macrocycle qui perd son caractère plan¹⁰⁶. Ces distorsions peuvent être engendrées soit par des groupements volumineux soit par des chaînes pontant différentes positions du cycle¹⁰⁷.

Les porphyrines peuvent former des complexes avec des atomes métalliques différents par l'intermédiaire des paires libres des quatre atomes d'azote. Elles peuvent ainsi être métallées avec plusieurs métaux par l'intermédiaire de réactions avec les sels métalliques correspondants¹⁰⁸ au centre du noyau porphyrinique. Les complexes métalloporphyriniques revêtent une importance primordiale dans le domaine biologique (ex. la chlorophylle, l'hème, la vitamine B12) ainsi qu'au niveau de la chimie et la technologie^{109,110}.

2. Les métalloporphyrines

Les métalloporphyrines ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales de part leurs applications biologiques¹¹¹⁻¹¹⁴ et médicales, agronomiques, microélectroniques, optoélectroniques, catalytiques¹¹⁵ ainsi que biotechnologiques¹¹⁶⁻¹¹⁸.

De nombreuses métalloporphyrines possédant des liaisons métal-carbone ou métal-métal ont été synthétisées comme par exemples les (OEP)M(CH₃)¹¹⁹⁻¹²² et (OEP)M(ReCO₅)¹²³.

Dans les complexes porphyriniques, l'ion métallique existe sous différents états d'oxydation.

La formation des métalloporphyrines peut être schématisée par la réaction suivante :



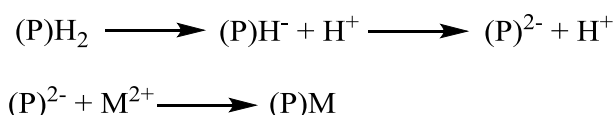
Où (P)H₂ et (P)M représentent respectivement la porphyrine libre et métallée qui résulte de la réaction de fixation du métal.

Cette réaction peut avoir lieu selon les deux voies ci-dessous :

1.



2.



Dans le premier cas, le complexe métal-porphyrine se forme avant la perte des deux protons fixés sur 2 des 4 atomes d'azote alors que dans le deuxième cas la porphyrine se déprotone pour former tout d'abord une espèce monoanionique puis une espèce dianionique avant de réagir avec l'ion métallique¹²⁴.

En effet, des études cristallographiques ont permis de montrer que le motif de base des porphyrines possède une structure plane. Toutefois, certains facteurs peuvent entraîner des déformations du macrocycle qui perd alors son caractère plan¹⁰⁶. Ces distorsions peuvent être engendrées par des groupements volumineux ou de chaînes pontant différentes positions du cycle¹²⁵. La métallation et la présence de ligands axiaux¹⁰⁷ ainsi que l'environnement du macrocycle sont des facteurs qui influencent les déformations structurales du macrocycle entraînant une non planéité pouvant être décrite essentiellement par quatre formes de distorsion suggérées par Scheidt et Lee¹²⁶.

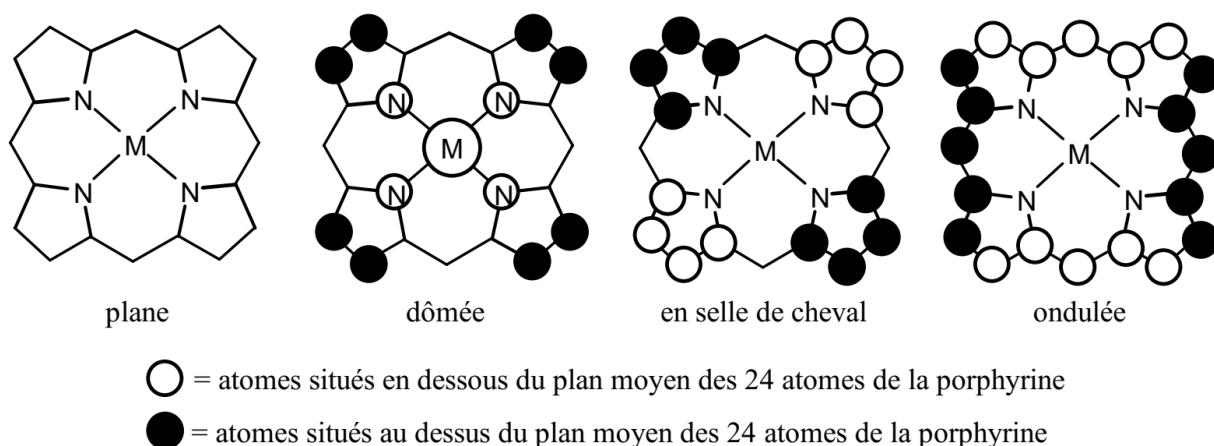


Figure 7: Déformations possibles de la métalloporphyrine

2.1. Structures des métalloporphyrines

2.1.1. Métalloporphyrines coplanaires

Dans ce type de métalloporphyrines, le métal est situé dans le plan du cycle de la porphyrine et s'intègre totalement dans la cavité du ligand¹²⁷ comme illustré à la figure suivante.

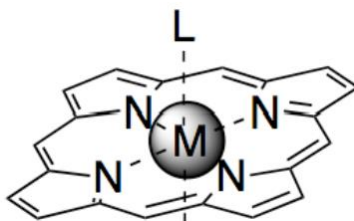


Figure 8: Schéma de coordination du métal de taille adaptée à la cavité porphyrinique

Dans ces métalloporphyrines coplanaires, le rayon de la cavité du macrocycle porphyrinique déprotonée est de l'ordre de $0,65\text{\AA}^{128}$ et convient à la plupart des ions métalliques dont le rayon est entre $0,55$ à $0,80\text{\AA}$ (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(III), ...). La position de l'ion métallique dans la cavité de la porphyrine dépend de sa taille, sa charge et son état de spin.

2.1.2. Métalloporphyrines non planaires

Les métalloporphyrines hors du plan sont formées lorsque le métal ne peut pas s'insérer dans la cavité de la porphyrine puisque son rayon ionique est supérieur à $0,80 - 0,90\text{\AA}$ et par conséquent il doit se situer en dehors du plan du macrocycle (figure 9).

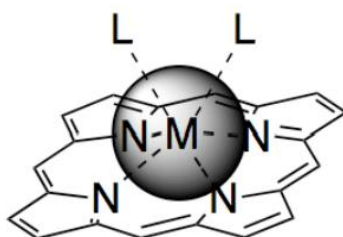


Figure 9 : Schéma de coordination du métal plus gros que la cavité porphyrinique.

Ces métalloporphyrines sont plus réactives du fait qu'elles sont moins stables thermodynamiquement et possèdent des caractéristiques structurales et photoinduites différentes de celles des métalloporphyrines coplanaires¹²⁹.

2.2. Métalloporphyrines naturelles

Les métalloporphyrines et autres pigments structurellement analogues apparaissent dans de nombreux systèmes biologiques sous différentes formes et se présentent généralement sous forme métallée. Certaines d'entre elles ont par exemple un rôle physiologique respiratoire (hèmes ou porphyrines de fer) et sont responsables du transport d'oxygène (hémoglobine)... La réduction de la double liaison au niveau des unités pyrroliques du macrocycle porphyrinique conduit à une nouvelle classe de composés appelés chlorines (figure 10).

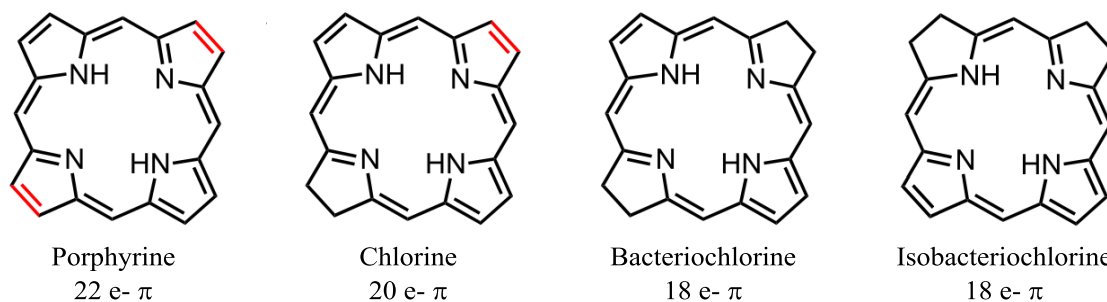


Figure 10: Structures de la porphine, la chlorine, la bactériochlorine et l'isobactériochlorine

Il existe dans la nature d'autres porphyrines qui participent au processus de photosynthèse à savoir les chlorophylles issues des plantes vertes (figure 11) qui sont des dérivés de la protoporphyrine IX métallée par du magnésium.

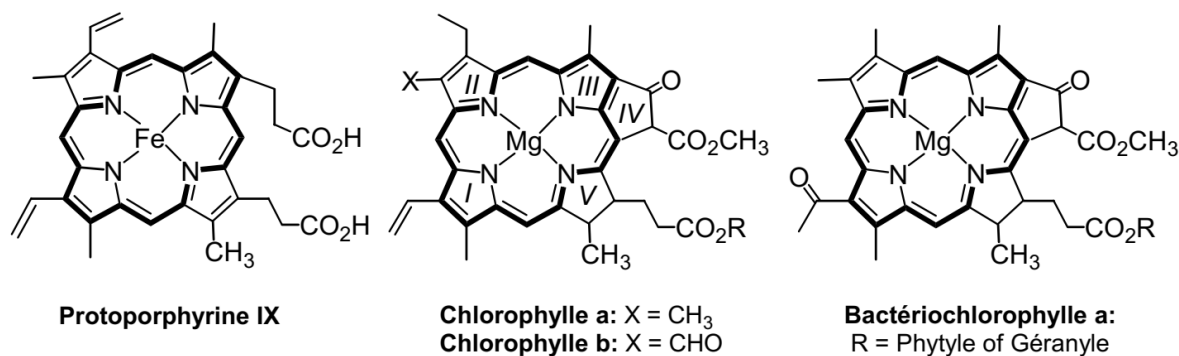


Figure 11: Exemples de dérivés porphyriniques abondants dans la nature

2.3. Métalloporphyrines dans les pétroles, les schistes et les phosphates

Les métalloporphyrines furent les premiers composés d'origine biologique identifiés dans le pétrole¹³⁰.

Alfred Treibs¹³¹ fut le premier à découvrir la principale métalloporphyrine trouvée dans le pétrole et plus précisément la déoxyphylloérythroéthionporphyrine de vanadyle (DPEP)VO reportée dans la figure 12.

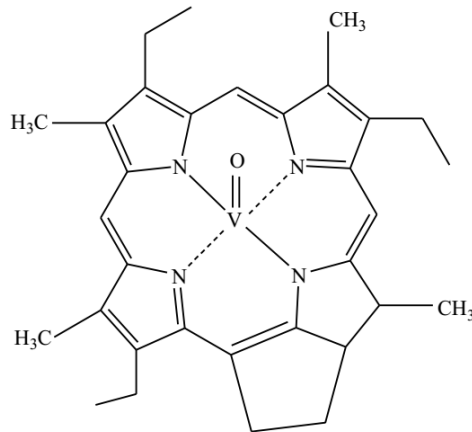


Figure 12: Structure de la déoxyphylloérythroétionporphyrine de vanadyle (DPEP)VO

Cette découverte a apporté la preuve que le pétrole est issu des plantes et des restes organiques des animaux¹³².

Treibs a aussi montré que les étiochlorophylles de pétrole et des schistes bitumineux dérivent des chlorophylles et des bactériochlorophylles et sont obtenues à partir des précurseurs de la (DPEP)VO¹³³. Outre-la (DPEP)VO, les porphyrines de nickel ont également été découvertes dans le pétrole et les roches sédimentaires.

2.4. Applications des métalloporphyrines

La chimie de métalloporphyrines est un vaste domaine très intéressant en chimie, pharmacologie, biochimie, catalyse industrielle et processus photochimiques :

- Les complexes porphyriniques du magnésium, du fer et du cobalt sont des composés organiques directement impliqués dans la croissance, le développement et la reproduction d'un organisme et permettent de maintenir la vie sur Terre¹³⁴.
- Les complexes porphyriniques de nickel et de vanadium se trouvent généralement dans les pétroles, les schistes et les phosphates.
- Les complexes de la porphyrine avec le zinc, le cobalt et le rhodium sont largement utilisés dans le stockage de gaz, les dispositifs photo photoniques, les aimants et la catalyse hétérogène¹³⁵.

3. Propriétés spectrales

Les porphyrines sont des matériaux qui absorbent la lumière dans la nature et sont également appelées pigments de la vie. L'évolution de l'intensité et de la longueur d'onde des spectres

d'absorption UV-Visible des porphyrines apportent des informations très importantes sur leurs états excités et ainsi une variation des substituants périphériques du noyau de la porphyrine pourrait être obtenue. L'étude des propriétés photophysiques de la structure électronique de l'état excité, de la désactivation des porphyrines et de leurs complexes métalliques est d'une grande importance pour évaluer les différentes applications possibles.

Ci-après, nous avons reporté une brève explication du spectre des porphyrines :

La présence d'un système d'électrons π fortement conjugué dans les porphyrines induit une importante absorption dans le visible qui se traduit par un spectre d'absorption particulier. En effet, ces composés sont des chromophores c'est à dire qu'ils absorbent la lumière visible et le proche UV. Ils possèdent deux types de bandes d'absorption dues aux transitions π - π^* à savoir la bande de Soret et les bandes Q.

3.1. Bande de Soret

La bande B ou bande de Soret, très intense ($10^5 < \epsilon < 5.10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), est localisée entre 390 et 430 nm dans le visible et à la frontière du domaine du proche UV. Elle correspond à une transition permise entre l'état fondamental et le deuxième état excité singulet ($S_0 \rightarrow S_2$). La présence de cette bande est caractéristique de l'aromaticité de la porphyrine; son intensité et sa position sont modifiées lorsque le macrocycle est déformé ou que la conjugaison est rompue¹³⁶.

3.2. Bandes Q

Les bandes Q sont situées dans le visible entre 490 et 680 nm et sont responsables de la coloration intense de ces molécules. Moins intenses que la bande de Soret, elles correspondent à une transition permise de l'état fondamental vers le premier état excité singulet ($S_0 \rightarrow S_1$). Le nombre associé à ces bandes est régulièrement de quatre pour les porphyrines base libre et de deux pour les porphyrines métallées.

Les spectres d'absorption électronique des porphyrines montrent différents types de bandes¹³⁷ comme illustrés pour un spectre UV-Visible dans une large gamme de bandes Q sur la figure 13. En fonction du type et de l'intensité des bandes, il est possible d'obtenir des éléments intéressants quant à l'éventuelle substitution ou la possible métallation permettant ainsi de classifier les spectres de la porphyrine.

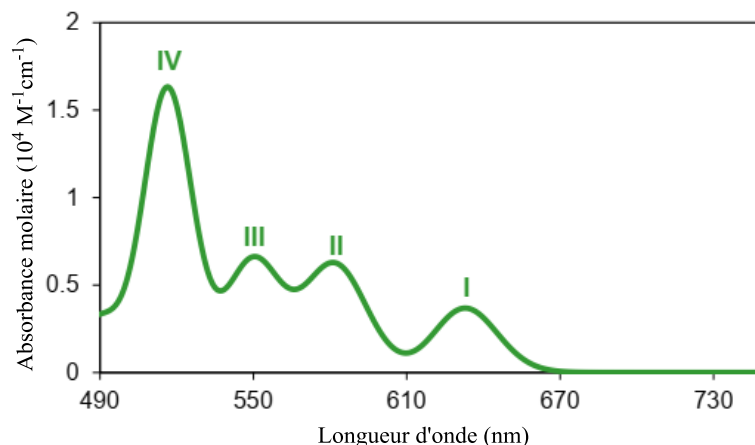


Figure 13: Spectre UV-Vis d'une porphyrine base libre dans la région de 490 à 680 nm (Bande Q)

- Etioporphyrines :

On obtient quatre types de bandes dans les spectres d'absorption d'une porphyrine à base libre, représentés par des nombres romains et placés en fonction de la longueur d'onde croissante (IV, III, II et I). Les intensités de ces bandes Q sont dans l'ordre $\text{IV} > \text{III} > \text{II} > \text{I}$, les spectres associés sont de type etio et les porphyrines sont nommées « étioporphyrines ». Ce type de spectres est représentatif de toutes les porphyrines dans lesquelles les substituants situés sur les huit positions β (c'est-à-dire sur les atomes de carbone pyrroliques externes) du macrocycle ne possèdent pas d'électrons π .

- Rhodoporphyrines :

Dans le cas où les substituants situés sur les huit positions β sont des groupements possédant des électrons π , les intensités relatives des bandes Q associées montrent une légère modification : l'ordre des bandes Q est le suivant $\text{III} > \text{IV} > \text{II} > \text{I}$. Les spectres ainsi obtenus sont de type rhodo et les porphyrines sont appelées « rhodoporphyrines ».

Dans le cas où deux groupements d'électrons π sont liés à deux unités pyrroliques opposées, on obtient un spectre de type oxo-rhodo où l'intensité des bandes est réduite dans l'ordre suivant $\text{III} > \text{II} > \text{IV} > \text{I}$.

- Phylloporphyrines :

Lorsque les positions β du macrocycle ne sont pas substituées, l'intensité de la bande Q varie suivant l'ordre $\text{IV} > \text{II} > \text{III} > \text{I}$ et le spectre associé est de type phyllo et les porphyrines sont nommées « phylloporphyrines ».

3.3. Transitions électroniques

L'importance des porphyrines et de leurs dérivés dans les processus de la vie a conduit de nombreux scientifiques à étudier les caractéristiques des bandes B et Q dans le spectre UV-visible des porphyrines non métallées en s'intéressant à leur structure et à leur multiplicité^{127,138}.

En 1961, Martin Gouterman¹³⁹ a mis au point une théorie appelée modèle « à quatre orbitales » qui permet de rationaliser la densité électronique dans les orbitales moléculaires des porphyrines. Ce modèle est illustré à la figure 14.

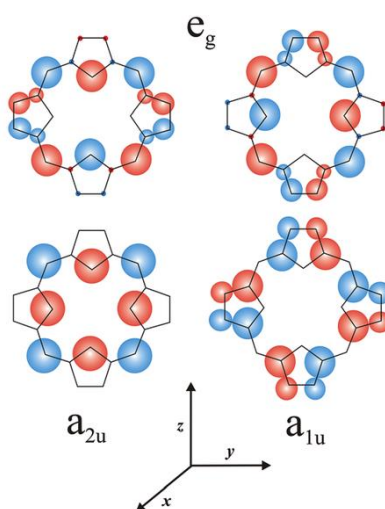


Figure 14: Représentation des orbitales moléculaires a_{1u} , a_{2u} et e_g selon le modèle de Gouterman.

Dans ce modèle à quatre orbitales, les porphyrines possèdent deux ensembles d'orbitales : deux orbitales π occupées les plus hautes en énergie appelées HOMO et deux orbitales π^* inoccupées appelées LUMO les plus basses en énergie. Les orbitales HOMO-1 et HOMO renferment respectivement les orbitales a_{1u} et a_{2u} : a_{1u} est localisée principalement sur les atomes C_α et C_β , a_{2u} est localisée sur les azotes pyrroliques et les carbones méso¹⁴⁰. Les orbitales LUMO sont reconnues comme étant un ensemble d'orbitales dégénérées e_g situées sur le macrocycle.

Les transitions électroniques entre les OM liantes (a_{1u} , a_{2u}) et les OM antiliantes (e_g), reportées sur la figure 15, sont à l'origine de l'apparition des bandes d'absorption dans les spectres UV-Vis associés aux porphyrines¹²⁷.

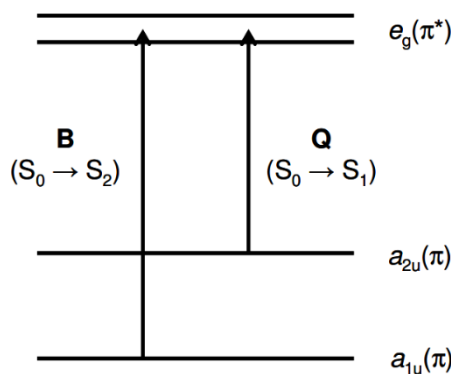


Figure 15: Transitions électroniques

La transition $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ conduit à l'apparition de quatre pics d'absorption donc quatre bandes d'absorption dont deux sont orientées suivant x et deux suivant y. Les composantes Q_x et Q_y sont aussi composées de deux types d'excitations vibratoires Q (0,0) à basse énergie et Q (1,0) à haute énergie. Ainsi, dans l'ordre d'énergie croissante, les quatre bandes d'absorption s'écrivent sous la forme $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ et $Q_y(1,0)$.

Lors du processus de métallation, on voit apparaître une bande intense déplacée à 420-425 nm dans la région de Soret et deux bandes Q de faibles intensités dans la région 540-600 nm. Ces bandes d'absorption sont assignées aux transitions intra-ligand $\pi-\pi^*$ de la porphyrine¹⁴¹.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'octaéthylporphyrines (OEP)₂ caractérisée par huit groupements éthyle liés aux carbones β des groupements pyrroliques. (Figure 16)

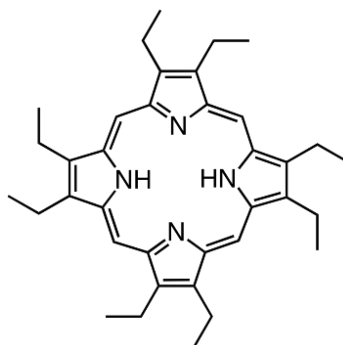


Figure 16 : Structure de l'octaéthylporphyrine

Dans ce composé, deux atomes d'azote de type imine et deux d'azote de type amine sont symétriquement présents à l'intérieur du macrocycle. En raison du caractère acide des protons des deux groupements amine, l'octaéthylporphyrine peut être facilement déprotonée (molécule dibasique) pour créer un ligand anionique tétradentaté pouvant être coordonné pour former un complexe métallique¹⁴².

CHAPITRE II : ETUDE DFT DE L'OCTAETHYLPORPHYRINE DE VANADYLE

I. Méthodologie

Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs DFT/B3LYP/6-31G(d) pour déterminer le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome de vanadium afin de vérifier si la base choisie est adéquate. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant

Tableau 6 : Energie des différents états de l'atome de Vanadium (u.a)

V (Quartet)	-943,823703	[Ar]3d ³ 4s ²	⁴ F _{3/2}
V ⁺ (Quintet)	-943,568664	[Ar]3d ³ 4s ¹	⁵ D ₀
V ²⁺ (Quartet)	-943,037359	[Ar]3d ³	⁴ F _{3/2}
V ⁻ (Quintet)	-943,805677	[Ar]3d ⁴ 4s ² / [Ar]3d ⁵ 4s ¹	⁷ S ₃

Sachant que dans les complexes porphyriniques, les porphyrines se comportent comme des molécules dibasiques et l'ion métallique de charge +2, nous avons déterminé les paramètres associés au deuxième potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique dont les valeurs obtenues sont respectivement de 14,56 eV et 0,49 eV. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience¹⁴³⁻¹⁴⁵: 14,65 eV et 0,53 eV.

Ceci nous a conduit, dans la suite de notre travail, à effectuer les calculs DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d) pour optimiser, sans aucune contrainte de symétrie, les structures des différents composés (OEP)H₂, (OEP)²⁻, (VO)²⁺ et (OEP)VO.

Le choix de cette base d'orbitales atomiques a aussi été influencé par des travaux antérieurs¹⁴⁶ utilisant les orbitales f et g sur l'atome de vanadium qui ont montré qu'elles n'avaient aucune influence sur les paramètres structuraux : les différences les plus importantes entre les distances de liaison et les angles de valence sont très faibles respectivement de l'ordre de 0,001 Å et 0,01°.

Afin de confirmer la présence des minimums locaux sur la surface d'énergie potentielle (fréquences positives), des calculs de fréquences de vibration harmoniques ont été effectués au même niveau de théorie pour comprendre la nature des états stationnaires.

Tous les calculs ont été réalisés et visualisés en utilisant le progiciel Gaussian09¹⁴⁷ et l'interface graphique GaussView¹⁴⁸.

II. Résultats et discussions

1. (OEP)H₂ / (OEP)²⁻

1.1. Paramètres structuraux

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé la numérotation IUPAC reportée sur la figure suivante.

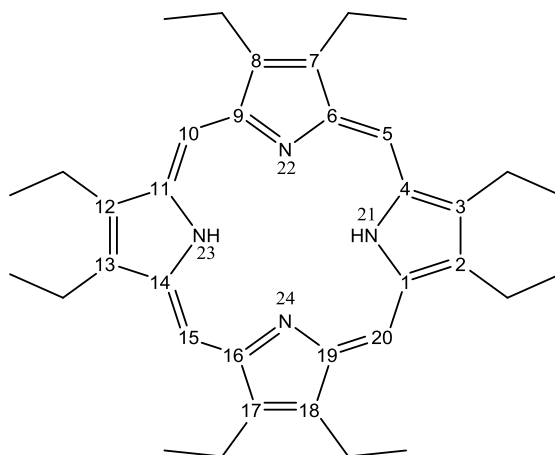


Figure 17 : Numérotation atomique pour l'octaéthylporphyrine

Les structures géométriques de l'octaethylporphyrine base libre et de l'octaethylporphyrine doublement déprotonée ont été optimisées (Figure 18).

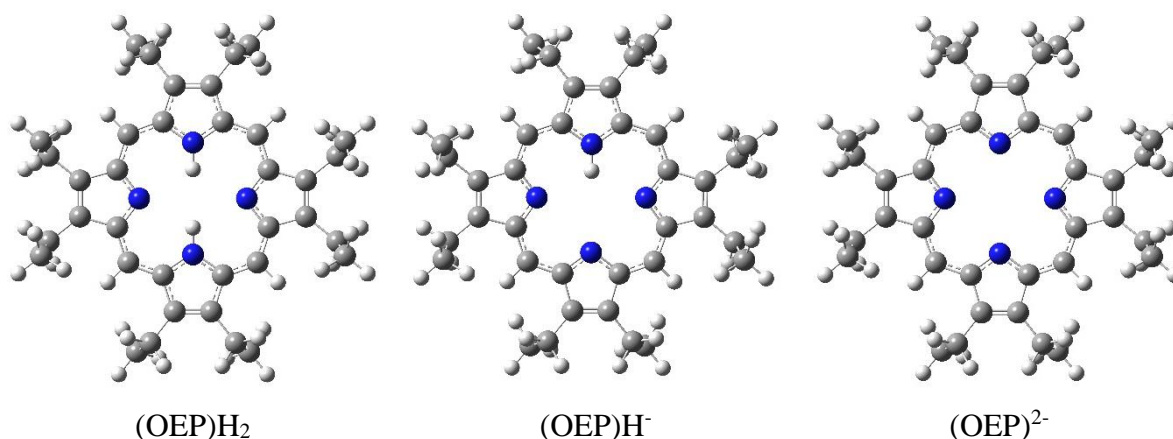


Figure 18 : Structures des composés (OEP)H₂, (OEP)H⁻ et (OEP)²⁻

Les principaux paramètres structuraux optimisés sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres structuraux de (OEP)H₂, (OEP)H⁻ et (OEP)²⁻ (DFT/B3LYP/6-31G(d))

Distance (Å)							
	(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻		(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻
C ₁ -C ₂	1.444	1.477	1.478	C ₁₈ -C ₁₉	1.470	1.475	1.478
C ₂ -C ₃	1.383	1.370	1.375	C ₁ -C ₂₀	1.394	1.403	1.412
C ₃ -C ₄	1.444	1.477	1.478	C ₁₉ -C ₂₀	1.401	1.406	1.412
C ₄ -C ₅	1.394	1.406	1.412	N ₂₁ -C ₄	1.370	1.350	1.351
C ₅ -C ₆	1.401	1.403	1.412	N ₂₁ -C ₁	1.370	1.350	1.351
C ₆ -C ₇	1.470	1.475	1.478	N ₂₂ -C ₉	1.362	1.349	1.351
C ₇ -C ₈	1.366	1.370	1.375	N ₂₂ -C ₆	1.362	1.359	1.351
C ₈ -C ₉	1.470	1.470	1.478	N ₂₃ -C ₁₁	1.370	1.379	1.351
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.406	1.412	N ₂₃ -C ₁₄	1.370	1.379	1.351
C ₁₀ -C ₁₁	1.394	1.396	1.412	N ₂₄ -C ₁₆	1.362	1.349	1.351
C ₁₁ -C ₁₂	1.444	1.444	1.478	N ₂₄ -C ₁₉	1.362	1.359	1.351
C ₁₂ -C ₁₃	1.383	1.382	1.375	H ₂₅ -C ₅	1.085	1.089	1.091
C ₁₃ -C ₁₄	1.444	1.444	1.478	H ₂₆ -C ₁₀	1.085	1.086	1.091
C ₁₄ -C ₁₅	1.394	1.396	1.412	H ₂₇ -C ₁₅	1.085	1.086	1.091
C ₁₅ -C ₁₆	1.401	1.406	1.412	H ₂₈ -C ₂₀	1.085	1.089	1.091
C ₁₆ -C ₁₇	1.470	1.470	1.478	H ₂₉ -N ₂₁	1.015	1.026	-
C ₁₇ -C ₁₈	1.366	1.370	1.375	H ₃₀ -N ₂₃	1.015	-	-

Angle (°)							
	(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻		(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻
C ₁ -N ₂₁ -C ₄	110,74	106,49	107,37	C ₃ -C ₂ -C ₁	107,58	105,58	105,74
C ₆ -N ₂₂ -C ₉	105,38	106,34	107,36	C ₈ -C ₇ -C ₆	105,79	106,02	105,74
C ₁₄ -N ₂₃ -C ₁₁	110,74	110,49	107,37	C ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₁	107,58	107,83	105,74
C ₁₉ -N ₂₄ -C ₁₆	105,38	106,34	107,36	C ₁₈ -C ₁₇ -C ₁₆	105,79	105,40	105,74
N ₂₁ -C ₁ -C ₂	107,05	111,18	110,57	N ₂₁ -C ₁ -C ₂₀	125,26	123,96	124,58
N ₂₂ -C ₆ -C ₇	111,52	110,64	110,57	N ₂₁ -C ₄ -C ₅	125,26	123,96	124,58
N ₂₃ -C ₁₁ -C ₁₂	107,05	106,92	110,57	C ₅ -C ₆ -N ₂₂	125,02	125,58	124,58
N ₂₄ -C ₁₆ -C ₁₇	111,52	111,60	110,57	N ₂₂ -C ₉ -C ₁₀	125,02	122,77	124,58
C ₂₀ -C ₁ -C ₂	127,69	124,86	124,84	C ₁₀ -C ₁₁ -N ₂₃	125,26	127,00	124,58
C ₅ -C ₆ -C ₇	123,46	123,78	124,84	N ₂₃ -C ₁₄ -C ₁₅	125,26	127,00	124,58
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	127,69	126,08	124,84	C ₁₅ -C ₁₆ -N ₂₄	125,02	122,77	124,58
C ₁₅ -C ₁₆ -C ₁₇	123,46	125,63	124,84	C ₂₀ -C ₁₉ -N ₂₄	125,02	125,58	124,58
C ₆ -C ₅ -C ₄	127,76	128,30	128,16	H ₃₀ -N ₂₃ -C ₁₁	124,63	124,75	-
C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	127,76	127,18	128,16	H ₃₀ -N ₂₃ -C ₁₄	124,63	124,75	-
C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₄	127,76	127,18	128,16	H ₂₉ -N ₂₁ -C ₄	124,63	-	-
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₁	127,76	128,30	128,16	H ₂₉ -N ₂₁ -C ₁	124,63	-	-

Angle dièdre (°)			
	(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻
C ₄ -C ₃ -C ₂ -C ₁	0,00	0,00	0,00
C ₉ -C ₈ -C ₇ -C ₆	0,00	-0,02	0,00
C ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₁	0,00	0,00	0,00
C ₁₉ -C ₁₈ -C ₁₇ -C ₁₆	0,00	0,02	0,00
N ₂₂ -C ₆ -C ₅ -C ₄	-1,07	-1,31	-1,54
N ₂₃ -C ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	0,68	0,60	1,54
N ₂₄ -C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₄	-1,07	-1,23	-1,54
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₁ -N ₂₁	0,68	1,57	1,54

On peut noter que les noyaux pyrroliques associés sont pratiquement planaires donc sans distorsion de géométrie avec des angles dièdres proches de 0°. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature¹⁴⁹.

1.2. Énergies libres de formation de Gibbs : déprotonation de (OEP)H₂

La déprotonation de la base libre de l'octaethylporphyrine, conduisant aux espèces monoanioniques et dianionique par perte d'un ou deux protons, mène à des réactions endothermiques avec des énergies de l'ordre de 367,2 kcal.mol⁻¹ pour la première étape et 451,4 kcal.mol⁻¹ pour la deuxième étape comme on peut le voir sur le tableau 8.

Tableau 8 : Energies de déprotonation

	Composés	E (u.a)	ΔE (Kcal/mol)
Octaethylporphyrine	Libre (OEP)H ₂	-1618.605763	-
	Monoanionique (OEP)H ⁻	-1618.020612	367.19
	Dianionique (OEP) ²⁻	-1617.301301	451.38

Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature par Y-B. Yin¹⁴⁹ (378,1 kcal mol⁻¹ et 478,6 kcal mol⁻¹) ainsi qu'avec les données énergétiques relatives récemment rapportées par Furuta et coll. en phase gazeuse pour des porphyrines substituées par différents groupements aryle¹⁵⁰. La différence obtenue est certainement due à l'effet de la substitution des groupements aryles par des groupements éthyles dans notre travail.

1.3. Charge de Mulliken

La détermination des charges atomiques joue un rôle important pour leur application en chimie quantique. Elles sont situées au niveau des atomes suite à la redistribution des électrons dans le système moléculaire. Bien qu'elles ne soient pas liées directement aux propriétés physiques des

molécules et ne puissent pas être observés expérimentalement, elles permettent de comprendre la distribution de la densité électronique dans un système d'atomes connectés et de prévoir certaines propriétés chimiques des molécules telles que la structure électronique, le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire¹⁵¹. Les charges atomiques nettes de Mulliken sont présentées dans le tableau 9.

Tableau 9: Charges de Mulliken

Atomes	(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻	Atomes	(OEP)H ₂	(OEP)H ⁻	(OEP) ²⁻
C₁	0,373	0,291	0,282	C₁₄	0,373	0,37	0,282
C₂	0,044	0,044	0,032	C₁₅	-0,291	-0,312	-0,327
C₃	0,044	0,044	0,032	C₁₆	0,318	0,306	0,282
C₄	0,373	0,291	0,282	C₁₇	0,057	0,046	0,032
C₅	-0,291	-0,307	-0,327	C₁₈	0,057	0,04	0,032
C₆	0,318	0,298	0,282	C₁₉	0,318	0,298	0,282
C₇	0,057	0,04	0,032	C₂₀	-0,291	-0,307	-0,327
C₈	0,057	0,046	0,032	N₂₁	-0,79	-0,554	-0,521
C₉	0,318	0,306	0,282	N₂₂	-0,696	-0,61	-0,521
C₁₀	-0,291	-0,312	-0,327	N₂₃	-0,79	-0,789	-0,521
C₁₁	0,373	0,37	0,282	N₂₄	-0,696	-0,61	-0,521
C₁₂	0,044	0,033	0,032	H₂₉	0,413	-	-
C₁₃	0,044	0,033	0,032	H₃₀	0,413	0,426	-

L'analyse des résultats montrent que les 4 atomes d'azote N₂₁, N₂₂, N₂₃ et N₂₄ possèdent des charges négatives ; ce seront donc les centres privilégiés pour une attaque électrophile. Les carbones C₅, C₁₀, C₁₅ et C₂₀ des ponts méthyle liants les noyaux pyrroliques ont respectivement pour (OEP)H₂, (OEP)H⁻ et (OEP)²⁻ des charges négatives mais relativement plus faibles que celles associées aux atomes d'azotes. En ce qui concerne les deux atomes d'hydrogène liés aux azotes hybridé sp³, ils possèdent des valeurs positives et seront donc des centres électrophiles.

1.4. Cartes d'isodensité

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est représenté comme carte d'isodensité pour obtenir des informations utiles pouvant expliquer l'électronégativité ainsi que la réactivité chimique. Les isosurfaces électroniques obtenues pour une isovalue de $4 \cdot 10^{-3}$, en phase gazeuse, pour les composés

(OEP)H₂, (OEP)H⁻ et (OEP)²⁻ sont rapportées sur la figure suivante :

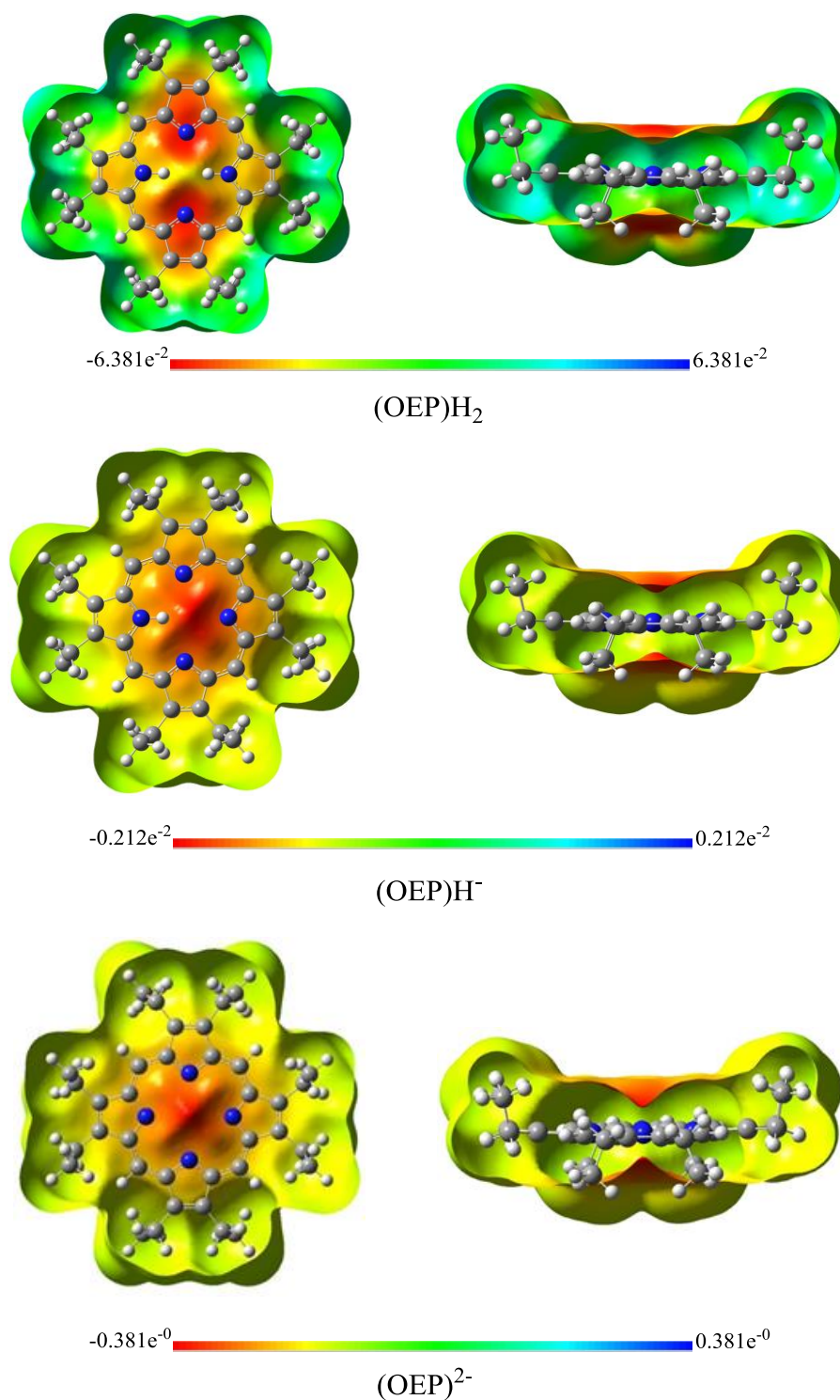


Figure 19: Potentiel électrostatique calculé en phase gazeuse pour (OEP)H₂, (OEP)H⁻ et (OEP)²⁻

Région rouge : riche en électrons, **région bleue** : déficiente en électrons, **région jaune** : densités électroniques faibles.

Les régions colorées en rouge correspondent aux sites où le potentiel électrostatique est négatif donc à l'attraction maximum et à une forte densité électronique. Au niveau des surfaces moléculaires

étudiées, elles sont situées sur les atomes d'azote hybridés sp^2 pour la base libre (OEP) H_2 , au milieu des 3 atomes d'azote non hydrogénés pour (OEP) H^- et au centre de l'anneau porphyrinique pour le dianion (OEP) $^{2-}$ respectivement pour les valeurs -0.069, -0.197 et -0.381.

1.5. Orbitales moléculaires frontières

Les orbitales moléculaires frontières (OMF) reflètent l'activité chimique et jouent un rôle important en réactivité^{152,153}. Pour se faire nous avons déterminé, pour les deux composés, l'énergie des deux niveaux orbitaux HOMO et LUMO ainsi que leur différence $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ qui est un indicateur de stabilité pour une molécule¹⁵⁴. Dans la suite de notre travail, nous nous sommes restreints aux systèmes moléculaires (OEP) H_2 et (OEP) $^{2-}$ puisque notre objectif est l'inclusion d'un groupement métallique.

En phase gazeuse et en phase solvatée, les distributions électroniques associées ainsi que leur différence énergétique sont regroupées ci-dessous.

Tableau 10: Energie totale des composés (u.a), des OMF en phases gazeuse et solvatée (eV) et de l'écart énergétiques entre les OMF (eV)
A: Benzonitrile ; B: Tétrachlorométhane ; C: Chloroforme ; D: Benzène

(OEP)H_2					
	Gaz	A	B	C	D
E (u.a)	-1618,605763	-1618,614992	-1618,609171	-1618,611854	-1618,609247
E_(HOMO)	-4,888	-5,169	-4,982	-5,066	-4,984
E_(LUMO)	-1,948	-2,208	-2,032	-2,109	-2,034
ΔE	2,940	2,961	2,950	2,957	2,950
(OEP)$^{2-}$					
	Gaz	A	B	C	D
	-1617,301301	-1617,546744	-1617,422244	-1617,486054	-1617,424326
E_(HOMO)	2,167	-3,444	-0,781	-2,216	-0,829
E_(LUMO)	4,629	-0,725	1,777	0,416	1,731
ΔE	2,462	2,719	2,558	2,632	2,561

L'analyse des résultats montre que les composés sont plus réactifs en phase gazeuse qu'en solution. On peut aussi remarquer qu'à l'état gazeux et en solution, la forme déprotonée (OEP) $^{2-}$ est moins stable donc plus réactive que la forme libre (OEP) H_2 . Ceci est confirmé par les valeurs obtenues pour

l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires frontières $\Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})}$ qui est plus faible pour le composé dianionique. Toutes ces données nous ont conduit à restreindre notre étude pour la représentation des orbitales moléculaires frontières des deux composés $(\text{OEP})\text{H}_2$ et $(\text{OEP})^{2-}$ en phase gazeuse qui est la plus active (figure 20). En effet, des informations utiles et nécessaires sur les structures électroniques de la molécule peuvent être obtenues à partir de l'analyse orbitalaire.

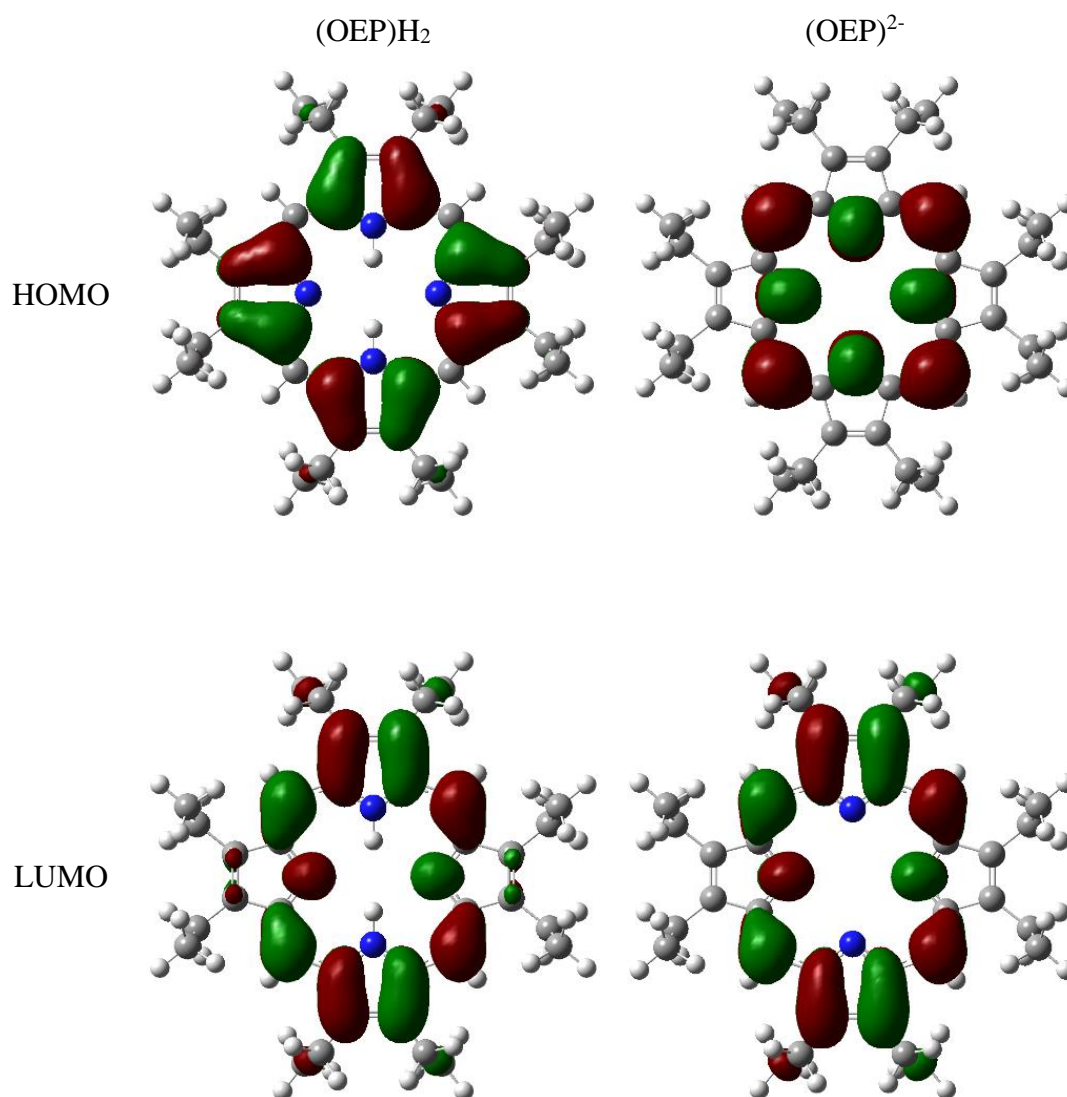


Figure 20: Représentation schématique des orbitales frontières pour $(\text{OEP})\text{H}_2$ et $(\text{OEP})^{2-}$

L'analyse des densités électroniques nous permet de constater que les orbitales moléculaires frontières sont localisées comme suit :

✓ HOMO :

- pour $(\text{OEP})\text{H}_2$ sur les liaisons C-C des noyaux pyrroliques
- pour $(\text{OEP})^{2-}$ sur les atomes d'azotes et les quatre ponts méthyliques du macrocycle.

✓ LUMO :

- pour (OEP)H₂ sur les liaisons C-C des noyaux pyrroliques porteurs des azotes hydrogénés, les deux atomes d'azotes et les quatre atomes de carbone associés aux deux autres noyaux pyrroliques.
- pour (OEP)²⁻ sur les liaisons C-C des noyaux pyrroliques porteurs des azotes hydrogénés, les deux atomes d'azotes et les deux atomes de carbone adjacents associés aux deux autres noyaux pyrroliques.

La porphyrine dianionique (OEP)²⁻ se comportera donc comme une molécule dibasique qui contribuera certainement par son orbitale occupée HOMO lors d'une réaction de métallation.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement général des octaéthylporphyrines base libre et dianionique via la détermination des paramètres globaux de réactivité dérivés de la DFT.

1.6. Descripteurs globaux et locaux de réactivité

Les grandeurs^{36,155} suivantes : potentiel chimique électronique (μ), dureté (η), indice global d'électrophilicité (ω), indice global de nucléophilicité (N) ont pu être évaluées grâce à l'étude orbitalaire réalisée ci-dessus. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11: Descripteurs globaux de la réactivité pour (OEP)H₂ et (OEP)²⁻ en eV

Composé	E _{HOMO}	E _{LUMO}	μ	η	ω	N
(OEP)H ₂	-4,88826	-1,94806	-3,41816	2,94019	1,98691	4,23174
(OEP) ²⁻	2,16712	4,62866	3,39789	2,46154	2,34520	11,28712

Les valeurs de la dureté η et de l'indice du caractère électrophile ω pour (OEP)²⁻ impliquent une plus grande réactivité pour ce composé par rapport à (OEP)H₂. En effet, $\eta((\text{OEP})^{2-}) < \eta((\text{OEP})\text{H}_2)$ de 0,48 eV et $\omega((\text{OEP})^{2-}) > \omega((\text{OEP})\text{H}_2)$ de 0,36 eV. Cette première conclusion nous permet d'avancer qu'une éventuelle complexation par un métal chargé +2 sera préférentiellement réalisée sur l'anion.

Après avoir déterminé les paramètres globaux de la réactivité, il est intéressant de calculer les descripteurs locaux^{156,157} qui nous permettront de définir les sites les plus réactifs du composé vis à vis d'une attaque nucléophile ou électrophile.

Les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont regroupées dans le tableau suivant où $q(\text{N})$, $q(\text{N}+1)$ et $q(\text{N}-1)$ désignent respectivement les charges atomiques de Mulliken pour les espèces

neutre (N), cationique (N + 1) et anionique (N-1).

Tableau 12: Descripteurs locaux de réactivité pour (OEP)H₂ et (OEP)²⁻

Atome	(OEP)H ₂						
	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f _k ⁺	f _k ⁻	ω _k	N _k
N21	-0,52154	-0,51850	-0,53355	0,00304	0,01201	0,00604	0,05082
N22	-0,57030	-0,60613	-0,58592	-0,03583	0,01562	-0,07119	0,06610
N23	-0,52154	-0,51850	-0,53355	0,00304	0,01201	0,00604	0,05082
N24	-0,57030	-0,60613	-0,58592	-0,03583	0,01562	-0,07119	0,06610
H30	0,46938	0,46763	0,47143	-0,00175	-0,00205	-0,00348	-0,00868
H29	0,46938	0,46763	0,47143	-0,00175	-0,00205	-0,00348	-0,00868
Atome	(OEP) ²⁻						
	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f _k ⁺	f _k ⁻	ω _k	N _k
N21	-0,43948	-0,47514	-0,38035	-0,03566	-0,05913	-0,08363	-0,66741
N22	-0,43949	-0,43809	-0,38036	0,00140	-0,05913	0,00328	-0,66741
N23	-0,43948	-0,47514	-0,38035	-0,03566	-0,05913	-0,08363	-0,66741
N24	-0,43949	-0,43809	-0,38036	0,00140	-0,05913	0,00328	-0,66741

En ce qui concerne (OEP)H₂, on peut noter que les atomes d'azote présentent deux comportements différents. En effet on peut les séparer en deux groupes distincts de valeurs de N_k (0.051 et 0,066) correspondant à deux couples d'atomes : (N₂₁, N₂₃) et (N₂₄, N₂₂).

Pour le dianion (OEP)²⁻, les quatre atomes d'azote sont équivalents. Ils présentent la même valeur pour l'indice de nucléophilie locale (-0.667) donc auront autant de chance de réagir.

2. Oxyde de Vanadyle (VO)²⁺

L'atome de vanadium a la configuration électronique suivante : [Ar] 4s² 3d³.

Dans l'ion vanadyle VO²⁺, le vanadium partage deux de ses électrons avec l'oxygène et la configuration résultante est donc de type 3d¹. De ce fait, VO²⁺ est équivalent à V⁴⁺ puisque ce composé est chargé (2+).

Le diagramme des niveaux énergétiques des orbitales d pour l'ion vanadyle est illustré à la figure 21.

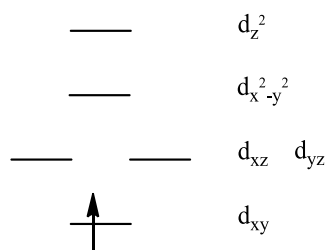


Figure 21: Energie de l'orbitale d de l'ion vanadyle (VO^{2+})

On peut noter que le seul électron d est situé sur une orbitale σ non liante.

2.1. Paramètres structuraux et électroniques

L'optimisation de cet ion nous a permis de déterminer la distance de liaison $d(\text{VO})=1.495\text{Å}$, le moment dipolaire $\mu=4.28$ Debye et des charges respectives de 1.93 sur V et 0.07 sur O.

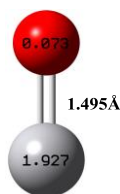


Figure 22: Charges électroniques de l'ion vanadyle

2.2. Etude énergétique

L'oxyde de vanadyle, système à couches ouvertes de 31 électrons, peut être soit à l'état doublet soit à l'état quadruplet. Nous avons tout d'abord défini l'état le plus stable avant de conduire notre étude, les résultats énergétiques sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau 13: Energie des différents états de l'oxyde de vanadyle en u.a

	Doublet	Quadruplet
VO^{2+}	-1018,246533	-1018,155814

L'énergie totale de l'état doublet étant est plus faible que celle de l'état quadruplet d'environ 240 KJ/mol, nous n'avons donc considéré que l'état doublet.

2.3. Orbitales moléculaires frontières

Les orbitales HOMO et LUMO ont été schématisées dans la figure 23 :

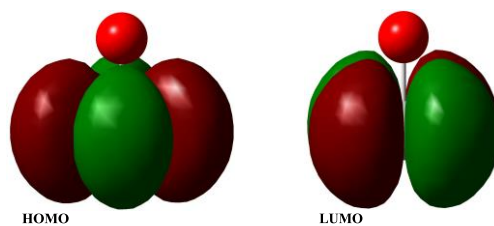


Figure 23: Orbitales moléculaires de $(VO)^{2+}$

On peut remarquer que tout le champ électronique est concentré sur l'atome de vanadium et que la principale contribution de l'orbitale atomique pour l'HOMO est d_{xy} alors que pour la LUMO c'est $d_{x^2-y^2}$. Ce comportement explique le fait que le fragment $(VO)^{2+}$ est une espèce capable de recevoir des électrons via l'orbitale moléculaire LUMO.

3. Octaéthylporphyrine de vanadyle [OEP(VO)]

3.1. Paramètres structuraux

L'octaéthylporphyrine de vanadyle présente une structure d'équilibre pyramidale à base carrée où le métal est pentacoordonné, situé au-dessus du plan des quatre atomes d'azote et lié perpendiculairement à un atome d'oxygène terminal comme illustré sur la figure 24 avec le schéma de numérotation atomique.

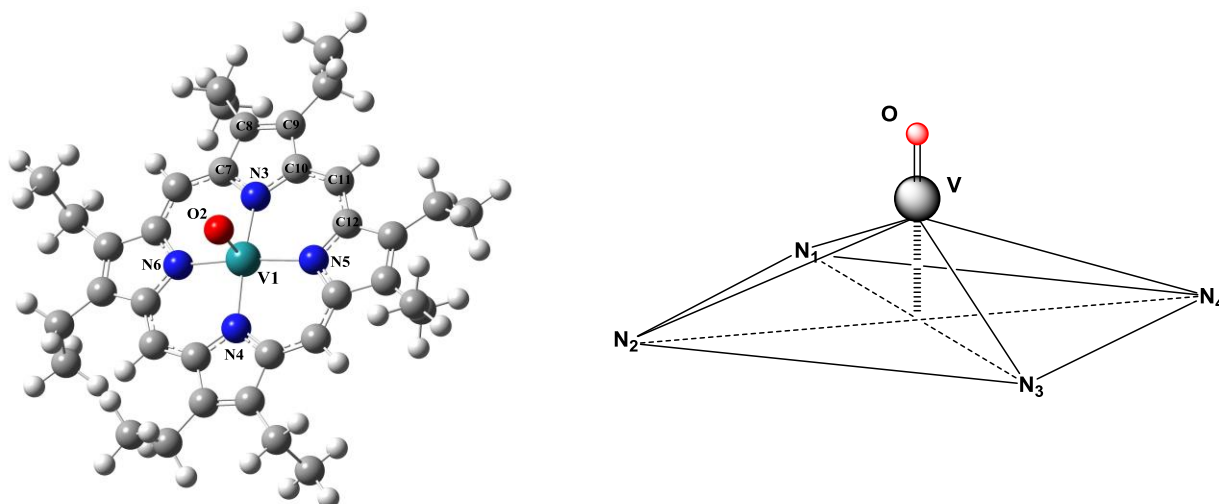


Figure 24: Structure de l'octaéthylporphyrine de vanadyle et esquisse latérale présentant l'orientation des atomes de vanadium et d'oxygène.

Les principaux paramètres structuraux du composé étudié (OEP)VO en phase gazeuse et en présence de différents solvants : Benzonitrile, Chloroforme, Tétrachlorométhane, Benzène sont répertoriés dans le tableau suivant.

Tableau 14: Principaux paramètres structuraux

	Phase gazeuse	Phase solvatée			
		C ₇ H ₅ N	CCl ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₆
Distances (Å)					
V-O	1.571	1.584	1.576	1.580	1.576
V-N	2.096	2.090	2.094	2.092	2.094
C ₇ -N ₃	1.376	1.378	1.377	1.378	1.377
C ₈ -C ₉	1.372	1.374	1.373	1.373	1.373
C ₇ -C ₈	1.450	1.449	1.450	1.449	1.450
C ₁₀ -C ₁₁	1.391	1.391	1.391	1.390	1.391
Angles (°)					
N-V-N	86.2	86.4	86.3	86.3	86.3
N-V-O	104.9	104.6	104.8	104.7	104.8
C ₉ -C ₈ -C ₇	106.5	106.5	106.5	106.5	106.5
C ₈ -C ₇ -N ₃	110.5	110.6	110.5	110.5	110.5
C ₇ -N ₃ -C ₁₀	105.9	105.8	105.9	105.8	105.9
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	126.4	126.3	126.3	126.3	126.3
Déplacement hors du plan moléculaire					
$\Delta(V-P_{4N})$	0.543	0.528	0.536	0.530	0.536

Dans l'octaéthylporphyrine de vanadyde, à l'état gazeux, on remarque que les distances vanadium-azote sont pratiquement égales de l'ordre de 2.10 Å et que les anneaux pyrroliques conservent une structure quasi plane. De plus, l'écart entre l'atome de vanadium et le plan moyen formé par les quatre atomes d'azote $\Delta(V-P_{4N})$ est de l'ordre de 0.53 Å dans la direction VO. Ces données sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux de la littérature¹⁵⁸⁻¹⁶⁰.

De même, on peut noter que la valeur de l'écart entre V et le plan des quatre N est inférieure en phase solvatée. Ceci peut expliquer le phénomène d'absorption par exemple sur une surface d'apatite qui est plus favorable en solution et plus particulièrement dans le benzonitrile.

Le tableau ci-dessous reporte tous les paramètres structuraux du composé étudié.

Tableau 15: Paramètres structuraux de (OEP)VO en phase gazeuse et dans les différents solvants

A=Benzonitrile, B=Tetrachloromethane, C=Chloroforme, D=Benzène

Distance	Gaz	A	B	C	D	Distance	Gaz	A	B	C	D	Distance	Gaz	A	B	C	D
H ₂₈ -C ₂₄	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	C ₂₁ -C ₂₀	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	C ₁₀ -C ₉	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
H ₂₇ -C ₂₃	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	C ₂₀ -C ₁₉	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	C ₉ -C ₈	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37
H ₂₆ -C ₂₂	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	C ₁₉ -C ₁₇	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	C ₈ -C ₇	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
H ₂₅ -C ₆	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	N ₁₈ -C ₁₇	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	C ₇ -C ₆	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C ₂₄ -C ₁₆	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	C ₁₆ -N ₁₄	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	C ₆ -C ₅	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C ₂₄ -C ₁₇	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	C ₁₆ -C ₁₅	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	C ₅ -C ₁	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
C ₂₃ -C ₁₀	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	C ₁₅ -C ₁₃	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	C ₅ -N ₄	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
C ₂₃ -C ₁₂	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	N ₁₄ -C ₁₂	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	N ₄ -C ₃	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
C ₂₂ -C ₃	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	C ₁₃ -C ₁₂	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	C ₃ -C ₂	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
C ₂₂ -C ₂₁	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	N ₁₁ -C ₇	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	C ₂ -C ₁	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37
C ₂₁ -N ₁₈	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	N ₁₁ -C ₁₀	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	O ₈₆ -V ₈₅	1,57	1,58	1,58	1,58	1,58
Angle	Gaz	A	B	C	D	Angle	Gaz	A	B	C	D	Angle	Gaz	A	B	C	D
H ₂₈ -C ₂₄ -C ₁₆	116,8	116,8	116,8	116,9	116,8	C ₂₄ -C ₁₇ -N ₁₈	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8	C ₉ -C ₈ -C ₇	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5
H ₂₈ -C ₂₄ -C ₁₇	116,8	116,9	116,8	116,8	116,8	C ₁₉ -C ₁₇ -N ₁₈	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5	C ₆ -C ₇ -N ₁₁	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8
C ₁₆ -C ₂₄ -C ₁₇	126,4	126,3	126,3	126,3	126,3	N ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₅	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5	C ₆ -C ₇ -C ₈	124,7	124,6	124,7	124,7	124,7
H ₂₇ -C ₂₃ -C ₁₀	116,8	116,8	116,8	116,9	116,8	C ₁₅ -C ₁₆ -C ₂₄	124,7	124,6	124,8	124,7	124,7	N ₁₁ -C ₇ -C ₈	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5
H ₂₇ -C ₂₃ -C ₁₂	116,8	116,9	116,8	116,8	116,8	N ₁₄ -C ₁₆ -C ₂₄	124,8	124,8	124,7	124,8	124,8	H ₂₅ -C ₆ -C ₇	116,8	116,9	116,8	116,8	116,8
C ₁₀ -C ₂₃ -C ₁₂	126,4	126,3	126,3	126,3	126,3	C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₃	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5	H ₂₅ -C ₆ -C ₅	116,8	116,8	116,8	116,9	116,8
H ₂₆ -C ₂₂ -C ₃	116,8	116,9	116,8	116,8	116,8	C ₁₆ -N ₁₄ -C ₁₂	105,9	105,8	105,9	105,8	105,9	C ₇ -C ₆ -C ₅	126,4	126,3	126,3	126,3	126,3
H ₂₆ -C ₂₂ -C ₂₁	116,8	116,8	116,8	116,9	116,8	C ₁₅ -C ₁₃ -C ₁₂	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5	C ₁ -C ₅ -C ₆	124,7	124,6	124,7	124,7	124,7
C ₂₁ -C ₂₂ -C ₃	126,4	126,3	126,3	126,3	126,3	C ₂₃ -C ₁₂ -N ₁₄	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8	C ₁ -C ₅ -N ₄	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5
C ₂₀ -C ₂₁ -N ₁₈	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5	C ₂₃ -C ₁₂ -C ₁₃	124,7	124,6	124,7	124,7	124,7	N ₄ -C ₅ -C ₆	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8
C ₂₀ -C ₂₁ -C ₂₂	124,7	124,6	124,7	124,7	124,7	N ₁₄ -C ₁₂ -C ₁₃	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5	C ₅ -N ₄ -C ₃	105,9	105,8	105,9	105,8	105,9
C ₂₂ -C ₂₁ -N ₁₈	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8	C ₁₀ -N ₁₁ -C ₇	105,9	105,8	105,9	105,8	105,9	C ₂₂ -C ₃ -N ₄	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8
C ₂₁ -C ₂₀ -C ₁₉	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5	N ₁₁ -C ₁₀ -C ₂₃	124,8	124,8	124,8	124,8	124,8	C ₂₂ -C ₃ -C ₂	124,7	124,6	124,7	124,7	124,7
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₁₇	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5	C ₂₃ -C ₁₀ -C ₉	124,7	124,7	124,7	124,7	124,7	N ₄ -C ₃ -C ₂	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5
C ₂₁ -N ₁₈ -C ₁₇	105,9	105,8	105,9	105,8	105,9	N ₁₁ -C ₁₀ -C ₉	110,5	110,6	110,5	110,5	110,5	C ₃ -C ₂ -C ₁	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5
C ₂₄ -C ₁₇ -C ₁₉	124,7	124,6	124,7	124,7	124,7	C ₁₀ -C ₉ -C ₈	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5	C ₅ -C ₁ -C ₂	106,5	106,5	106,5	106,5	106,5
Angle dièdre	Gaz	A	B	C	D	Angle dièdre	Gaz	A	B	C	D	Angle dièdre	Gaz	A	B	C	D
C ₁₇ -C ₂₄ -C ₁₆ -N ₁₄	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	C ₃ -C ₂₂ -C ₂₁ -N ₁₈	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	C ₇ -N ₁₁ -C ₁₀ -C ₂₃	-178,4	-178,6	-178,5	-178,5	-178,5
C ₁₆ -C ₂₄ -C ₁₇ -N ₁₈	-1,6	-1,4	-1,5	-1,5	-1,5	C ₂₁ -N ₁₈ -C ₁₇ -C ₂₄	179,4	179,4	179,3	179,4	179,3	N ₁₁ -C ₇ -C ₆ -C ₅	-1,6	-1,4	-1,5	-1,5	-1,5
C ₁₂ -C ₂₃ -C ₁₀ -N ₁₁	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	C ₂₄ -C ₁₆ -N ₁₄ -C ₁₂	-178,4	-178,6	-178,5	-0,1	-178,5	C ₇ -C ₆ -C ₅ -N ₄	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1
C ₁₀ -C ₂₃ -C ₁₂ -N ₁₄	-1,6	-1,4	-1,5	-1,5	-1,5	C ₁₆ -N ₁₄ -C ₁₂ -C ₂₃	179,4	179,4	179,3	179,4	179,3	H ₂₅ -C ₆ -C ₅ -N ₄	179,8	179,6	179,8	179,7	179,8
C ₂₁ -C ₂₂ -C ₃ -N ₄	-1,6	-1,4	-1,5	-1,5	-1,5	C ₁₀ -N ₁₁ -C ₇ -C ₆	179,4	179,4	179,3	179,4	179,3	C ₆ -C ₅ -N ₄ -C ₃	-178,4	-178,6	-178,5	-178,5	-178,5

3.2. Etude énergétique

Nous avons calculé les énergies relatives aux différentes espèces intervenant dans notre approche pour évaluer la stabilité thermodynamique du complexe métallé. Les résultats sont groupés dans le tableau 16.

Tableau 16: Energies des différents composés

	E_T	$E_{(OEP)2^-} + E_{(VO)2^+}$	$E_{(OEP)VO}$	$\Delta E(\text{u.a.})$	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
$(OEP)^{2-}$	-1617,301301	-2635,547833	-2636,779119	-1,231286	-772,644077
$(VO)^{2+}$	-1018,246533				

L'analyse du tableau montre que le complexe (OEP)VO est énergétiquement plus stable que les réactifs à l'état isolé de l'ordre de -773 kcal/mole.

3.3. Charges de Mulliken

Les charges atomiques nettes de Mulliken calculées au niveau B3LYP/6-31G(d) sont regroupées dans le tableau 17.

Tableau 17: Charges atomiques nettes de Mulliken de (OEP)VO

(OEP)VO					
Atome	Gaz	C ₇ H ₅ N	CCl ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₆
N₃	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78
N₄	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78
N₅	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78
N₆	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78
V₁	1.22	1.20	1.21	1.21	1.21
O₂	-0.45	-0.52	-0.48	-0.50	-0.48

L'analyse montre que les atomes d'azote et d'oxygène possèdent des charges de Mulliken négatives et sont donc les sites préférentiels pour une attaque électrophile.

Le transfert électronique du cycle porphyrinique vers l'ion vanadyle entraîne une réduction de la charge centrale de ce dernier par rapport à sa valeur formelle (+2). En fait, pour les espèces isolées $(VO)^{2+}$ et $(OEP)^{2-}$, la charge associée à l'atome de vanadium et aux quatre atomes d'azote est respectivement de 1.93 et -0.52. Pour le complexe (OEP) VO, les valeurs étant de 1,22 et -0.78 révèlent l'existence d'un transfert de charge du cycle porphyrinique vers le groupe vanadyle.

Dans ce qui suit, nous allons examiner les interactions donneur-accepteur entre l'atome de vanadium

et les quatre atomes d'azote équivalents du macrocycle porphyrinique par une analyse d'interaction orbitale (NBO) afin d'appréhender le phénomène de complexation.

3.4. Analyse des orbitales naturelles (NBO)

3.4.1. Configurations électroniques de OEP(VO) et VO²⁺

L'analyse NBO nous permet d'obtenir des précisions sur les charges électroniques portées par chacun des atomes et sur la nature des différentes liaisons caractéristique d'un état électronique pour un système donné. En effet, c'est une méthode utilisée pour analyser le transfert de charge, les liaisons intra et intermoléculaires ainsi que l'interaction conjugative dans les systèmes moléculaires. L'analyse de la distribution de la densité électronique en termes d'orbitale de liaison naturelle (NBO) montre que la configuration électronique dans OEP(VO) est [noyau]4s^{0,23}3d^{3,09}4p^{0,5}4d^{0,01} pour l'atome de vanadium et qu'elle varie par rapport à celle de VO²⁺: [noyau] 4s^{0,01}3d^{2,94}4p^{0,02}. En ce qui concerne la charge naturelle associée à l'atome V, elle est de l'ordre de 1,20 dans OEP(VO) et 2 dans VO²⁺.

Les quatre atomes d'azote étant équivalents de configuration : [noyau] 2s^{1,35}2p^{4,23}3p^{0,01} ont une charge naturelle de -0,78 invariante avec l'introduction d'un solvant.

Toutes ces données correspondant aux états isolés et complexés pourraient être une indication quant à l'existence éventuelle d'une liaison dative V-N.

Pour décrire avec précision la distribution électroniques dans les différentes sous-couches des orbitales atomiques afin de confirmer ou d'infirmer les résultats précédents, nous avons réalisé une analyse de populations naturelles sur la structure électronique de l'octaéthylporphyrine de vanadyle.

3.4.2. Distributions électroniques de OEP(VO) et VO²⁺

Une analyse orbitaire est réalisée en considérant toutes les interactions possibles entre les NBO (i) de type Lewis "remplis" (donneur) et les NBO (j) de type non-Lewis "vides" (accepteur) tout en estimant leur importance énergétique par la théorie de perturbations du second ordre. Ces interactions, appelées corrections de "délocalisation" de la structure de Lewis naturelle de l'ordre zéro, conduisent à une donation des NBO remplies de la structure de Lewis vers les orbitales vides non-Lewis. Pour chaque NBO (i) et NBO (j), l'énergie de stabilisation E(2) associée à la délocalisation de i vers j (i → j) est estimée par :

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

où

- q_i est l'occupation de l'orbitale NBO (i),
- ϵ_i, ϵ_j sont des éléments diagonaux (énergies des orbitales),
- $F(i,j)$ est l'élément non diagonale de la matrice Fock NBO.

Pour les deux composés, la composition orbitalaire correspondant à la distribution d'électrons dans les sous-couches de valence et de Rydberg ainsi que la population électronique associée aux deux atomes N et V sont reportées dans le tableau 18.

Tableau 18: Composition des orbitales en interaction sélectionnées (spin α et β) des atomes V et N avec leurs populations pour (OEP)VO

Atome	Orbitales		Composition orbitalaire	Population
V	Valence	spin α	$0.12(4s) + 0.63(3d_{xy}) + 0.27(3d_{xz}) + 0.27(3d_{yz}) + 0.57(3d_{x^2-y^2}) + 0.38(3d_{z^2})$	2.489
		Spin β	$0.11(4s) + 0.09(3d_{xy}) + 0.22(3d_{xz}) + 0.22(3d_{yz}) + 0.11(3d_{x^2-y^2}) + 0.33(3d_{z^2})$	1.324
	Rydberg	spin α	$0.002(3d_{xy}) + 0.0003(3d_{xz}) + 0.0003(3d_{yz}) + 0.002(3d_{x^2-y^2}) + 0.001(3d_{z^2})$	0.011
		spin β	$0.001(3d_{xy}) + 0.0004(3d_{xz}) + 0.0004(3d_{yz}) + 0.001(3d_{x^2-y^2}) + 0.001(3d_{z^2})$	0.009
N	Valence	spin α	$0.66(2s) + 0.75(2p_x) + 0.62(2p_y) + 0.72(2p_z)$	2.768
		spin β	$0.66(2s) + 0.75(2p_x) + 0.64(2p_y) + 0.72(2p_z)$	2.781
	Rydberg	spin α	$0.001(3s) + 0.002(3p_x) + 0.001(3p_y) + 0.001(3p_z)$	0.007
		spin β	$0.001(3s) + 0.002(3p_x) + 0.002(3p_y) + 0.001(3p_z)$	0.007

L'analyse des données a montré que les orbitales de Rydberg n'interagissent pas dans l'interaction entre les quatre azotes avec le vanadium puisque les coefficients associés à ces orbitales tendent vers 0. De ce fait, le transfert électronique aura certainement lieu des atomes d'azote du macrocycle vers le vanadium de l'ion vanadyle (VO)²⁺.

Dans le tableau suivant sont regroupés les valeurs obtenues pour l'énergie de stabilisation $E(2)$, la différence d'énergie entre les orbitales NBO (i) et NBO (j) ainsi que celles associées aux éléments non diagonaux de la matrice de Fock $F(i,j)$: les paires isolées sont numérotées et notées (LP) ou

(LP *) (1 pour une LP, 2 pour deux LP...), les NBO (j) sont les orbitales Rydberg (RY *) non Lewis.

Tableau 19: Principales interactions NBO.

^a énergie de stabilisation du second ordre. ^b différence d'énergie entre les NBO donateurs (i) et accepteurs (j). ^c éléments non diagonaux de la matrice de Fock.

LP : Paire libre, RY : Orbital Rydberg

NBO donneur (i)	NBO accepteur (j)	E ⁽²⁾ ^a (Kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (u.a)	F(i,j) ^c (u.a)
LP (1) N	LP (2) V	12.75	0.35	0.087
LP (1) N	LP* (3) V	15.45	0.56	0.118
LP (1) N	LP* (4) V	2.70	0.66	0.055
LP (1) N	LP* (5) V	17.62	0.66	0.140
LP (1) N	LP* (6) V	3.16	0.59	0.056
LP (1) N	RY* (1) V	0.23	1.08	0.021
LP (1) N	RY* (3) V	0.06	1.34	0.012
LP (1) N	RY* (4) V	0.39	1.34	0.031
LP (1) N	RY* (5) V	0.05	1.11	0.010
LP (1) N	RY* (6) V	0.31	1.94	0.033
LP (1) N	RY* (13) V	0.05	2.74	0.016
LP (1) N	RY* (16) V	0.05	2.88	0.016

On peut noter que les principales interactions donnant la plus forte stabilisation se font de la paire libre de l'azote LP (1) N vers LP* (5) V, LP* (3) V et LP (2) V pour des énergies de 17.6, 15.5 et 12.8 kcal/mol. On sait que plus la valeur de E⁽²⁾ est grande et plus l'interaction entre les donateurs d'électrons et l'accepteur est importante et plus le degré de conjugaison de l'ensemble du système est important¹⁶¹.

De ce fait, on peut conclure que la stabilité du complexe OEP(VO) est principalement déterminée, par donation directe, entre les orbitales occupées des quatre atomes d'azote et les orbitales vacantes du vanadium.

L'énergie totale d'interaction donneur-accepteur obtenue pour une seule liaison V-N est comparable à celle relevée dans la littérature pour des composés analogues de l'octaméthylporphyrine de cuivre et d'étain : CuOMP¹⁶² et SnOMP¹⁶³.

3.5. Analyse orbitalaire

Des informations utiles sur les structures électroniques de la molécule peuvent être obtenues à partir de l'analyse orbitalaire. La métalloporphyrine étudiée est formée d'un groupement métallique à l'état d'oxydation +II faisant intervenir son orbitale vacante LUMO et d'une porphyrine dianionique se comportant comme une molécule dibasique qui contribue avec son orbitale occupée HOMO rapportée dans la figure suivante.

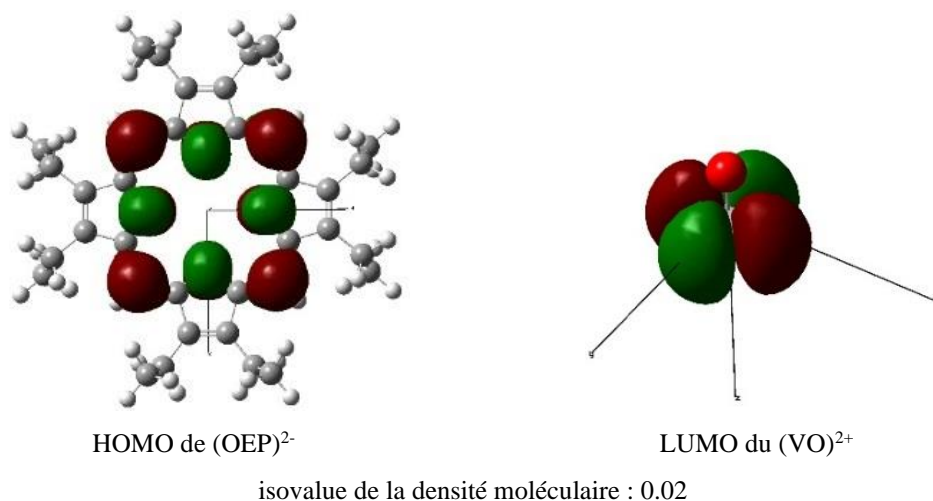


Figure 25: Représentation des orbitales moléculaires intervenant lors de la complexation

On peut noter que dans le plan $x\hat{o}y$, la densité électronique du dianion est située au-dessus des quatre atomes d'azote et que l'ion vanadium intervient avec son orbitale $d_{x^2-y^2}$ induisant la formation de liaisons V-N.

Pour déterminer la contribution dominante des orbitales moléculaires, nous nous sommes intéressés pour le complexe à l'état gazeux et à l'état solvaté de celles allant de l'HOMO - 1 à la LUMO + 1 que nous avons reporté sur la figure 26.

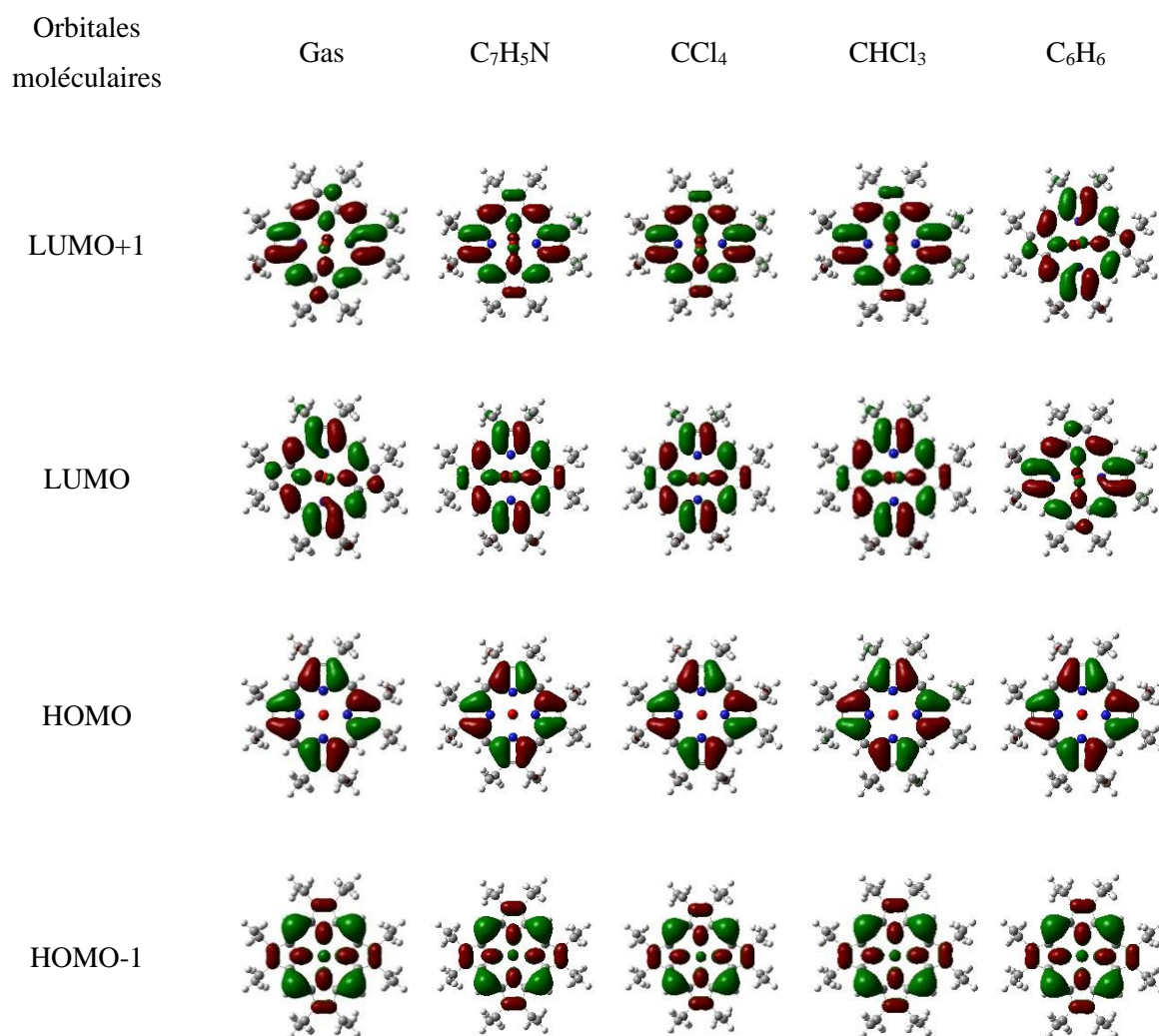


Figure 26: Représentation des orbitales moléculaires de (OEP)VO – Isovalue : 0.02

L'analyse montre que la contribution prépondérante dans l'HOMO - 1 se situe sur l'atome de vanadium, les atomes d'azote, les quatre ponts méthyle et les doubles liaisons C=C des noyaux pyrroles tandis que pour l'HOMO elle est localisée sur les liaisons C-C des cycles pyrroliques. En ce qui concerne la représentation des premières orbitales moléculaires vacantes, on peut distinguer deux groupes : dans la LUMO, la participation concerne deux atomes d'azote opposés alors que dans la LUMO+1 elle se situe sur les deux autres atomes d'azote.

Ces données peuvent suggérer que l'approche de l'ion vanadyle sur l'octaéthylporphyrine dianionique sera certainement réalisée en deux étapes : dans un premier temps, recouvrement des orbitales atomiques p_z de deux atomes d'azote opposés avec l'orbitale atomique d du vanadium formant les deux premières liaisons V-N puis, dans un deuxième temps, interaction conduisant à la formation des deux autres liaisons.

3.6. Carte d'isodensité

Le potentiel électrostatique moléculaire est une propriété que les électrons et les noyaux d'une molécule génèrent un potentiel électrique en chaque point de l'espace et fournir une visualisation pour évaluer la polarité d'une molécule. L'isosurface de densité électronique pour (OEP)VO révèle sur la figure 27 que les électrons des paires libres sont répartis de manière sphérique autour du groupement vanadyle.

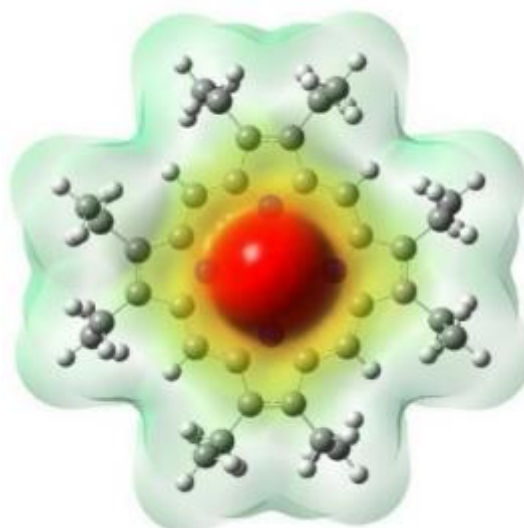


Figure 27: Potentiel électrostatique moléculaire du complexe (OEP)VO

La zone rouge, située au centre du macrocycle, correspond à une région à faible potentiel électrostatique caractérisée par un excès électronique associé à l'oxygène du groupement vanadyle ; ceci est certainement dû à sa forte électronégativité. Les zones en vert foncé correspondent aux régions à potentiel négatif donc aux centres nucléophiles. Ces données, permettent d'établir que l'ion vanadyle possède une charge positive induisant un ligand porphyrinique chargé négativement, expliquant ainsi l'interaction électrostatique attractive entre ces deux groupements.

3.7. Spectre IR

Une analyse vibrationnelle du complexe OEP(VO) a été réalisée afin de comparer les fréquences harmoniques déterminées au niveau B3LYP/6-31G(d) et celles enregistrées expérimentalement.

Les spectres IR sont reportés dans la figure suivante

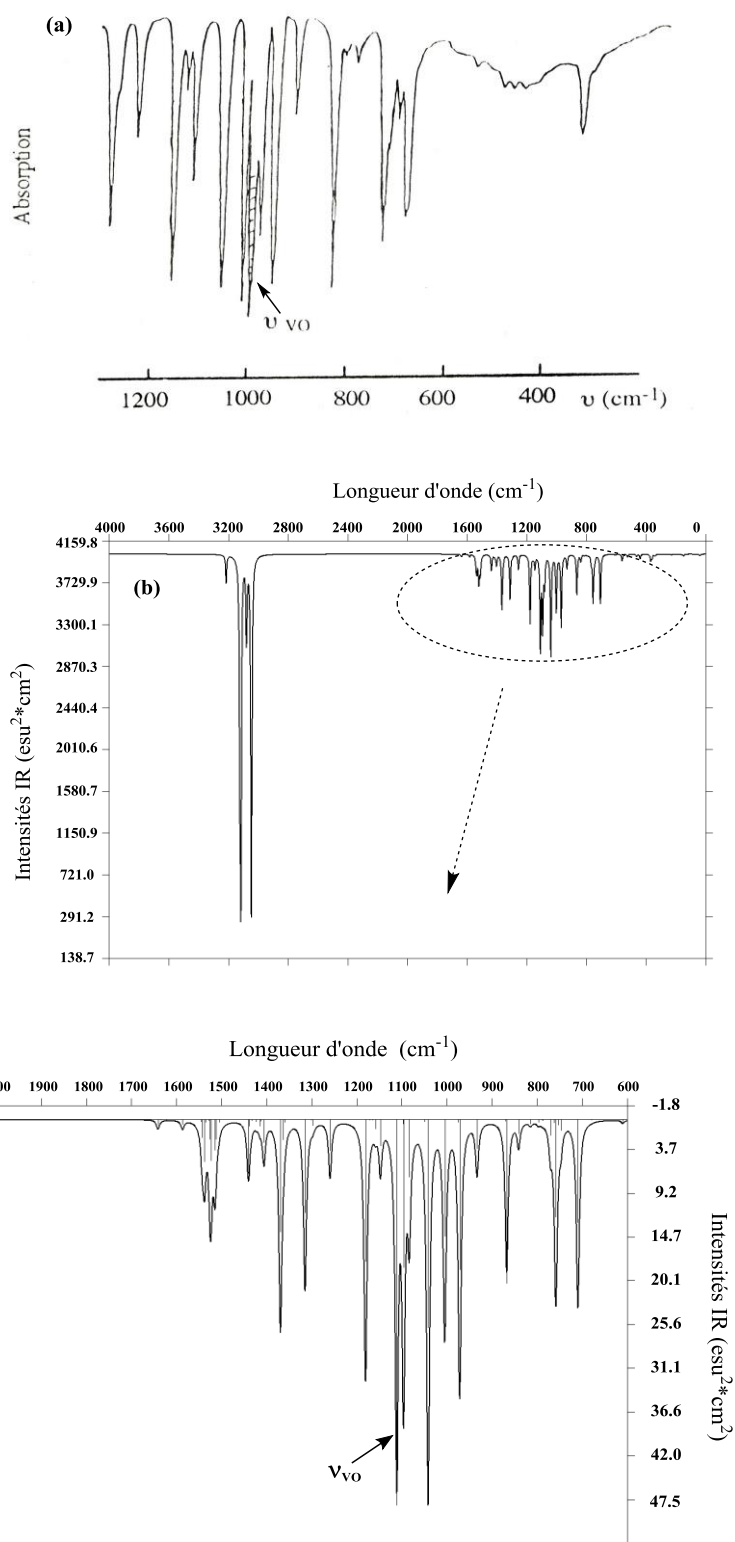


Figure 28: Spectres IR expérimental (a) et calculé (b) du (OEP)VO

Dans la région comprise entre 600 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} , les fréquences les plus fortes correspondent aux valeurs 1640 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} associées respectivement à l'étirement symétrique de $\text{C} = \text{C}$ du noyau pyrrolique, à la torsion CH des ponts méthyliques et à l'étirement de la liaison $\text{V}=\text{O}$.

La seule fréquence rapportée expérimentalement est celle associée à l'étirement de la liaison V=O (1000 cm^{-1})¹⁶⁴. La différence est certainement due à l'effet de corrélation électronique et à la base utilisée 6-31G(d)¹⁶². Pour y remédier, nous avons introduit un facteur d'échelle de l'ordre de 0,96 qui nous a conduit à une fréquence $\nu_{\text{(VO)}} = 1068\text{cm}^{-1}$ en bon accord avec l'expérience.

3.8. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique d'analyse utilisée pour l'identification et la quantification des porphyrines en raison de sa forte intensité, de la sensibilité des porphyrines à l'absorption électronique du rayonnement UV-visible. La conjugaison du macrocycle des porphyrines laisse prévoir une forte absorption de la lumière dans le domaine proche ultraviolet et visible.

Dans notre étude, le spectre UV-Visible théorique du composé étudié supposé à l'état gazeux a été calculé en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) qui est une approche alternative aux calculs des spectres¹⁶⁵⁻¹⁶⁸.

Les spectres UV-Vis de (OEP)VO, obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d) et reportés dans la littérature sont transcrits dans la figure suivante.

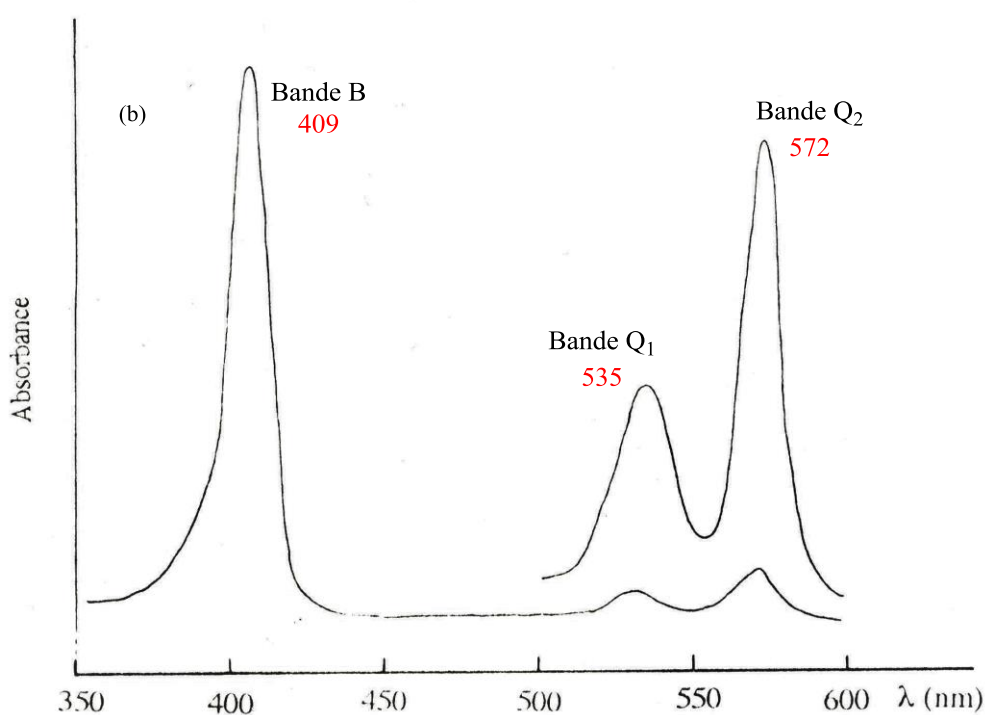
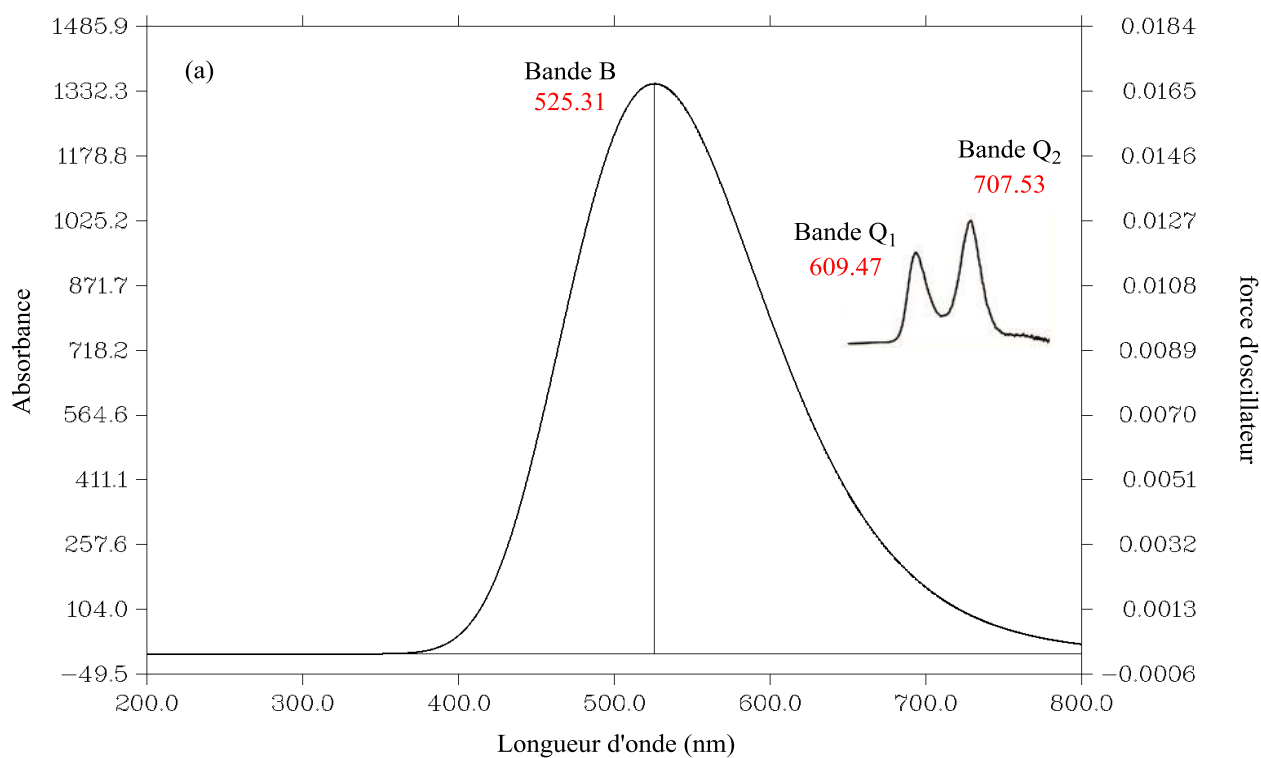


Figure 29: Spectres UV-Visible de (OEP)VO – (a) calculé ; (b) expérimental

On peut noter la présence de trois bandes B et Q dont les valeurs sont respectivement de 525.31, 609.47 et 707.53 nm. La première bande ou bande d'absorption de Soret située à 525 nm correspondant à la transition $\pi-\pi^*$. Les deux autres bandes ou bandes Q correspondant aux

transitions intra-ligand $\pi-\pi^*$ sont d'intensité beaucoup plus faible et sont situées à 610 nm et 708 nm.

Le spectre d'absorption obtenu pour (OEP)VO est différent de celui reporté dans la littérature^{164,169} ; ceci est certainement due à la paramétrisation du métal de vanadium dans l'approche TD-DFT.

Les spectres UV-Visible étant liés aux différences d'énergie des orbitales moléculaires, pour se rapprocher de l'expérience, un facteur de correction a été utilisé pour compenser l'approximation harmonique, la dimension de la base et la corrélation électronique. En effet, les valeurs obtenues sont mises à l'échelle par l'utilisation d'un facteur de l'ordre de 0.80 en bon rapport avec celui utilisé par Veinardi Suendo et collaborateurs pour l'étude de la chlorophylle a dans le méthanol (0.8435 à l'état gazeux et de 0.84 en présence du méthanol)¹⁷⁰. Après correction, les valeurs attribuées aux bandes d'absorption sont regroupées ci-dessous.

Tableau 20: Caractéristiques des bandes d'absorption pour (OEP)VO (nm)

	Gaz	[¹⁶⁴]	[¹⁶⁹]
Bande B	419	409	407
Bande Q ₁	486	535	533
Bande Q ₂	565	572	571

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats rapportés antérieurement^{139,171,172}, où les spectres d'absorption UV-Visible présentent deux régions principales d'absorption représentant les bandes de Soret et Q qui peuvent être attribuées respectivement aux transitions entre les orbitales moléculaires HOMO-1/LUMO+1, HOMO/LUMO+1, HOMO/LUMO et HOMO-1/LUMO.

Ainsi, on peut schématiser les transitions électroniques par quatre transitions principales assignées aux bandes d'absorption B et Q :

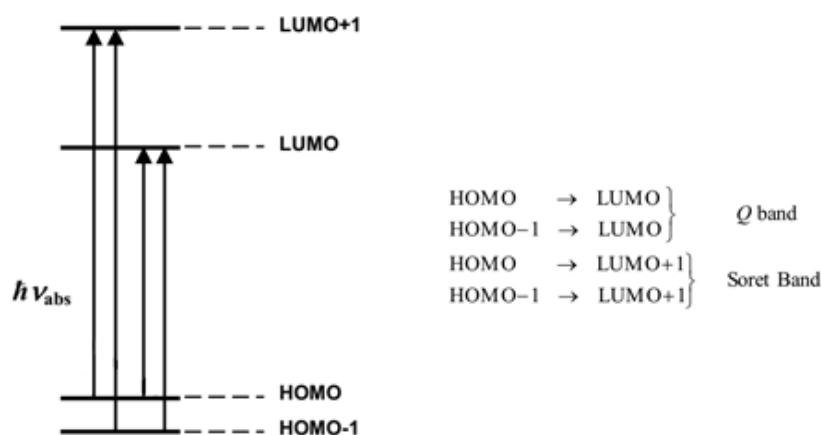


Figure 30: Principales transitions électroniques (Bandes B et Q)

Ces bandes sont sensibles aux modifications de structure et de l'environnement se traduisant sur le spectre au niveau du positionnement des bandes et de leurs intensités relatives.

En effet, Freeman et collaborateurs¹⁷³ ont étudié l'effet du solvant sur les porphyrines et ont conclu que ce dernier a une influence sur l'emplacement et l'amplitude des pics d'absorption.

Ces données nous ont conduit à nous intéresser à un des facteurs pouvant avoir un impact sur la détermination du spectre UV-visible tel que le solvant^{173,174}. L'absorption de VO(OEP) dans différents solvants a été réalisée pour nous rapprocher des conditions expérimentales et les résultats recueillis sont regroupés dans le tableau 21. Les solvant utilisés sont le benzonitrile, le chloroforme et le tétrachlorométhane.

Tableau 21: Caractéristiques des bandes d'absorption pour différents solvants (nm)

	C₇H₅N	CCl₄	CHCl₃
Bande B	526.29	524.68	526.18
Bande Q ₁	605.28	607.65	606.51
Bande Q ₂	704.86	706.58	705.83

On peut constater que les différentes bandes se sont légèrement déplacées avec l'utilisation des divers solvants.

Conclusion

Dans ce chapitre, le complexe octaéthylporphyrine de vanadyle (OEP)VO a été étudié au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d). L'analyse structurale montre que ce complexe présente une géométrie pyramidale à base carrée avec le groupement vanadyle au-dessus du macrocycle d'environ 0,54 Å. La distribution de la densité de charge a permis de déterminer l'isosurface de densité électronique où les électrons sont répartis de manière sphérique au centre du macrocycle de l'octaéthylporphyrine ; ceci est certainement dû à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les fréquences de vibration infrarouge des modes fondamentaux ont été attribuées et comparées aux résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. L'existence des quatre liaisons datives entre les atomes de vanadium et d'azote a été identifiée par des calculs de charge atomique relatifs aux deux fragments (OEP)²⁻ et (VO)²⁺ et par une analyse des orbitales naturelles du complexe métallé (OEP)VO.

PARTIE C

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RÉGIOSÉLECTIVITÉ DE LA RÉACTION DE CYCLOADDITION 1,3 - DIPOLAIRE ENTRE LA C-P-TOLYL N- PHENYLNITRILIMINE ET LE N-BENZOYLE BENZOXAZINE 1,4 CARBOXYLATE-2 ÉTHYLE

1. Introduction

La cycloaddition 1,3-dipolaire de la nitrilimine avec le 1,4-oxazine-2-carboxylate constitue un choix idéal pour la synthèse d'une large gamme de dérivés pyrazoliques qui occupent une place importante dans l'industrie pharmaceutique et dans la chimie des pesticides. Ce type de molécules présentent un large domaine d'activité : anti-inflammatoire¹⁷⁵, analgésique¹⁷⁶, antagoniste¹⁷⁷, antidépresseur et anticonvulsif¹⁷⁸, anti tumoral¹⁷⁹, antioxydant et antimicrobien¹⁸⁰. Grâce à la grande utilité biologique des pyrazolines, elles sont devenues des cibles synthétiques très répandues¹⁸¹⁻¹⁸⁴. Des efforts de recherche approfondis sont continuellement consacrés à la découverte de nouveaux hétérocycles ayant des effets pharmacologiques appropriés. Plusieurs études antérieures sur les réactions de la cycloaddition 1,3-dipôles sont rapportées dans la littérature¹⁸⁵⁻¹⁹¹.

La réaction chimique entre le composé R₁ : le N-benzoyle benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle (C₁₈H₁₅NO₄) et le composé R₂ : la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine (C₁₄H₁₂N₂) a été partiellement étudiée pour la première fois expérimentalement par Hlimi et collaborateurs en 1988¹⁹². Les auteurs ont proposé un schéma réactionnel conduisant au phényl-1p-tolyl-3benzoyl-4dihydro-3a,9a-pyrazolo [4,5-6] benzoxazinel,4 carboxylate -9a d'éthyle reproduit dans la figure suivante :

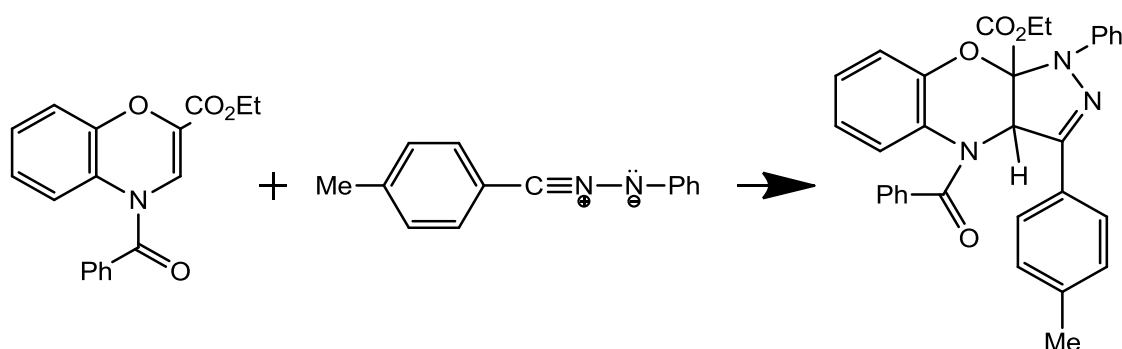


Figure 31: Réaction de cycloaddition proposée par Hlimi et collaborateurs.

Les résultats expérimentaux de l'analyse quantitative élémentaire de la réaction objet de notre étude théorique, sur la base des propriétés spectroscopiques et chimiques, ont permis d'établir que cette réaction est régiospécifique avec la formation d'un seul régioisomère en position ortho qui peut subir par la suite des ouvertures de cycle.

Dans ce travail, pour mieux comprendre la réactivité de la N-benzoyle benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle (dipolarophile) vis-à-vis de la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine (dipôle), nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de la régiosélectivité de cette réaction qui conduit à priori à deux régioisomères en positions ortho et méta (figure 32)

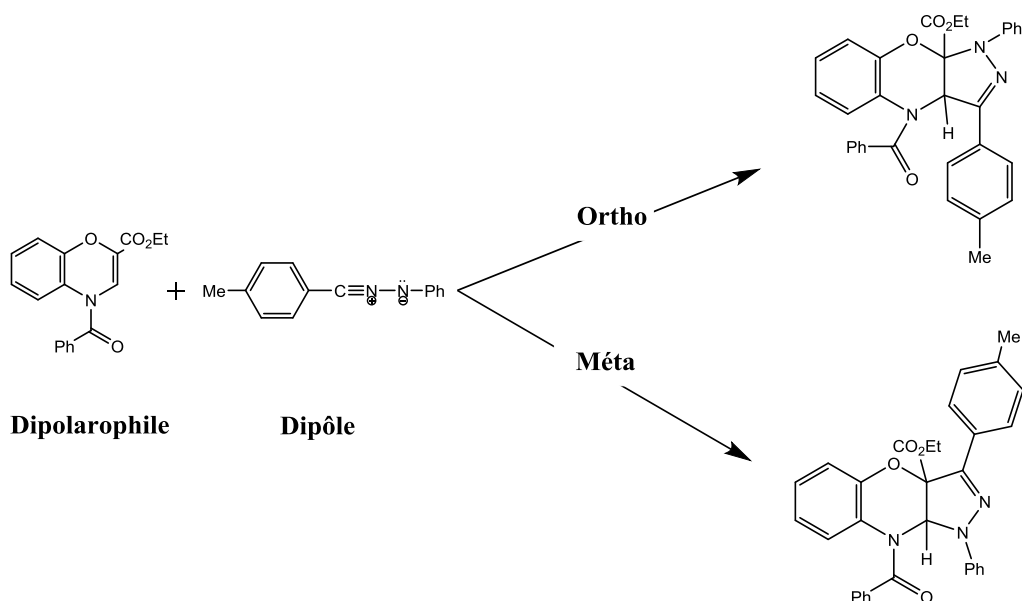


Figure 32: Mécanisme de la réaction de cycloaddition 1, 3 – dipolaire entre la N-benzoyl benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle et la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine

Actuellement, les outils quantiques¹⁹³ nous permettent non seulement d'élaborer les mécanismes réactionnels et les profils énergétiques mais également de justifier et prédire les chimio sélectivités, les stéréosélectivités et les régiosélectivités expérimentales.

Dans cette étude, nous avons analysé les interactions entre les centres les plus réactifs, discuté les mécanismes réactionnels les plus probables puis traité les profils réactionnels associés aux différents points stationnaires de la surface d'énergie potentielle. Les résultats obtenus ont été confronté aux résultats expérimentaux afin de prouver la fiabilité des approches théoriques. appliquées : la théorie des orbitales moléculaires frontières¹⁹⁴, les indices de la réactivité dérivant de la DFT conceptuelle¹⁹⁵, la théorie de l'état de transition¹⁹⁶ et une analyse topologique de la densité électronique¹⁹⁷ pour différent points du profil réactionnel afin d'établir le mécanisme régissant cette cycloaddition.

2. Méthodologie

Les calculs quantiques réalisés sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui utilise la fonctionnelle corrigée du gradient à trois paramètres de Becke (B3)¹⁹⁸ et la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr (LYP)¹⁹⁹ combinée à la base 6-31G(d) implémenté dans le progiciel Gaussian 09²⁰⁰. Le choix de cette méthode est justifié par le fait qu'elle tient compte d'une part de la corrélation électronique et par le fait qu'elle est moins coûteuse en temps de calcul par comparaison avec d'autres méthodes de corrélation (IC, MP2,...)²⁰¹. Nous avons tout d'abord réalisé une optimisation complète de la géométrie des points stationnaires de la surface d'énergie potentielle en

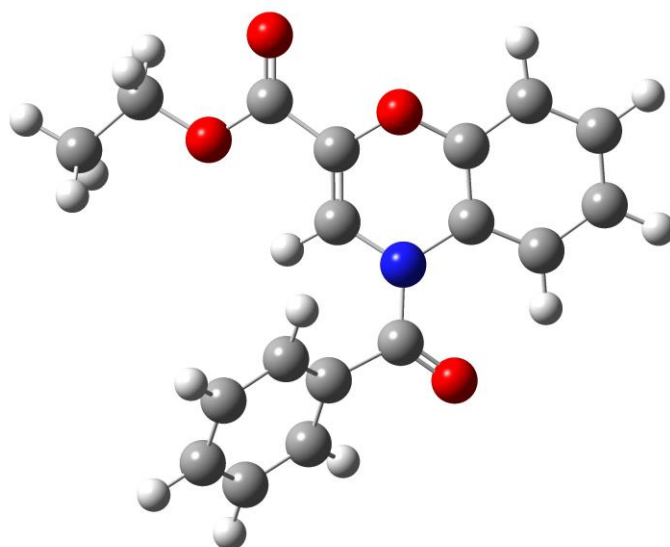
utilisant la méthode d'optimisation du gradient analytique de Berny. Des calculs de fréquence de vibration ont permis de vérifier l'existence et la nature des points stationnaires minimum (zéro fréquence imaginaire) et des structures de transition caractérisées par les vecteurs de transition correspondant au vecteur propre associé à l'unique valeur propre négative de la matrice des constantes de force (une seule fréquence imaginaire). L'analyse des interactions des orbitales moléculaires frontières et le calcul des indices de réactivité issus de la DFT conceptuelle¹⁹⁵ utilisant l'analyse NPA²⁰² nous a permis d'expliquer la régiosélectivité de la réaction étudiée. Par la suite, nous avons effectuée des calculs IRC^{203,204} pour vérifier si d'autres points stationnaires autres que ceux déjà déterminés existent sur la surface d'énergie potentielle. Les structures électroniques des points stationnaires ont été analysées par la méthode NBO (Natural bond orbital)^{205,206}. Dans le but d'expliquer la nature de mécanisme réactionnel associé à notre réaction, une analyse topologique de la fonction de localisation électronique ELF²⁰⁷ a été effectuée pour les différents points stationnaires du profile IRC relatif à la réaction étudiée.

L'analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) du N-benzoyl benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle et de la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine nous a donnée des informations complémentaires sur l'évolution de la densité électronique lors de la réaction et ainsi comprendre la nature électronique et le réarrangement des charges le long de ce processus de cycloaddition. Les populations électroniques des bassins de valence les plus pertinents associées à ces structures ont été déterminées et une représentation schématique de l'évolution de ces populations électroniques a été illustrée.

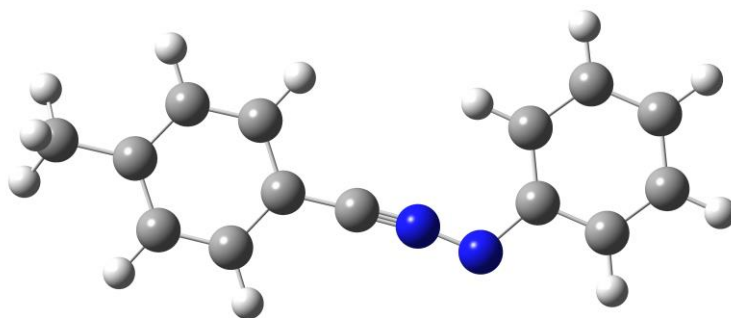
3. Résultats et discussion

3.1. Propriétés structurales de la N-benzoyl benzoxazine 1, 4 carboxylate-2 éthyle et de la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine

Les géométries des structures optimisées au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d) et la numérotation des atomes sont indiqués ci-dessous :



R₁ : N-benzoyle benzoxazine 1, 4 carboxylate-2 éthyle



R₂ : C-P-tolyl N-phénylnitrilimine

Figure 33: Structures des conformères optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d).

La géométrie optimale obtenue est un minimum sur la surface de potentielle puisque le calcul de fréquence ne révèle aucune fréquence négative. Les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres dans les tableaux 22 et 23.

Tableau 22: Paramètres géométriques optimisés (en Angströms et en Degrés) pour le réactif R1

Réactif R ₁					
Paramètres	Définition	Valeur	Paramètres	Définition	Valeur
Distances	C ₂₁ -C ₁₇	1,5036	Angles de valence	N ₁₅ -C ₁₇ -C ₂₁	117,645
	O ₂₀ -C ₁₇	1,2244		C ₁₁ -C ₁₆ -O ₁₈	124,0784
	O ₁₉ -C ₁₆	1,3544		C ₁₁ -C ₁₆ -O ₁₉	111,5437
	O ₁₈ -C ₁₆	1,212		C ₁₇ -N ₁₅ -C ₁₂	120,7712
	C ₁₇ -N ₁₅	1,4019		C ₃ -N ₁₅ -C ₁₂	115,1148
	C ₁₆ -C ₁₁	1,4807		C ₄ -O ₁₄ -C ₁₁	115,3913
	N ₁₅ -C ₁₂	1,4059		H ₁₃ -C ₁₂ -N ₁₅	117,4637
	O ₁₄ -C ₁₁	1,3742		N ₁₅ -C ₁₂ -C ₁₁	121,8755
	H ₁₃ -C ₁₂	1,0783		C ₁₆ -C ₁₁ -O ₁₄	113,2283
	C ₁₂ -C ₁₁	1,3414		O ₁₄ -C ₁₁ -C ₁₂	122,2148
Angles dièdres	C ₂₁ -C ₁₇ -N ₁₅ -C ₁₂	-21,2054	Angles dièdres	C ₃ -N ₁₅ -C ₁₂ -H ₁₃	159,5315
	O ₂₀ -C ₁₇ -N ₁₅ -C ₁₂	159,9094		C ₁₇ -N ₁₅ -C ₁₂ -C ₁₁	166,8712
	O ₁₉ -C ₁₆ -C ₁₁ -C ₁₂	1,6673		C ₄ -O ₁₄ -C ₁₁ -C ₁₂	19,7084
	O ₁₉ -C ₁₆ -C ₁₁ -O ₁₄	-178,8095		N ₁₅ -C ₁₂ -C ₁₁ -O ₁₄	-1,5011
	O ₁₈ -C ₁₆ -C ₁₁ -C ₁₂	-179,1496		N ₁₅ -C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₆	177,9809
	O ₁₈ -C ₁₆ -C ₁₁ -O ₁₄	0,3735		H ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₁ -O ₁₄	-179,1152
	C ₃ -N ₁₅ -C ₁₂ -C ₁₁	-18,1545		H ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₆	0,3669

Tableau 23: Paramètres géométriques optimisés (en Angströms et en Degrés) pour le réactif R2

Réactif R ₂					
Paramètres	Définition	Valeur	Paramètres	Définition	Valeur
Distances	C ₁₈ -N ₁₇	1,404	Distances	N ₁₆ -C ₁₅	1,1738
	N ₁₇ -N ₁₆	1,2645		C ₁₅ -C ₃	1,4159
Angles de valence	N ₁₇ -C ₁₈ -C ₁₉	115,9873	Angles dièdres	C ₁₉ -C ₁₈ -N ₁₇ -N ₁₆	-179,9696
	N ₁₆ -N ₁₇ -C ₁₈	117,0489		C ₂₀ -C ₁₈ -N ₁₇ -N ₁₆	0,035
	C ₁₅ -N ₁₆ -N ₁₇	172,613		C ₁₈ -N ₁₇ -N ₁₆ -C ₁₅	-179,9375
	C ₃ -C ₁₅ -N ₁₆	178,3279		N ₁₇ -N ₁₆ -C ₁₅ -C ₃	0,4685
	C ₁₅ -C ₃ -C ₄	120,3534		N ₁₆ -C ₁₅ -C ₃ -C ₂	179,9099
	C ₁₅ -C ₃ -C ₂	120,7968		N ₁₆ -C ₁₅ -C ₃ -C ₄	-0,3355

Les valeurs obtenues pour les angles dièdres relatives aux deux réactifs nous permettent de montrer que leurs conformations sont quasi-planes.

3.2. Théorie OMF et indices globaux de la réactivité

3.2.1. Prédiction du caractère NED/IED.

La méthode des orbitales moléculaires frontières (OMF) développée par le chimiste japonais Fukui²⁰⁸ affirme que, dans une réaction chimique, des interactions énergétiquement positives se produisent entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée d'un réactif et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante de l'autre réactif. Les caractères NED (Demande électronique normale) ou IED (Demande électronique inverse) ont été déterminés en établissant le diagramme des principales interactions entre les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des deux réactifs reportés à la figure 4. Pour une réaction de type NED, l'interaction inter orbitalaire a lieu entre l'HOMO du dipôle et la LUMO du dipolarophile alors que pour une réaction de type IED, l'interaction a lieu entre l'HOMO du dipolarophile et la LUMO du dipôle. Plus la différence entre les OMF des réactifs est faible, plus la réaction sera favorisée.

Nous avons par la suite calculé les écarts énergétiques ΔE_1 et ΔE_2 relatifs aux deux combinaisons possibles selon les expressions suivantes.

$$\Delta E_1 = E_{\text{HOMO}}(\text{dipôle}) - E_{\text{LUMO}}(\text{dipolarophile})$$

$$\Delta E_2 = E_{\text{HOMO}}(\text{dipolarophile}) - E_{\text{LUMO}}(\text{dipôle})$$

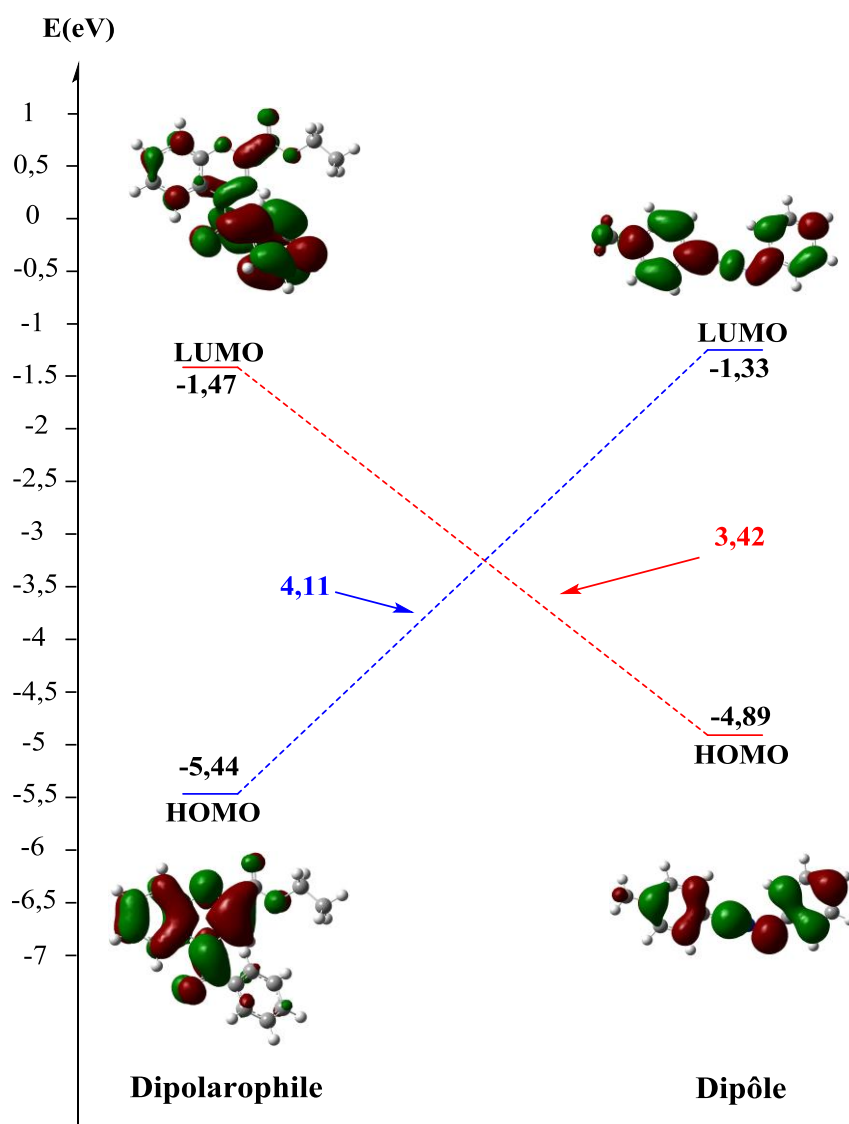


Figure 34: Interactions des OMF au niveau B3LYP/ 6-31G(d)

Le calcul de l'écart énergétique nous a permis de prédire le caractère de la réaction étudiée. En effet, la valeur obtenue pour $|\text{HOMO} (\text{dipôle}) - \text{LUMO} (\text{dipolarophile})|$ est de 3,42 eV, elle est inférieure à la valeur de 4.11 eV correspondante à l'écart $|\text{HOMO} (\text{dipolarophile}) - \text{LUMO} (\text{dipôle})|$. De ce fait, le dipôle se comportera comme un nucléophile alors que le dipolarophile agira comme un électrophile. Par conséquent, le caractère lié à la réaction précitée est de type NED.

3.2.2. Indices globaux

Des études récentes sur les réactions de type donneur-accepteur (DA) ont montré que les indices de réactivité dérivant de la DFT constituent un outil précieux pour expliquer leur caractère polaire ou non polaire²⁰⁹. Pour mettre en évidence ce caractère, nous avons calculé le potentiel chimique électronique, l'indice d'électrophilie ω , l'indice de nucléophilie N , la dureté chimique η , la mollesse S ainsi que le transfert de charge maximal global établi à partir de la différence des indices

d'électrophilie global des deux réactifs.

Dans le tableau 24 sont regroupées les valeurs obtenues pour les différents paramètres.

Tableau 24: Paramètres globaux de réactivité et transfert de charge Δn_{\max} en (eV).

Réactifs	μ	η	S	ω	N	Δn_{\max}
Dipolarophile	-3,46	3,97	0,25	1,51	3,68	0,87
Dipôle	-3,11	3,56	0,28	1,36	4,23	0,87

$E_{\text{HOMO}}(\text{TCE}) = -9.12\text{eV}$ calculée au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d)

L'analyse montre que le potentiel chimique du dipôle et du dipolarophile sont respectivement de -3.11eV et -3.46 eV. Ceci conduit à conclure que le flux du transfert de charge sera faible et se fera du dipôle vers le dipolarophile (réaction non polaire).

Les valeurs de la nucléophilie N et de l'électrophilie ω montrent que le dipôle a la plus grande valeur de N (4.23eV) alors que le dipolarophile possède la plus grande valeur de ω (1,51eV). Ceci nous permet de confirmer que le dipôle va agir comme un nucléophile et le dipolarophile comme un électrophile. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment dans l'analyse OMF.

3.3. Étude de la régiosélectivité de la réaction de cycloaddition

3.3.1. Indices locaux : prévision de la régiosélectivité

Afin de mettre en évidence le mode de cyclisation préférentiel et par conséquent le régioisomère majoritaire de la réaction étudiée, nous avons distingué les deux éventualités possibles de cycloaddition en position ortho ou méta.

Lors de notre étude, les prédictions théoriques de la régiosélectivité sont basées sur la détermination des indices locaux de réactivité dérivant de la DFT. Nous avons ainsi calculé les indices de nucléophilie locale N_k et les indices d'électrophilie locale ω_k pour les sites actifs associés aux réactifs donc les couples (C₃, N₁) pour le dipôle et (C₄, C₅) pour le dipolarophile. Pour se faire, nous avons utilisé les indices de Fukui f_k^+ et f_k^- qui permettent la caractérisation des sites favorables lors de la formation de nouvelles liaisons sigma.

Les caractères électrophile et nucléophile de l'atome k sont désignés respectivement par une valeur élevée de l'indice f_k^+ et f_k^- qui indiquent les sites actifs lors d'une attaque nucléophile ou électrophile. Dans le tableau 25, nous avons regroupé les valeurs des fonctions de Fukui et les indices locaux.

Tableau 25: Indices de Fukui, de nucléophilie locale (N_k) et d'électrophilie locale (ω_k) pour le dipôle et le dipolarophile via une analyse NPA en eV

		f_k^+	f_k^-	ω_k	N_k
Dipôle	C3	0,021	0,175	0,029	0,741
	N1	0,075	0,186	0,102	0,789
Dipolarophile	C4	0,070	0,080	0,101	0,295
	C5	0,067	0,046	0,103	0,170

On peut constater que dans le cas du dipôle le site le plus favorable lors d'une attaque électrophile est l'atome N1 par rapport à C3 (0.79 eV > 0.74 eV). En ce qui concerne le dipolarophile, la valeur d'électrophilie locale relative aux deux sites réactionnel C4 et C5 est de l'ordre de 0.10 eV. De ce fait, il nous est impossible de prédire le site privilégié lors d'une attaque nucléophile donc les deux atomes sont des candidats éventuels.

L'utilisation de ces descripteurs locaux de la réactivité n'ont pas pu permettre une détermination précise du site actif pour le dipolarophile et donc la prévision de la régiosélectivité de la réaction étudiée. Pour y remédier, nous avons utilisé de nouveaux descripteurs à savoir le descripteur dual et le descripteur multiphilique.

3.3.2. Prévision de la régiochimie : descripteurs dual et multiphilique

Toro-Labbé et collaborateurs^{210,211} ont suggéré un descripteur dual Δf_k pour spécifier le site actif d'un composé comme suit :

$$\Delta f_k = [f_k^+ - f_k^-]$$

Sur la base du descripteur dual, Padmanabhan et collaborateurs²¹² ont proposé un descripteur multiphilique $\Delta \omega_k$, indice de sélectivité, dont l'expression est la suivante :

$$\Delta \omega_k = [\omega_k^+ - \omega_k^-] = \omega[\Delta f_k]$$

Ce descripteur multiphilique utilise le concept de philicité unifiée²¹³ caractérisant à la fois la nature nucléophile et la nature électrophilique d'une espèce chimique.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des centres actifs au niveau du dipôle et du dipolarophile et la confirmation pour le dipôle des résultats précédents réalisés par la détermination des descripteurs locaux. Les valeurs obtenues pour le descripteur dual Δf_k et le descripteur multiphilique $\Delta \omega_k$ sont regroupées dans le tableau 26.

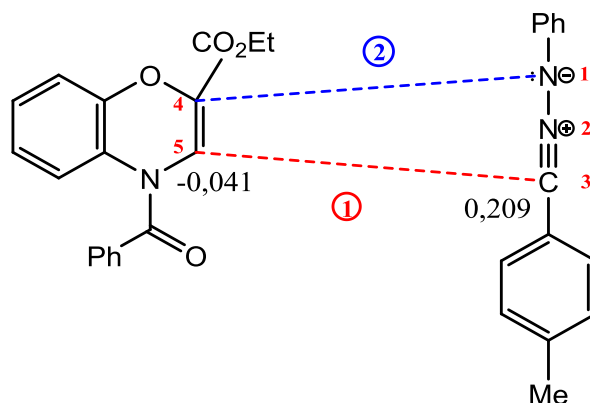
Tableau 26: Descripteur dual et descripteur multiphilique du dipolarophile et du dipôle

Réactifs		f_k^+	f_k^-	Δf_k	ω_k^+	ω_k^-	$\Delta\omega_k$
Dipolarophile	C4	-0.067	0.013	-0.08	-0.101	-0.109	0.008
	C5	-0.069	-0.022	-0.046	-0.103	-0.063	-0.041
Dipôle	C3	-0.021	0.154	-0.175	-0.029	-0.237	0.208
	N1	-0.075	0.111	-0.186	-0.102	-0.253	0.148

Les formations des nouvelles liaisons de type σ se font par interaction entre le site le plus nucléophile du dipôle (plus grande valeur positive de $\Delta\omega_k$) et le site le plus électrophile du dipolarophile (plus grande valeur négative de $\Delta\omega_k$).

L'analyse des résultats obtenus au niveau DFT montre que la valeur de 0,21 est associée à l'atome C3 du dipôle indiquant qu'il s'agit du centre le plus favorable pour une attaque nucléophile. Quant au dipolarophile, l'atome C5 possède une valeur de -0,04 induisant une attaque électrophile. Par conséquent, la première liaison formée aura lieu entre l'atome C5 du dipolarophile et l'atome C3 du dipôle alors que la seconde liaison s'établira entre les sites atomiques N1 du dipôle et C4 du dipolarophile.

On peut donc conclure que ces résultats DFT sont en bon accord avec la régiosélectivité observée expérimentalement pour cette cycloaddition¹⁹² à savoir la formation du régioisomère en position ortho représenté dans la figure 35.

**Figure 35:** Mode de cyclisation possible

3.4. Étude cinétique et thermodynamique

3.4.1. Détermination des états de transition

Notre objectif est la détermination du régioisomère le plus favorable lors de la réaction du N-benzoyl benzoxazine 1,4 carboxylate-2 éthyle avec la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine qui conduit, à priori, à deux produits soit en position ortho (P1) soit en position méta (P2) par l'intermédiaire de

structures de transition uniques TS1 et TS2 comme reproduit ci-dessous (figure 36).

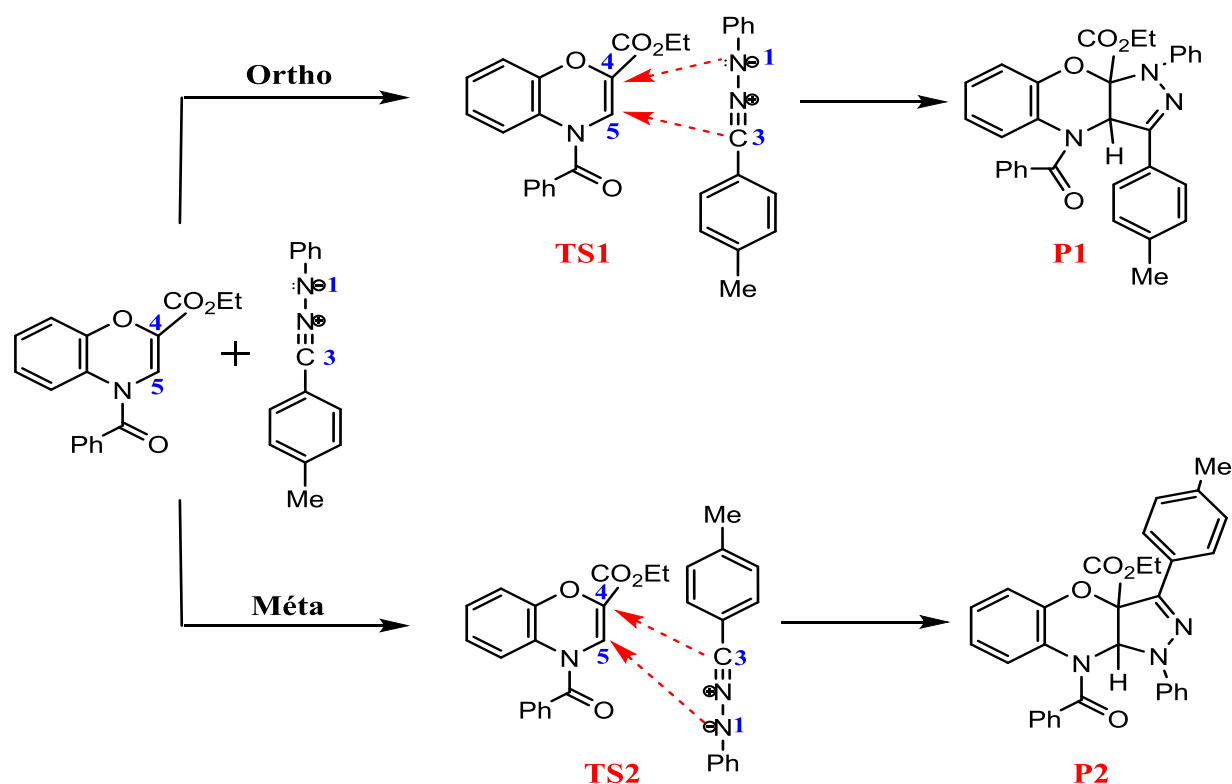


Figure 36: Régioisomères associés à la réaction étudiée

Dans un premier temps, nous avons localisé les états de transition sur la surface d'énergie potentielle suivant les chemins réactionnels conduisant aux produits ortho et méta en utilisant la méthode QST2 et en vérifiant qu'une seule fréquence imaginaire est obtenue. Dans un deuxième temps, nous avons évalué les écarts énergétiques soit entre les réactifs et les produits soit entre les réactifs et les états de transition conduisant à la détermination des barrières d'activation ΔE , des variations d'enthalpie ΔH et des variations d'enthalpie libre ΔG . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 27 et schématisé sur la figure 37.

Tableau 27: Paramètres énergétiques en (kJ/mol)

		E (u.a)	ΔE (kJ/mol)
Réactifs	Dipôle	-650.141981	-
	Dipolarophile	-1050.593328	-
Etats de transition	TS 1	-1700.714230	55.3
	TS 2	-1700.720120	39.9
Produits	P1 : Chemin ortho	-1700.793112	-151.8
	P2 : Chemin méta	-1700.792619	-150.5

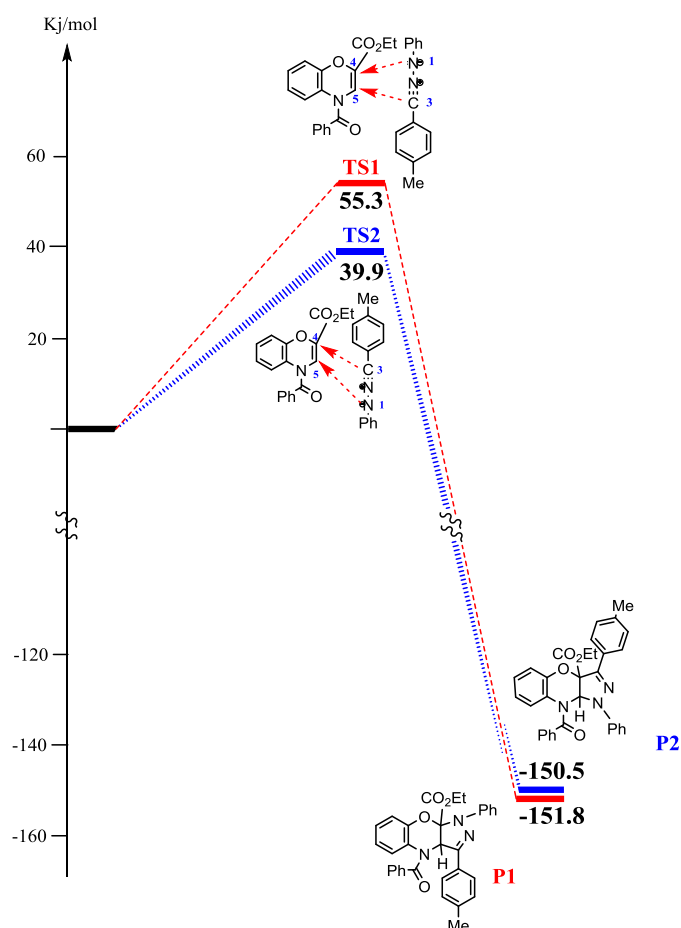


Figure 37: Profils énergétiques pour la réaction de cycloaddition 1,3 - dipolaire en (KJ/mol)

On peut noter que :

- les énergies d'activation associées respectivement aux chemins réactionnels méta et ortho sont de 39,9 et 55,3 KJ/mol
- l'état de transition correspondant à la formation du régioisomère méta est situé à 16,3 KJ/mol au-dessous de celui en position ortho induisant que la formation du régioisomère méta est cinétiquement la plus favorisée.
- l'écart énergétique entre les cycloadduits sensés se former ne dépasse pas 1,3 KJ/mol donc thermodynamiquement aucun de ces deux produits n'est favorisé.

3.5. Géométries optimisées des états de transition

Les géométries correspondant aux TS de la réaction de cycloaddition sont représentées dans la figure 38 et le degré d'asynchronicité associé aux liaisons formées est reporté dans le tableau 28

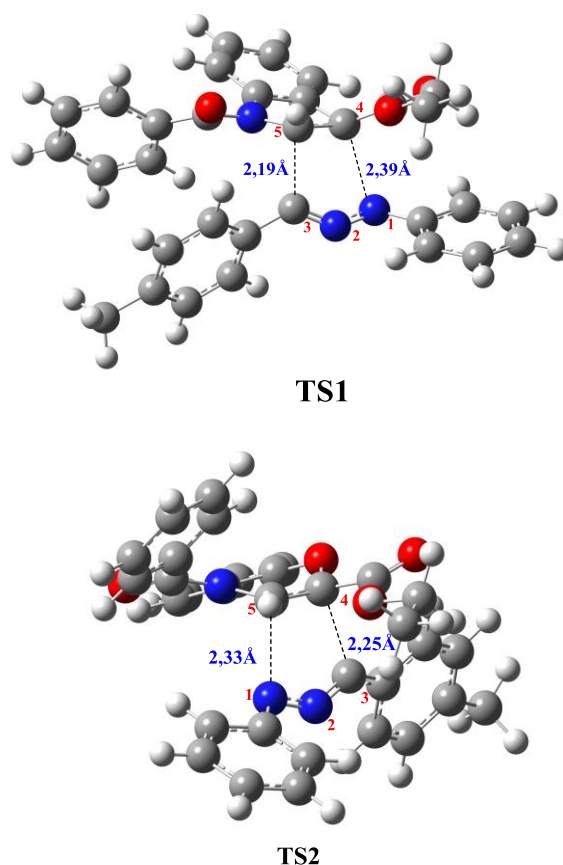


Figure 38: Distances des liaisons formées pour les TS en angströms

Le paramètre géométrique Δd , défini comme étant la différence entre les deux liaisons en formation (N-C) et (C-C), va nous permettre d'étudier le degré d'asynchronicité de la réaction. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 28.

Tableau 28: Degré d'asynchronicité pour les deux profils réactionnels

Chemin ortho TS1			Chemin méta TS2		
d(N1-C1)	d(C3-C2)	Δd	d(N1-C2)	d(C3-C1)	Δd
2.389	2.186	0.203	2.249	2.335	0.086

On peut noter que la variation est respectivement de 0,203 Å et 0,086 Å pour TS1 et TS2 indiquant que le mécanisme réactionnel relatif au premier conduisant au cycloadduit ortho est un processus asynchrone alors que celui associé au cycloadduit méta est synchrone.

3.6. Analyse des vecteurs de transition et des fréquences harmoniques

Afin de comprendre le processus lié à chaque structure de transition, une analyse des vecteurs de transition (VT) a été effectuée. Les fréquences imaginaires, les composantes des vecteurs de transition ainsi que les paramètres géométriques sont reportés dans le tableau 29.

Tableau 29: Fréquences imaginaires, valeurs propres des vecteurs de transition

Chemin ortho	TS1		Chemin méta	TS2	
	358.35i			364.74i	
	C3-C5	0.516		C3-C4	0.643
	N1-C4	0.325		N1-C5	0.297
N1N2C3		0.181	N1N2C3		0.214
			N2C3C4		-0.175

Les composants dominants pour le chemin conduisant au produit ortho sont les liaisons C3-C5 et N1-C4 associés respectivement aux valeurs 0.52 et 0.33 correspondant aux liaisons σ nouvellement formées. Pour l'autre cycloadduit en position méta, les valeurs 0.64 et 0.30 sont associées respectivement aux liaisons sigma C3-C4 et N1-C5. Toutes ces données confirment que la réaction de cycloaddition étudiée procède de manière asynchrone.

De plus, d'autres composantes participent aux vecteurs de transition notamment les angles N1N2C3 et N2C3C4 dont les valeurs sont respectivement de 0.181 et -0.175 traduisant un changement d'hybridation ($sp \rightarrow sp^2$) au niveau des atomes N2 et C3 du dipôle en passant des réactifs aux produits.

3.7. Ordre de liaisons

Afin d'appréhender l'aspect d'asynchronicité observé au niveau du processus de formation des liaisons σ pour les deux états de transition, nous avons calculé les valeurs des ordres de liaisons à partir des indices de liaison de Wiberg en utilisant l'analyse d'orbitale naturelle de liaison NBO implantée dans le programme Gaussian 09. Cette approche nous permettra d'effectuer une analyse plus approfondie de la formation ou de la rupture des liaisons le long du chemin réactionnel.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 30.

Tableau 30: Ordre de liaisons des états de transition

	TS1	TS2
N1-N2	1.3812	1.3478
N2-C3	1.9253	1.9393
C4-C5	1.4222	1.4118
N1-C4	0.2039	-
N1-C5	-	0.2457
C3-C4	-	0.2922
C3-C5	0.3682	-

L'analyse des données relatives aux ordres de liaisons pour l'état de transition TS1 montre que les liaisons nouvellement formées N1-C4 et C3-C5 ont des valeurs respectives de 0.20 et 0.37 montrant que le processus régissant leurs formations est un processus asynchrone. En ce qui concerne le deuxième état de transition TS2, les valeurs des ordres de liaisons N1-C5 et C3-C4 sont relativement proche indiquant que le processus de formation est plus au moins synchrone.

On peut également noter que, dans les deux cas, la valeur de la liaison N2-C3 est élevée expliquant le changement d'hybridation au niveau des atomes et donc la formation d'une double liaison à partir de la triple liaison du dipôle.

D'autre part, les valeurs des ordres de liaisons N-C et C-C en cours de formation pour les deux états de transition sont comprises entre 0.20 et 0.37 ; ces valeurs sont inférieures à celles des réactions de cycloaddition de Diels Alder (0.50). Ainsi, on peut conclure qu'il s'agit d'un processus précoce puisque les structures des TS ressemblent d'avantage aux réactifs qu'aux cycloadduits.

Cette étude NBO des ordres de liaisons confirment les résultats déterminés précédemment.

3.8. Détermination du chemin réactionnel

Pour chaque état de transition déterminé sur la surface de potentiel, un calcul IRC a été effectué pour les deux chemins réactionnels conduisant aux produits en position ortho (P1) et méta (P2).

Dans la figure 39, nous avons reproduit les deux courbes correspondant à l'évolution de l'énergie E en fonction des coordonnées réactionnelles intrinsèques : $E=f(RC)$.

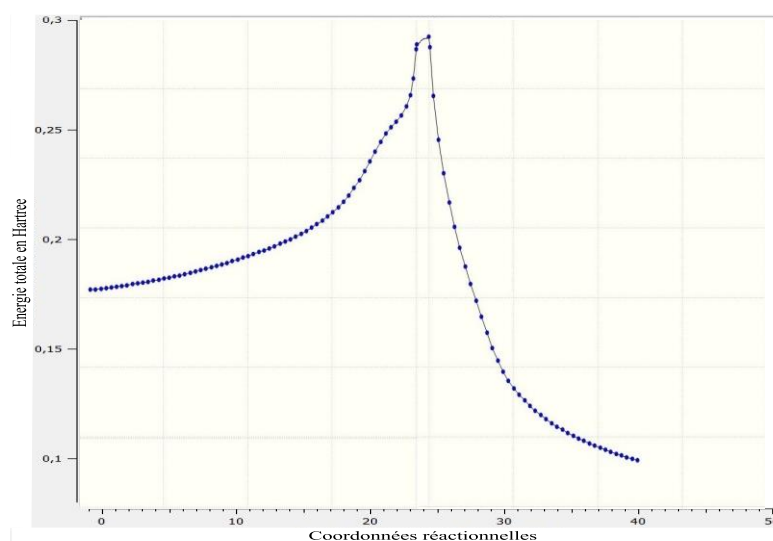


Figure 39: Profil IRC associé à la réaction de cycloaddition 1,3 - dipolaire

L'analyse des données du calcul IRC en direction du cycloadduit indique que, pour les deux chemins réactionnels, la cycloaddition étudiée suit un mécanisme concerté en une seule étape (one-step) mais en deux phases (two-stage). La première phase correspond à la formation de la liaison C-C, la deuxième phase est associée à la formation de la liaison C-N. On peut noter de même que la structure de mi-chemin HP (half-path) pour la création de la liaison est située du côté des produits sur la courbe IRC et que la formation de la liaison C-C est précoce pendant que celle associée à la liaison C-N est tardive.

3.9. Transfert de charge

La théorie NBO nous a permis de déterminer les charges naturelles entre le dipôle et le dipolarophile et de calculer le transfert de la densité électronique globale (TDEG) entre les deux fragments qui constitue l'état de transition (fragment1 : dipôle, fragment2 : dipolarophile). Les résultats sont reproduits dans les tableaux 30, 31 et 32.

Tableau 31: Densité électronique des atomes au niveau des TS du dipôle en e

Composé	Atome	q_A	
		TS1	TS2
Dipôle	N 1	-0.23568	-0.27452
	N 2	-0.12333	-0.12854
	C 3	0.26294	0.27056
	C 4	-0.15827	-0.16401
	C 5	-0.18383	-0.17447
	C 6	-0.23546	-0.23508
	C 7	-0.00808	-0.00878
	C 8	-0.22991	-0.23562
	C 9	-0.17623	-0.17464
	C 10	-0.69112	-0.6915
	C 11	0.10995	0.11996
	C 12	-0.2231	-0.23716
	C 13	-0.23218	-0.22846
	C 14	-0.24195	-0.24637
	C 15	-0.23296	-0.22867
	C 16	-0.25211	-0.25691
	H 17	0.24688	0.24749
	H 18	0.23721	0.23778
	H 19	0.26198	0.26868
	H 20	0.23927	0.2387
	H 21	0.24942	0.24806
	H 22	0.24108	0.2439
	H 23	0.24184	0.24045
	H 24	0.25975	0.24277
	H 25	0.2399	0.23655
	H 26	0.23563	0.2352
	H 27	0.2366	0.23601
	H 28	0.24374	0.24252
Charge totale		0.08198	0.0239

Tableau 32: Densité électronique des atomes au niveau des TS du dipolarophile en e

Composé	Atome	q_A	
		TS1	TS2
Dipolarophile	C 29	0.20825	0.11465
	C 30	-0.11417	-0.01729
	N 31	-0.46307	-0.43805
	C 32	0.10252	0.10282
	C 33	-0.2493	-0.22844
	C 34	-0.24036	-0.24284
	C 35	-0.23425	-0.22692
	C 36	-0.25739	-0.26335
	C 37	0.29694	0.29605
	O 38	-0.48658	-0.50318
	C 39	0.77371	0.80038
	O 40	-0.59456	-0.60831
	O 41	-0.56794	-0.56546
	C 42	-0.1108	-0.11014
	C 43	-0.69856	-0.701
	C 44	0.70454	0.70018
	O 45	-0.59547	-0.58657
	C 46	-0.15551	-0.15101
	C 47	-0.19673	-0.18771
	C 48	-0.23388	-0.23141
	C 49	-0.21792	-0.21575
	C 50	-0.23619	-0.23244
	C 51	-0.19038	-0.2128
	H 52	0.3005	0.28775
	H 53	0.24991	0.27576
	H 54	0.2399	0.23992
	H 55	0.24036	0.23897
	H 56	0.25583	0.25338
	H 57	0.21992	0.22587
	H 58	0.23276	0.22315
	H 59	0.23451	0.23702
	H 60	0.23778	0.24197
	H 61	0.23642	0.23779
H 62	0.25151	0.2534	
H 63	0.24101	0.24121	
H 64	0.23893	0.23971	
H 65	0.2409	0.24153	
H 66	0.2549	0.24727	
Charge totale		-0.08196	-0.02389

Tableau 33: Transfert de densité électronique globale en e

TDEG	TS1	TS2
	0.082	0.024

La valeur du transfert de densité électronique entre les deux fragments pour les états de transitions est positive, faible et varie entre 0.02e et 0.08e. Ces données confirment l'existence éventuelle d'un flux électronique se déplaçant du dipôle vers le dipolarophile et sont en bon accord avec les résultats obtenus précédemment dans le cas de la détermination du potentiel chimique et de l'analyse FMO.

3.10. Analyse topologique de la densité électronique

Dans cette partie, une analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF) a été réalisée permettant de cartographier en 3D les densités électroniques pour un système chimique²¹⁴.

Les notations suivantes ont été considérées pour le dipôle et le dipolarophile :

- MPT : dipôle (méthanide de phényldiazène-1-ium-1-ylidène-p-tolyle)
- BOC : dipolarophile (4-benzoyl-4H-benzo [1,4] oxazine-2-carboxylate d'éthyle).

3.10.1. Analyse ELF des structures électroniques

À partir des structures optimisées des deux composés MPT et BOC, une analyse topologique des attracteurs de valence ELF a été réalisée au niveau B3LYP/6-31G(d).

Les bassins de valence de la population électronique caractérisés par cette analyse et les structures de Lewis des deux composés étudiés ont été reportées sur la figure 40. Les valeurs relatives aux principaux bassins de valence sont regroupées dans le tableau 33.

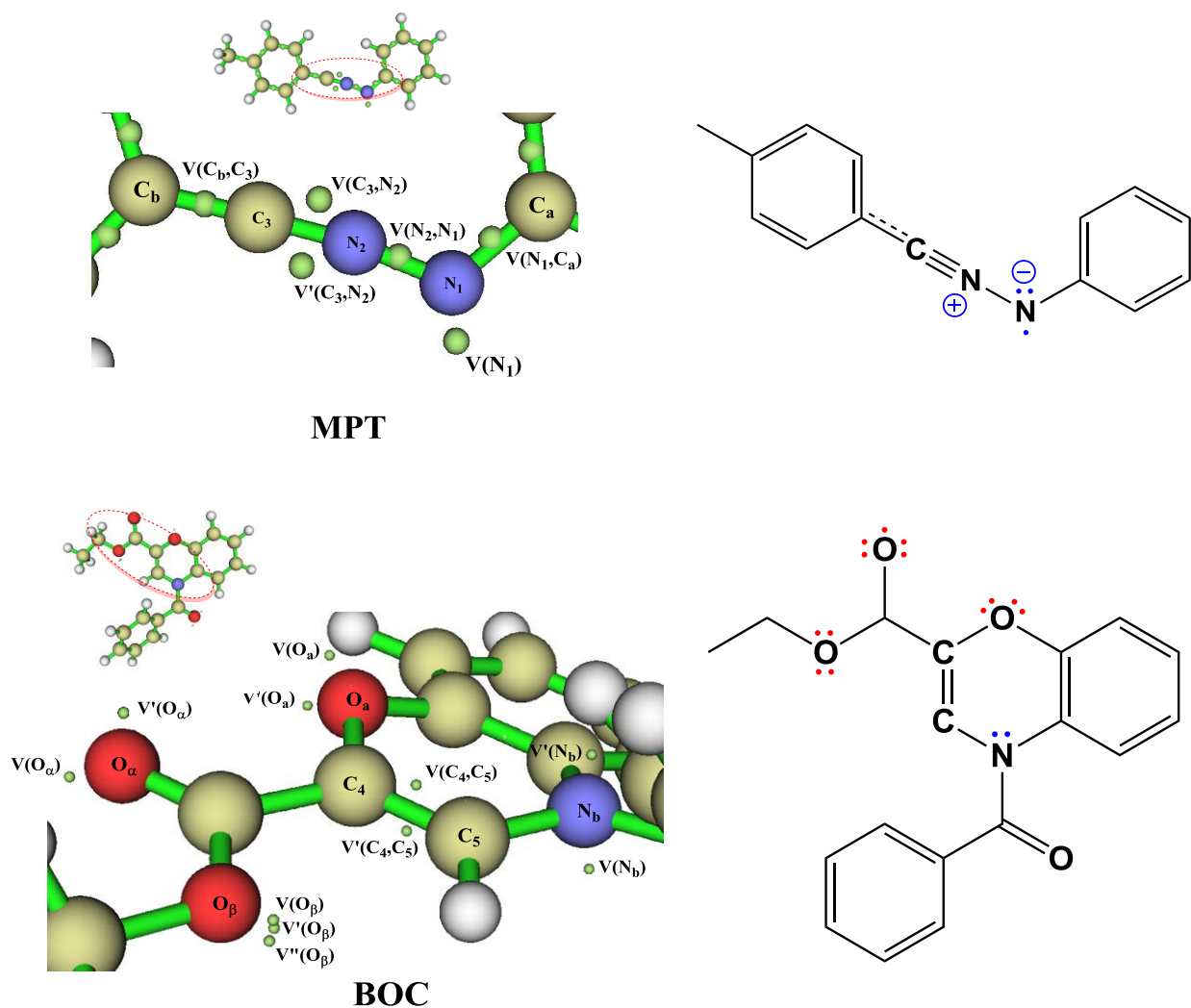


Figure 40: Bassins monosynaptiques et disynaptiques des composés MPT et BOC et structures de Lewis associées

Tableau 34: Principaux bassins de valence des composés MPT et BOC

MPT		BOC	
Bassin	Population	Bassin	Population
V(C _b ,C ₃)	3,126	V(C ₄ ,C ₅)	1,869
V(C ₃ ,N ₂)	2,408	V'(C ₄ ,C ₅)	1,892
V'(C ₃ ,N ₂)	2,851	V(O _α)	1,947
V(N ₂ ,N ₁)	1,979	V'(O _α)	2,689
V(N ₁ ,C _a)	1,892	V(N _b)	0,860
V(N ₁)	3,429	V'(N _b)	1,060
		V(O _α)	2,676
		V'(O _α)	2,641
		V(O _β)	4,636

D'après les résultats ci-dessus, on peut noter la présence de deux types de bassins : les bassins monosynaptiques et les bassins disynaptiques.

L'analyse topologique de la localisation électronique pour le dipôle (MPT) révèle l'existence d'un seul bassin monosynaptique $V(N1)$ sur l'atome d'azote N1 contenant 3.43e qui indique la présence d'un doublet non-liant (2e) et d'un radical (1.43e) induisant le caractère donneur de ce centre. Il est très important de noter la non présence d'un bassin monosynaptique $V(N2)$ sur l'atome d'azote N2 expliquant clairement l'absence d'un doublet non liant certainement dû à la délocalisation sur les liaisons adjacentes concernées et qui est aussi engagé dans la formation éventuelle d'une nouvelle liaison. La présence d'un bassin disynaptique $V(N1,N2)$ entre les deux atomes d'azotes N1 et N2 possédant une population électronique de valence de 1.98e (valeur proche de 2e) confirme fortement le caractère covalent de cette liaison N1-N2. L'apparition de deux bassins disynaptiques $V(N2,C3)$ et $V'(N2,C3)$ liés à la liaison N2-C3 de population électronique respective 2.41e et 2.85e conduit à une population électronique cumulée des 2 bassins disynaptiques de 5.26e qui confirme que cette région est caractérisée par un caractère de pseudo triple liaison affaiblie. Etant donné que l'atome d'azote N2 ne possède pas de paire libre, il se comportera comme un électro-attracteur. Le bassin disynaptique $V(N1,C_a)$, associé à la liaison N1-C_a, possède une population électronique de valence de 1.82e lui conférant un caractère de liaison simple. D'autre part, le bassin disynaptique $V(C3,C_b)$ rattaché à la liaison N1-C_b, on peut noter une valeur de 3.13e supérieure à 2e certainement due à la présence du groupement méthyle donneur en position para sur le noyau phénylique.

En ce qui concerne l'analyse ELF du dipolarophile (BOC), l'existence de deux bassins disynaptiques $V(C4,C5)$ et $V'(C4,C5)$ associés à la liaison C4-C5 a été établie pour des valeurs respectives de 1.87e et 1.89e. La population électronique globale est donc évaluée à 3.76e, valeur proche de 4e, indiquant l'existence possible d'une double liaison.

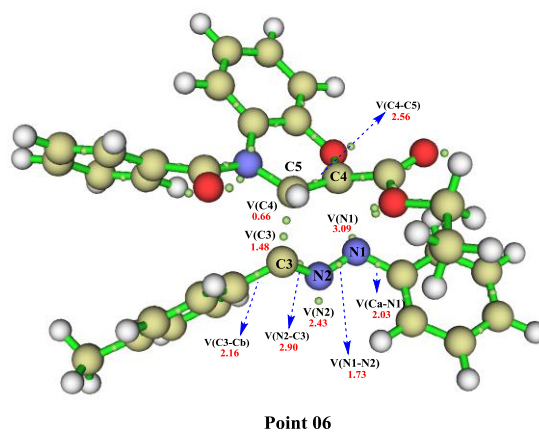
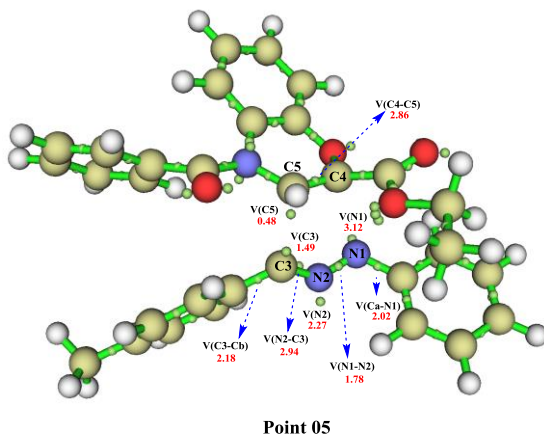
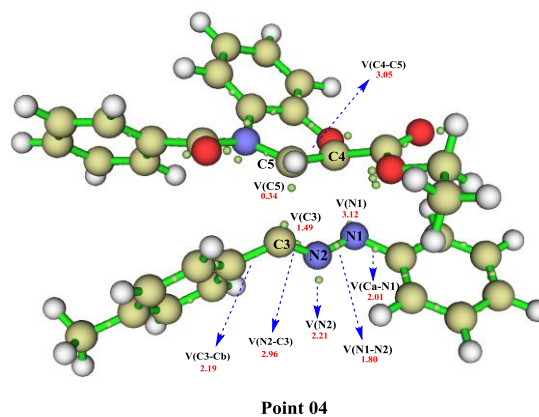
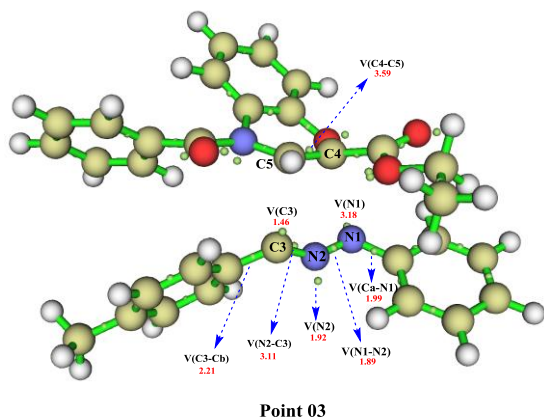
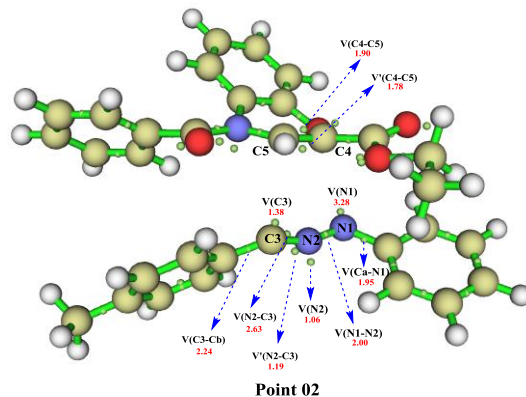
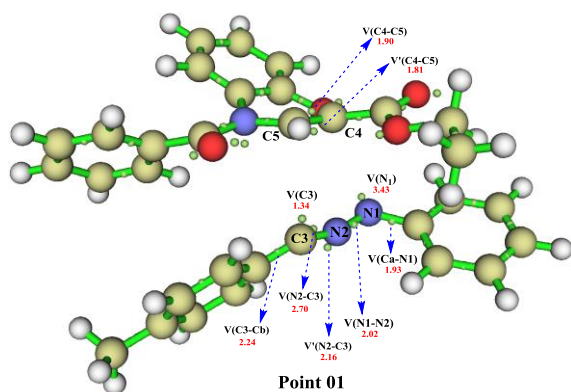
Ces analyses topologiques ont permis d'établir les structures de Lewis proposant que la réaction de cycloaddition 1-3 dipolaire entre les réactifs se fera entre les atomes C4 et C5 du dipolarophile et N1 et C3 du dipôle.

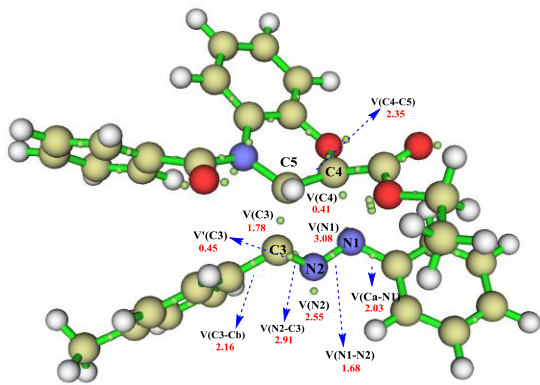
3.10.2. Analyse topologique ELF de la réaction entre MPT et BOC

Suite aux travaux antérieurs sur la réactivité de ces composés²¹⁵ et pour mieux interpréter le mécanisme réactionnel déjà proposé, la méthode ELF a été utilisée pour suivre l'évolution de la formation des nouvelles liaisons qui participe à la cyclisation.

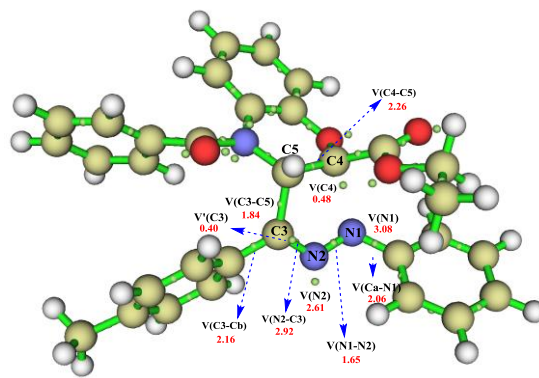
Pour se faire, une trentaine de points ont été étudiés et seuls 18 points significatifs ont été considérés permettant de mieux suivre l'évolution de la densité électronique le long de la réaction CA13 entre les composés MPT et BOC dans différentes régions de ce processus (avant, pendant et après la

formation des liaisons sigma C5-C3 et C4-N1). La fonction de localisation électronique (ELF) a permis de cartographier des densités électroniques de valence pour ces deux liaisons comme illustrées dans la figure 41. Ces populations ainsi que les transferts globaux de la densité électronique sont regroupées dans le tableau 34.

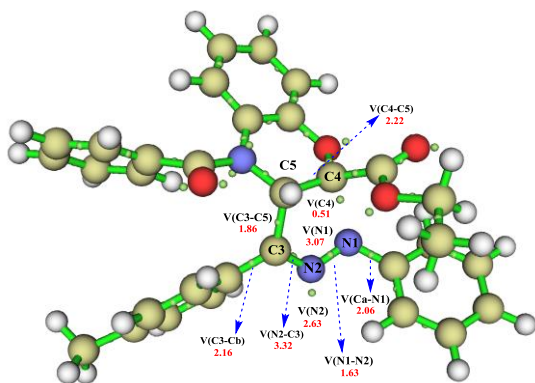




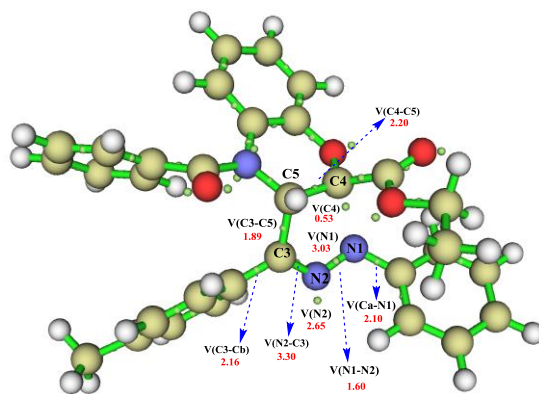
Point 07



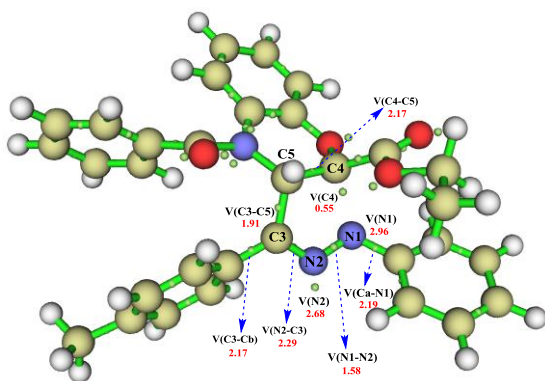
Point 08



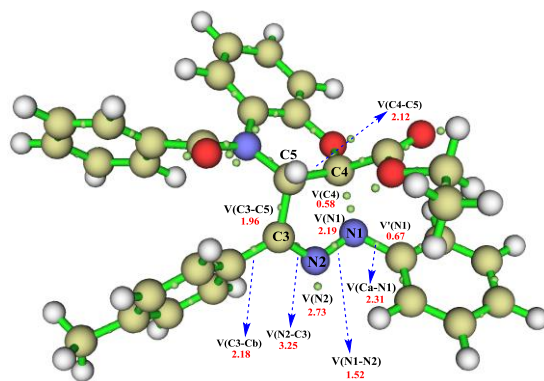
Point 09



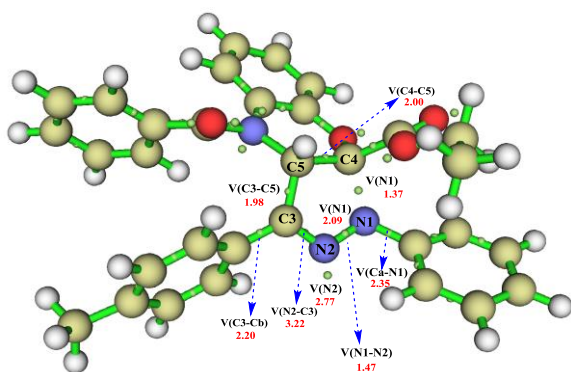
Point 10



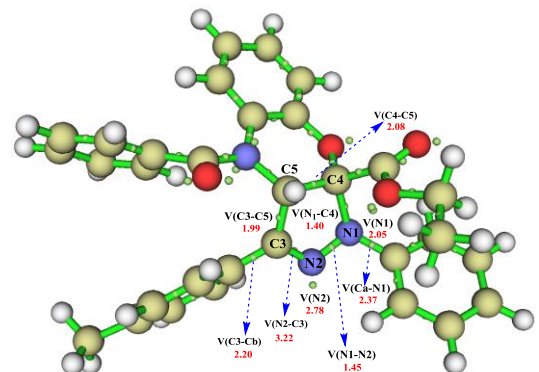
Point 11



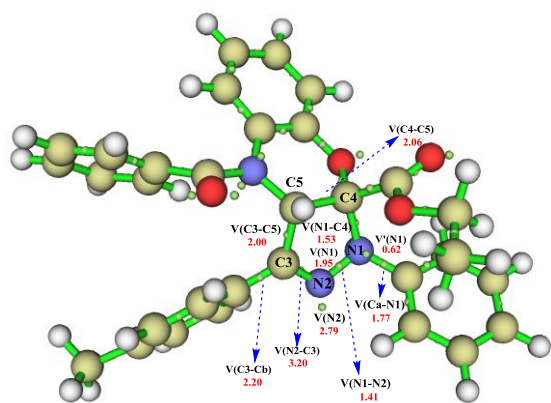
Point 12



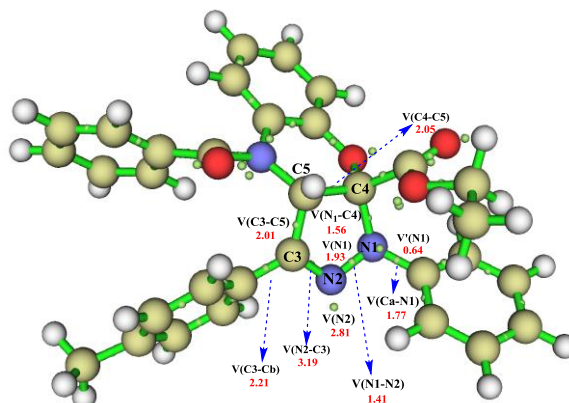
Point 13



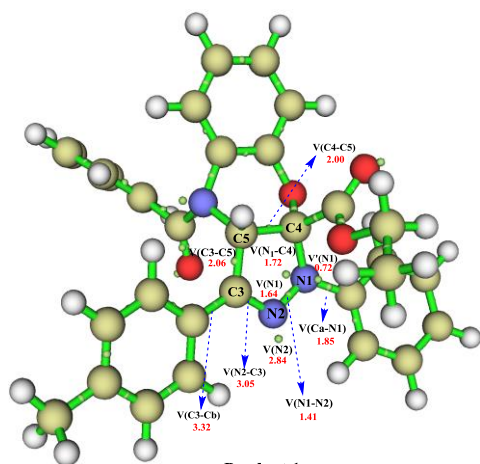
Point 14



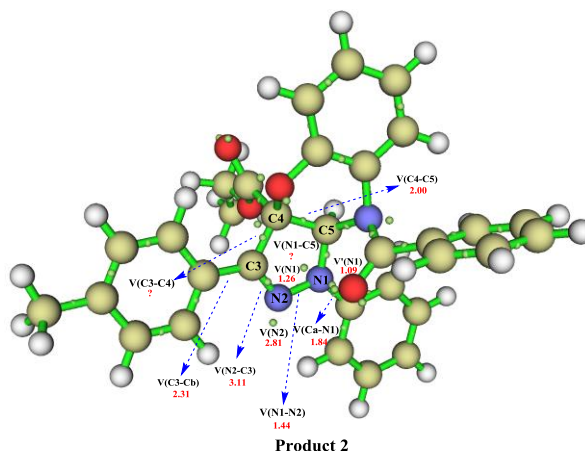
Point 15



Point 16



Product 1



Product 2

Figure 41: Bassins attracteurs de valence ELF pour les points sélectionnés

Tableau 35: Populations électroniques des bassins de valence, transferts globaux de densité électronique en e

Points	1	2	3	4=TS	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
d(C5-C3) (Å)	3.11	2.84	2.41	2.19	2.13	1.95	1.79	1.70	1.66	1.64	1.62	1.58	1.57	1.56	1.55	1.54
d(C4-N1) (Å)	2.93	2.76	2.51	2.39	2.36	2.27	2.17	2.10	2.05	2.00	1.95	1.79	1.70	1.66	1.57	1.55
GEDT	0,029	0,048	0,086	0,082	0,076	0,048	0,007	0,022	0,037	0,050	0,062	0,091	0,102	0,105	0,108	0,109
V(N1)	3.425	3.276	3.176	3.129	3.115	3.094	3.081	3.077	3.072	3.032	2.959	2.186	2.091	2.054	1.949	1.929
V'(N1)	-	-	-	-							-	0.670	-	-	0.622	0.641
V(N2)	-	1.055	1.917	2.209	2.269	2.433	2.548	2.611	2.630	2.651	2.676	2.733	2.765	2.779	2.793	2.805
V(C3)	1.336	1.378	1.456	1.489	1.488	1.484	1.779	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V'(C3)	-	-	-	-	-	-	0.450	0.404	-	-	-	-	-	-	-	-
V(C4)	-	-	-	-	-	-	0.407	0.477	0.507	0.528	0.549	0.583	-	-	-	-
V(C5)	-	-	-	0.344	0.476	0.663	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V(C5-C3)	-	-	-	-	-	-	-	1.842	1.863	1.891	1.914	1.963	1.983	1.991	2.004	2.011
V(C4-N1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.370	1.404	1.534	1.556
V(N1-Ca)	1.929	1.946	1.985	2.010	2.017	2.028	2.031	2.064	2.057	2.104	2.186	2.312	2.352	2.370	1.771	1.767
V(N1-N2)	2.019	2.001	1.890	1.803	1.781	1.730	1.682	1.653	1.628	1.604	1.584	1.516	1.469	1.447	1.413	1.413
V(N2-C3)	2.704	2.634	3.113	2.957	2.939	2.900	2.911	2.923	3.320	3.304	2.291	3.247	3.224	3.217	3.202	3.185
V'(N2-C3)	2.164	1.194	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V(C3-Cb)	2.242	2.244	2.214	2.185	2.180	2.155	2.156	2.156	2.156	2.164	2.165	2.183	2.196	2.196	2.203	2.206
V(C4-C5)	1.898	1.899	3.593	3.051	2.864	2.555	2.347	2.255	2.224	2.200	2.171	2.124	1.996	2.080	2.061	2.052
V'(C4-C5)	1.812	1.781	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Les résultats reportés ci-dessus permettent de montrer que pour les points P1, P2, P3 aucun bassin monosynaptique n'apparaît sur l'atome de carbone C5 du fragment BOC, ceci est dû au fait qu'il n'y a pas encore naissance de la liaison C3-C5. Au point P4, état de transition sur la surface de potentielle, on constate l'apparition d'un bassin monosynaptique $V(C5)$ sur l'atome C5 du fragment BOC nouvellement formé d'une population de 0.34e qui croît régulièrement le long du chemin réactionnel jusqu'à 0.66e au point P6. A partir de ce dernier point, on note un transfert de densité de population électronique de valence de C5 vers C3 entraînant l'apparition d'un bassin monosynaptique $V'(C3)$ sur l'atome C3 de 0.45e. La variation la plus notable le long de l'IRC est observé en P8 où on voit apparaître un nouveau bassin disynaptique $V(C3,C5)$ possédant 1.84e. Ce dernier est associé à la création de la première liaison sigma C3-C5 entre les deux réactifs. La participation du bassin monosynaptique $V(C3)$ dans la formation de cette liaison est une indication très claire de la nature carbénoïdique du mécanisme associé à la réaction que nous nous sommes proposés d'étudier.

En ce qui concerne la deuxième liaison (N1-C4) formée lors de la cyclisation, on peut remarquer l'apparition d'un bassin monosynaptique $V(C4)$ de population électronique variant de 0.41e à 0.55e entre les points P7 et P11. Le bassin monosynaptique $V(N1)$ voit sa valeur pratiquement constante de l'ordre de 3.0e. Au point P12, un nouveau bassin monosynaptique $V'(N1)$ est révélé (0.67e) entraînant une augmentation de la population électronique globale sur l'atome N1. Au-delà de cette région, le bassin monosynaptique $V(C4)$ disparaît et un bassin disynaptique $V(N1-C4)$ apparaît permettant ainsi d'expliquer la formation de la nouvelle liaison sigma N1-C4 créée.

Ainsi, le mécanisme associé à la formation de ces deux liaisons C3-C5 et N1-C4 est un mécanisme asynchrone. En effet, ces dernières se situent au-delà de l'état de transition qui est caractérisée par un transfert de densité électronique globale faible de l'ordre de 0,08e, valeur inférieure à 0.20e qui correspondrait à un processus non polaire suivant Luis R. Domingo et collaborateurs²⁰⁹.

L'analyse ELF de cette réaction de cycloaddition proposée dans notre travail nous a conduit aux conclusions suivantes :

- au stade de la création de la première liaison C3-C5 :
 - deux bassins monosynaptiques $V(C3)$ et $V(C5)$ apparaissent au point P4 pour une population électronique de 1.84e
 - conception au point P8 d'un bassin disynaptique $V(C3,C5)$ à partir de $V(C3)$ et $V(C5)$
- au stade de la deuxième liaison N1-C4 :
 - apparition au point P7 d'un nouveau bassin monosynaptique $V(C4)$ pendant que $V(N1)$ existait auparavant,

- conception au point P14 d'un bassin disynaptique $V(N1,C4)$ à partir de $V(N1)$ et $V(C4)$,
- mécanisme réactionnel asynchrone puisque les deux liaisons C3-C5 et N1-C4 ne se forment pas simultanément,

Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la réaction de cycloaddition 1,3- dipolaire entre le N-benzoyl benzoxazine1,4carboxylate-2 éthyle et la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine au niveau DFT/B3LYP/6-31g(d). Nous avons réalisé trois approches différentes pour cette étude :

- Dans un premier temps, nous avons utilisé la théorie des orbitales moléculaires frontières pour prédire le caractère NED lié à la réaction qui a été confirmé par les descripteurs globaux issus de la DFT conceptuelle. Puis, les descripteurs locaux de la réactivité qui dérivent des fonctions de Fukui ont été utilisés mais n'ont pas pu confirmer le site actif du dipolarophile. De ce fait, les descripteurs dual et multiphiliques ont servi à la prédiction de la régiosélectivité observée expérimentalement,
- Dans un deuxième temps, nous avons établi les profils énergétiques conduisant à deux régioisomères via un mécanisme concerté. Les géométries de différents points stationnaires ont été optimisées et vérifiées comme étant des minimums sur la surface de potentiel. Ainsi, les états de transitions ont été localisés, optimisés et vérifiés par un calcul vibrationnel de fréquence montrant qu'ils possèdent une fréquence imaginaire unique associée à une seule valeur propre négative de la matrice Hessienne. Nous avons pu constater que la formation des nouvelles liaisons sigma se fait de manière asynchrone pour TS1 et plus au moins asynchrone pour TS2. Les énergies relatives aux structures de transition et aux produits ont montré que le régioisomère méta est le plus favorisé cinétiquement alors qu'aucun de deux produits réactionnels n'est favorisé thermodynamiquement. Pour les deux structures de transition nous avons constaté que le transfert de charge du dipôle vers le dipolarophile est faible,
- Dans un troisième temps, nous avons adopté une approche topologique de la liaison chimique, approche basée sur l'analyse des propriétés des fonctions de la densité électronique à savoir la fonction de localisation électronique ELF. Ceci est un excellent outil pour évaluer la localisation électronique dans les liaisons chimiques le long du profil réactionnel conduisant au cycloadduit ortho. Les résultats ont permis de conclure que le mécanisme associé à la formation des deux liaisons C3-C5 et N1-C4 est un mécanisme carbénoïdique, asynchrone avec formation tout d'abord de C3-C5 au point P8 suivi de N1-C4 au point P14.

CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'inscrit dans le cadre des applications des méthodes de calcul de la chimie quantique à la détermination du mécanisme de la complexation de l'ion vanadyl avec les sites de coordination de l'octaéthylporphyrine ainsi qu'à l'étude de la régiosélectivité et à la recherche des chemins réactionnels associés à la cycloaddition 1,3 dipolaire du N-benzoyle benzoxazine 1,4 carboxylate 2 éthyle avec la C-P-tolyl N-phénylnitrilimine. Cette dernière réaction conduit à un dérivé pyrazolique intéressant pour son large spectre d'application dans l'industrie phytosanitaire et pharmaceutique.

Tous les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d) choisie sur la base de calculs préliminaires de potentiels d'ionisation atomiques trouvés en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Dans la première partie de ce mémoire, l'étude de l'octaéthylporphyrine base libre (OEP) H_2 , des espèces anionique (OEP) H^- et dianionique (OEP) $^{2-}$ et du complexe (OEP)VO a été effectuée en phase gazeuse et solvatée. Toutes les structures ont été optimisées et le complexe, stable thermodynamiquement, présente une géométrie pyramidale à base carrée avec l'atome de vanadium coordonné aux quatre azotes des cycles pyrroliques. Les gaps énergétiques HOMO-LUMO, les descripteurs de réactivité associés et la carte de potentiel électrostatique obtenus ont montré que la forme déprotonée (OEP) $^{2-}$ est plus réactive que la base libre en phase gazeuse et que les quatre atomes d'azote sont les centres nucléophiles privilégiés pour la coordination du vanadium. L'étude de la répartition de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières de l'octaéthylporphyrine déprotonée et de l'oxyde de vanadyl a permis de justifier que dans le processus de coordination, les orbitales moléculaires impliquées sont la $HOMO_{(OEP)_2}$ et la $LUMO_{(VO)_2+}$ avec un transfert de charge du ligand octaéthylporphyrine dianionique vers le métal de vanadium. Une analyse NBO associée à la délocalisation électronique donneur-accepteur a été réalisée pour confirmer que ce transfert se fait depuis les paires libres des atomes d'azote vers les orbitales d vacantes du métal, conduisant à la formation de liaisons datives. L'analyse des orbitales moléculaires du complexe (OEP)VO a montré que la formation des deux premières liaisons fait intervenir l'orbitale moléculaire LUMO alors que pour les deux autres liaisons c'est la LUMO+1. Ceci permet de suggérer que le processus de complexation s'effectue en deux étapes : recouvrement des orbitales p_z de deux atomes d'azote opposés avec l'orbitale d du vanadium formant les deux premières liaisons suivies de la formation des deux autres liaisons. Une analyse par spectroscopie UV-Visible utilisant la théorie TDDFT a permis d'identifier dans différents solvants les principales transitions assignées aux bandes d'absorption B (Soret) et Q ; l'emplacement et l'amplitude des pics d'absorption sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

La deuxième partie concerne l'étude de la régiosélectivité de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un dipolarophile (N-benzoyle benzoxazine 1,4-carboxylate-2-éthyle) et un dipôle (C-P-tolyl N-phénylnitrilimine). La recherche et l'identification des structures optimales pour les réactifs, les produits et les états de transition pour les deux types d'interaction ortho et méta ont été réalisées. L'application de la théorie des orbitales moléculaires frontières et l'évaluation des indices globaux de réactivité ont montré que cette cycloaddition est à demande électronique normale avec un transfert électronique du dipôle vers le dipolarophile. La détermination des indices locaux et des descripteurs multiphiliques ont permis de confirmer que le cycloadduit en position ortho est le régioisomère le plus favorable ; ceci en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les mécanismes réactionnels les plus probables pour la formation des deux cycloadduits ortho et méta ainsi que les profils réactionnels IRC associés ont été discutés montrant que ces réactions se déroulent via un mécanisme concerté en une seule étape. Pour le cycloadduit ortho, le processus de formation des nouvelles liaisons C-C et C-N dans la structure de transition est asynchrone alors qu'il est plus au moins synchrone dans le cas du cycloadduit méta. Le transfert électronique global dans les deux structures de transitions confirme les conclusions faites dans l'analyse FMO, c'est-à-dire l'existence d'un faible flux électronique du dipôle vers le dipolarophile. Tous ces résultats ont été confirmés par l'analyse des vecteurs de transition et par l'analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF).

Dans les perspectives envisagées, concernant les méthodologies, en plus de tous les aspects thermodynamique et électronique nous désirons considérer la cinétique réactionnelle et cela de manière plus complète. Nous souhaitons aussi étudier à l'aide de calculs quantiques précis, l'approche des réactions 1,3-dipolaires entre les azométhylines, les diazoalcanes, les nitrones, les nitrilimines avec des dérivés de la porphyrine conduisant à des chlorines et à des bactériochlorines recherchées comme photosensibilisateurs dans la thérapie du cancer.

Références bibliographiques

- (1) De Broglie, L. D. Recherches sur la théorie des Quanta. *Ann. Phys.* **1925**, 10 (3), 22–128. <https://doi.org/10.1051/anphys/192510030022>.
- (2) Doucet, J.-P.; Weber, J. 9 - Key Features of Quantum Chemistry Methods Used in CAMD. In *Computer-Aided Molecular Design*; Doucet, J.-P., Weber, J., Eds.; Academic Press: London, **1996**; pp 266–300. <https://doi.org/10.1016/B978-012221285-7/50029-2>.
- (3) Rivail, J.-L. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*; EDP Sciences, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, **1999**.
- (4) Hinde, R. J. Quantum Chemistry, 5th Edition (by Ira N. Levine). *J. Chem. Educ.* **2000**, 77 (12), 1564. <https://doi.org/10.1021/ed077p1564>.
- (5) Schrödinger, E. Über Das Verhältnis Der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik Zu Der Meinem. *Ann. Phys.* **1926**, 384 (8), 734–756. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840804>.
- (6) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389 (20), 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- (7) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, 24 (1), 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- (8) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, 24 (3), 426–437. <https://doi.org/10.1017/S0305004100015954>.
- (9) Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **1929**, 34 (10), 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- (10) Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Für Phys.* **1930**, 61 (1), 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- (11) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, First.*; Dover Publications, Inc.: Mineola, **1996**.
- (12) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23 (2), 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- (13) Hall G. G.; Lennard-Jones John Edward. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1951**, 205 (1083), 541–552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0048>.
- (14) Jensen, F. Atomic Orbital Basis Sets. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2013**, 3 (3), 273–295. <https://doi.org/10.1002/wcms.1123>.
- (15) Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **1930**, 36 (1), 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.
- (16) Boys S. F.; Egerton Alfred Charles. Electronic Wave Functions - I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1950**, 200 (1063), 542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- (17) Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51 (6), 2657–2664. <https://doi.org/10.1063/1.1672392>.
- (18) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (3), 939–947. <https://doi.org/10.1021/ja00523a008>.
- (19) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys.*

- Rev. Lett. **1996**, 77 (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (20) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilizaion of AB Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117–129. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2).
- (21) Tomasi, J.; Persico, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. *Chem. Rev.* **1994**, 94 (7), 2027–2094. <https://doi.org/10.1021/cr00031a013>.
- (22) Cammi, R.; Tomasi, J. Remarks on the Use of the Apparent Surface Charges (ASC) Methods in Solvation Problems: Iterative versus Matrix-Inversion Procedures and the Renormalization of the Apparent Charges. *J. Comput. Chem.* **1995**, 16 (12), 1449–1458. <https://doi.org/10.1002/jcc.540161202>.
- (23) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, 23 (5), 542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- (24) Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Für Phys.* **1928**, 48 (1), 73–79. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>.
- (25) Lieb, E. H.; Simon, B. The Thomas-Fermi Theory of Atoms, Molecules and Solids. *Adv. Math.* **1977**, 23 (1), 22–116. [https://doi.org/10.1016/0001-8708\(77\)90108-6](https://doi.org/10.1016/0001-8708(77)90108-6).
- (26) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (27) Perdew, J. P.; Levy, M. Comment on “Significance of the Highest Occupied Kohn-Sham Eigenvalue”. *Phys. Rev. B* **1997**, 56 (24), 16021–16028. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16021>.
- (28) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49 (23), 1691–1694. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1691>.
- (29) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (30) Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter--Wave Functions and Density Functionals. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71 (5), 1253–1266. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- (31) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (45), 11623–11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- (32) Koch, W.; Holthausen, M. C. The Quest for Approximate Exchange-Correlation Functionals. In *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*; John Wiley & Sons, Ltd, **2001**; pp 65–91. <https://doi.org/10.1002/3527600043.ch6>.
- (33) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20 (4), 722–725. <https://doi.org/10.1063/1.1700523>.
- (34) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu, H. Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22 (8), 1433–1442. <https://doi.org/10.1063/1.1740412>.
- (35) Kato, S. Perspective on “A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons.” *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103 (3), 219–220. <https://doi.org/10.1007/s002149900031>.
- (36) Parr, R. G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. In *Horizons of Quantum Chemistry*; Fukui, K., Pullman, B., Eds.; Académie Internationale Des Sciences Moléculaires Quantiques / International Academy of Quantum Molecular Science; Springer Netherlands, **1980**; pp 5–15.
- (37) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (5), 1793–1874. <https://doi.org/10.1021/cr990029p>.

- (38) Chermette, H. Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20 (1), 129–154. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<129::AID-JCC13>3.0.CO;2-A).
- (39) Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 46 (1), 701–728. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.003413>.
- (40) Parr, R. G.; Szentpály, L. v.; Liu, S. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (9), 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- (41) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68 (8), 3801–3807. <https://doi.org/10.1063/1.436185>.
- (42) Yang, W.; Parr, R. G. Hardness, Softness, and the Fukui Function in the Electronic Theory of Metals and Catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1985**, 82 (20), 6723–6726. <https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>.
- (43) Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (26), 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>.
- (44) Koopmans, T. Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, 1 (1), 104–113. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- (45) Bartolotti, L. J. Time-Dependent Extension of the Hohenberg-Kohn-Levy Energy-Density Functional. *Phys. Rev. A* **1981**, 24 (4), 1661–1667. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.24.1661>.
- (46) Pérez, P.; Domingo, L. R.; Aizman, A.; Contreras, R. Chapter 9 The Electrophilicity Index in Organic Chemistry. In *Theoretical and Computational Chemistry*; Toro-Labbé, A., Ed.; Theoretical Aspects of Chemical Reactivity; Elsevier, **2007**; Vol. 19, pp 139–201. [https://doi.org/10.1016/S1380-7323\(07\)80010-0](https://doi.org/10.1016/S1380-7323(07)80010-0).
- (47) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Contreras, R. Quantitative Characterization of the Global Electrophilicity Power of Common Diene/Dienophile Pairs in Diels–Alder Reactions. *Tetrahedron* **2002**, 58 (22), 4417–4423. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00410-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00410-6).
- (48) Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Pérez, P. Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (12), 4615–4624. <https://doi.org/10.1021/jo800572a>.
- (49) Jaramillo, P.; Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Pérez, P. A Further Exploration of a Nucleophilicity Index Based on the Gas-Phase Ionization Potentials. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, 865 (1), 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.06.022>.
- (50) Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (14), 4049–4050. <https://doi.org/10.1021/ja00326a036>.
- (51) Ayers, P. W.; Levy, M. Perspective on “Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity.” *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103 (3), 353–360. <https://doi.org/10.1007/s002149900093>.
- (52) Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. On Non-Negativity of Fukui Function Indices. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110 (17), 8236–8245. <https://doi.org/10.1063/1.478792>.
- (53) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109 (1), 205–212. <https://doi.org/10.1021/jp046577a>.
- (54) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. Theoretical Support for Using the $\Delta f(r)$ Descriptor. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425 (4), 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.003>.
- (55) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Contreras, R. Quantitative Characterization of the Local Electrophilicity of Organic Molecules. Understanding the Regioselectivity on Diels–Alder Reactions. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106 (29), 6871–6875. <https://doi.org/10.1021/jp020715j>.
- (56) Pérez, P.; Domingo, L. R.; Duque-Noreña, M.; Chamorro, E. A Condensed-to-Atom Nucleophilicity Index. An Application to the Director Effects on the Electrophilic Aromatic Substitutions. *J. Mol.*

- Struct. THEOCHEM **2009**, 895 (1), 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.10.014>.
- (57) Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Elango, M.; Subramanian, V.; Krishnamoorthy, B. S.; Gutierrez-Oliva, S.; Toro-Labbe, A.; Roy, D. R.; Chattaraj, P. K. A Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111 (37), 9130–9138. <https://doi.org/10.1021/jp0718909>.
- (58) Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K. Chemical Reactivity Indices for the Complete Series of Chlorinated Benzenes: Solvent Effect. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (8), 2739–2745. <https://doi.org/10.1021/jp056630a>.
- (59) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (60) Weinhold, F.; Landis, C. R. NATURAL BOND ORBITALS AND EXTENSIONS OF LOCALIZED BONDING CONCEPTS. *Chem Educ Res Pr.* **2001**, 2 (2), 91–104. <https://doi.org/10.1039/B1RP90011K>.
- (61) Poincaré, H. *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*; Paris : Gauthier-Villars et fils, 1892.
- (62) Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; MacDougall, P. J. A Physical Basis for the VSEPR Model of Molecular Geometry. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (22), 7329–7336. <https://doi.org/10.1021/ja00230a009>.
- (63) Bader, R. F. W.; Johnson, S.; Tang, T.-H.; Popelier, P. L. A. The Electron Pair. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (38), 15398–15415. <https://doi.org/10.1021/jp961297j>.
- (64) Mezey, P. Quantum Chemical Shape: New Density Domain Relations for the Topology of Molecular Bodies, Functional Groups, and Chemical Bonding. *Can. J. Chem.* **2011**, 72, 928–935. <https://doi.org/10.1139/v94-120>.
- (65) Silvi, B.; Savin, A. Classification of Chemical Bonds Based on Topological Analysis of Electron Localization Functions. *Nature* **1994**, 371 (6499), 683. <https://doi.org/10.1038/371683a0>.
- (66) Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92 (9), 5397–5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>.
- (67) Savin, A.; Becke, A. D.; Flad, J.; Nesper, R.; Preuss, H.; Schnering, H. G. von. A New Look at Electron Localization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30 (4), 409–412. <https://doi.org/10.1002/anie.199104091>.
- (68) Alikhani, M. E.; Bouteiller, Y.; Silvi, B. Bonding, Electronic, and Vibrational Analysis of the Al–C₂H₄ Complex Using Density Functional Theory and Topological Method (ELF). *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (40), 16092–16097. <https://doi.org/10.1021/jp9535351>.
- (69) Calatayud, M.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Silvi, B. The Hierarchy of Localization Basins: A Tool for the Understanding of Chemical Bonding Exemplified by the Analysis of the VO_x and VO_x⁺ (X=1–4) Systems. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 105 (4), 299–308. <https://doi.org/10.1007/s002140000241>.
- (70) Choukroun, R.; Donnadiou, B.; Zhao, J.-S.; Cassoux, P.; Lepetit, C.; Silvi, B. Synthesis and Characterization of [Cp₂V(μ-H₂:H₄-Butadiyne)ZrCp₂] Heterodimetallic Complexes (Cp⁺ = C₅H₄t-Bu, C₅H₄Me). Formation Mechanism and Theoretical (ELF) Evidence for the Existence of Planar Tetracoordinate Carbon (PtC). *Organometallics* **2000**, 19 (10), 1901–1911. <https://doi.org/10.1021/om0001218>.
- (71) Noury, S.; Colonna, F.; Savin, A.; Silvi, B. Analysis of the Delocalization in the Topological Theory of Chemical Bond. *J. Mol. Struct.* **1998**, 450 (1), 59–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00413-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00413-X).
- (72) Llusar, R.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. Topological analysis of electron density in depleted homopolar chemical bonds. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20 (14), 1517–1526. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19991115\)20:14<1517::AID-JCC4>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19991115)20:14<1517::AID-JCC4>3.0.CO;2-#).
- (73) Beltrán, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. Structure and Bonding of Chlorine Oxides and Peroxides: ClO_x, ClO_x⁻ (x = 1–4), and Cl₂O_x (x = 1–8). *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103 (16), 3078–3088.

<https://doi.org/10.1021/jp983999+>.

- (74) Chesnut, D. B.; Bartolotti, L. J. The Pair Density Description of Aromaticity in Some Substituted Cyclopentadienyl Systems: A Comparison of AIM and ELF Bonding Descriptors. *Chem. Phys.* **2000**, 257 (2), 175–181. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00119-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00119-1).
- (75) Dobado, J. A.; Molina; Ugla, R.; Sundberg, M. R. Multiple Bonding in Four-Coordinated Titanium(IV) Compounds. *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (13), 2831–2836. <https://doi.org/10.1021/ic000013d>.
- (76) Becke, A. D. Hartree–Fock Exchange Energy of an Inhomogeneous Electron Gas. *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 23 (6), 1915–1922. <https://doi.org/10.1002/qua.560230605>.
- (77) Becke, A. D. Correlation Energy of an Inhomogeneous Electron Gas: A Coordinate-space Model. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88 (2), 1053–1062. <https://doi.org/10.1063/1.454274>.
- (78) Becke, A. D.; Roussel, M. R. Exchange Holes in Inhomogeneous Systems: A Coordinate-Space Model. *Phys. Rev. A* **1989**, 39 (8), 3761–3767. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>.
- (79) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 1st Paperback Edition edition.; Clarendon Press: Oxford England : New York, **1994**.
- (80) Bader, R. F. W.; Anderson, S. G.; Duke, A. J. Quantum Topology of Molecular Charge Distributions. 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (6), 1389–1395. <https://doi.org/10.1021/ja00500a006>.
- (81) Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. W. The Lewis Model and Beyond. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103 (2), 304–314. <https://doi.org/10.1021/jp983362q>.
- (82) Popelier, P. L. A. Integration of Atoms in Molecules : A Critical Examination. *Mol. Phys.* **1996**, 87 (5), 1169–1187. <https://doi.org/10.1080/00268979650027072>.
- (83) Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J. Properties of Atoms in Molecules - Dipole Moments and Transferability of Properties. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1142–1152. <https://doi.org/10.1063/1.453294>.
- (84) Bader, R. F. W.; Slee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. Description of Conjugation and Hyperconjugation in Terms of Electron Distributions. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (15), 5061–5068. <https://doi.org/10.1021/ja00353a035>.
- (85) Cremer, D.; Kraka, E. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy. *Croat. Chem. Acta* **1984**, 57 (6), 1259–1281.
- (86) Carroll, M. T.; Bader, R. F. W. An Analysis of the Hydrogen Bond in BASE-HF Complexes Using the Theory of Atoms in Molecules. *Mol. Phys.* **1988**, 65 (3), 695–722. <https://doi.org/10.1080/00268978800101351>.
- (87) Domagała, M.; Grabowski, S. J. CH \cdots N and CH \cdots S Hydrogen Bonds Influence of Hybridization on Their Strength. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109 (25), 5683–5688. <https://doi.org/10.1021/jp0511496>.
- (88) Boyd, R. J.; Choi, S. C. Hydrogen Bonding between Nitriles and Hydrogen Halides and the Topological Properties of Molecular Charge Distributions. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 129 (1), 62–65. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)80169-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80169-5).
- (89) Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J.; Lau, C. D. H. Bonded and Nonbonded Charge Concentrations and Their Relation to Molecular Geometry and Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (6), 1594–1605. <https://doi.org/10.1021/ja00318a009>.
- (90) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. From Weak to Strong Interactions: A Comprehensive Analysis of the Topological and Energetic Properties of the Electron Density Distribution Involving X–H \cdots F–Y Systems. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117 (12), 5529–5542. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>.
- (91) Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. Experimental Electron Density in a Transition Metal Dimer: Metal–Metal and Metal–Ligand Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (51), 13429–13435. <https://doi.org/10.1021/ja982903m>.
- (92) Häussermann, U.; Wengert, S.; Nesper, R. Unequivocal Partitioning of Crystal Structures, Exemplified by Intermetallic Phases Containing Aluminum. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33

- (20), 2073–2076. <https://doi.org/10.1002/anie.199420731>.
- (93) Silvi, B. The Synaptic Order: A Key Concept to Understand Multicenter Bonding. *J. Mol. Struct.* **2002**, 614 (1), 3–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00231-4).
- (94) Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. Topological Analysis of the Electron Localization Function Applied to Delocalized Bonds. *Can. J. Chem.* **1996**, 74 (6), 1088–1096. <https://doi.org/10.1139/v96-122>.
- (95) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 (5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- (96) Banfi, S.; Caruso, E.; Caprioli, S.; Mazzagatti, L.; Canti, G.; Ravizza, R.; Gariboldi, M.; Monti, E. Photodynamic Effects of Porphyrin and Chlorin Photosensitizers in Human Colon Adenocarcinoma Cells. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12 (18), 4853–4860. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2004.07.011>.
- (97) Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. Amplified Optical Nonlinearity in a Self-Assembled Double-Strand Conjugated Porphyrin Polymer Ladder. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (33), 9712–9713. <https://doi.org/10.1021/ja026205k>.
- (98) Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. Two Methods for Amplifying the Optical Nonlinearity of a Conjugated Porphyrin Polymer: Transmetallation and Self-Assembly. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13 (11), 2796–2808. <https://doi.org/10.1039/B305053J>.
- (99) Ogawa, K.; Ohashi, A.; Kobuke, Y.; Kamada, K.; Ohta, K. Strong Two-Photon Absorption of Self-Assembled Butadiyne-Linked Bisporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (44), 13356–13357. <https://doi.org/10.1021/ja035056i>.
- (100) Humphrey, J. L.; Kuciauskas, D. Charge Transfer Enhances Two-Photon Absorption in Transition Metal Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (12), 3902–3903. <https://doi.org/10.1021/ja0588353>.
- (101) Chen, J.; Zhang, W.; Officer, D.; Swiegers, G. F.; Wallace, G. G. A Readily-Prepared, Convergent, Oxygen Reduction Electrocatalyst. *Chem. Commun.* **2007**, No. 32, 3353–3355. <https://doi.org/10.1039/B707799H>.
- (102) Choi, M.-S.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; Aida, T. Bioinspired Molecular Design of Light-Harvesting Multiporphyrin Arrays. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (2), 150–158. <https://doi.org/10.1002/anie.200301665>.
- (103) Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook*. Volume 19, Volume 19,; Academic Press: San Diego, **2003**.
- (104) IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (**1997**). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook> <http://publications.iupac.org/compendium/index.html>
- (105) Edwards, L.; Dolphin, D. H.; Gouterman, M. Porphyrins: XVI. Vapor Absorption Spectra and Redox Reactions: Octalkylporphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, 35 (1), 90–109. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(70\)90168-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(70)90168-2).
- (106) Senge, M. Highly Substituted Porphyrins. In *Porphyrin Handb.*; **2000**; Vol. 1, pp 239–347.
- (107) Cullen, D. L.; Meyer, E. F.; Smith, K. M. Porphyrins and Large Metal Ions. Crystal and Molecular Structure of 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinatochlorothallium(III). *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (5), 1179–1186. <https://doi.org/10.1021/ic50171a041>.
- (108) Sanders, J.; Bampos, N.; Clyde-Watson, Z.; L. Darling, S.; C. Hawley, J.; Kim, H.-J.; Ching Mak, C.; J. Webb, S. Axial Coordination Chemistry of Metalloporphyrins. *Cheminform* **2003**, 34. <https://doi.org/10.1002/chin.200344217>.
- (109) Golubchikov, O. A.; Berezin, B. D. Applied Aspects of the Chemistry of the Porphyrins. *Russ. Chem. Rev.* **1986**, 55 (8), 768. <https://doi.org/10.1070/RC1986v055n08ABEH003221>.
- (110) Suslick, K. S.; Chen, C. T.; Meredith, G. R.; Cheng, L. T. Push-Pull Porphyrins as Nonlinear Optical Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (17), 6928–6930. <https://doi.org/10.1021/ja00043a055>.
- (111) Hamberg, M.; Samuelsson, B.; Björkhem, I.; Danielsson, H. 2 - oxygenases in fatty acid and steroid

- metabolism. In *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*; Hayaishi, O., Ed.; Academic Press, **1974**; pp 29–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-333640-8.50007-1>.
- (112) Orrenius, S.; Ernster, L. 6 - microsomal cytochrome p-450-linked monooxygenase systems in mammalian tissues. In *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*; Hayaishi, O., Ed.; Academic Press, **1974**; pp 215–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-333640-8.50011-3>.
- (113) Caughey, W. S.; Barlow, C. H.; Maxwell, J. C.; Volpe, J. A.; Wallace, W. J. Reactions of Oxygen with Hemoglobin, Cytochrome C Oxidase and Other Heme proteins*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1975**, 244 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1975.tb41517.x>.
- (114) Peisach, J.; Blumberg, W. E.; Adler, A. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Iron Porphin and Chlorin Systems*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 206 (1), 310–327. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1973.tb43219.x>.
- (115) Inoue, S. Coordination Ring-Opening Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **1988**, 13 (1), 63–81. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(88\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(88)90011-1).
- (116) Nakagaki, S.; Ferreira, G. K. B.; Ucoski, G. M.; Dias de Freitas Castro, K. A. Chemical Reactions Catalyzed by Metalloporphyrin-Based Metal-Organic Frameworks. *Molecules* **2013**, 18 (6), 7279–7308. <https://doi.org/10.3390/molecules18067279>.
- (117) Mohammadi, K.; Hasaninejad, A.; Niad, M.; Najmi, M. Application of Metalloporphyrins as New Catalysts for the Efficient, Mild and Regioselective Synthesis of Quinoxaline Derivatives. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2010**, 14 (12), 1052–1058. <https://doi.org/10.1142/S108842461000294X>.
- (118) Simonneaux, G.; Maux, P. L.; Carrie, D.; Chevance, S. Asymmetric Oxidation and Carbene Transfer Reactions Catalyzed By Metalloporphyrins in Water. *Meet. Abstr.* **2015**, MA2015-01 (11), 966–966.
- (119) Guillard, R.; Zrineh, A.; Tabard, A.; Endo, A.; Han, B. C.; Lecomte, C.; Souhassou, M.; Habbou, A.; Ferhat, M.; Kadish, K. M. Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Ionic and σ -Bonded Aluminum(III) Porphyrins. Crystal Structure of Methyl(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphinato)Aluminum(III), (OEP)Al(CH₃). *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (22), 4476–4482. <https://doi.org/10.1021/ic00347a029>.
- (120) Coutsolelos, A.; Guillard, R. Synthèse et Caractéristiques Physicochimiques de Gallioporphyrines a Liaison σ Metal-carbone. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253 (3), 273–282. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99222-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99222-2).
- (121) Cocolios, P.; Guillard, R.; Fournari, P. Synthèse et Caractéristiques d'Indio porphyrines a Liaison Metal-Carbone. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179 (3), 311–322. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91748-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91748-0).
- (122) Kadish, K. M.; Tabard, A.; Zrineh, A.; Ferhat, M.; Guillard, R. Synthesis, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of Thallium(III) Porphyrins. Redox Properties of Five-Coordinate Ionic and σ -Bonded Complexes. *Inorg. Chem.* **1987**, 26 (15), 2459–2466. <https://doi.org/10.1021/ic00262a025>.
- (123) Guillard, R.; Zrineh, A.; Tabard, A.; Courthaudon, L.; Han, B.; Ferhat, M.; Kadish, K. M. Metalloporphyrins with Metal-metal σ -Bonds. Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemistry of (P)MRe(CO)₅ Where P Is the Dianion of Octaethylporphyrin (OEP) or Tetraphenylporphyrin (TPP) and M = Al, Ga, In or Tl. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401 (3), 227–243. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)86221-B](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)86221-B).
- (124) Burnham, B. F.; Zuckerman, J. J. Complex Formation between Porphyrins and Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (6), 1547–1550. <https://doi.org/10.1021/ja00709a019>.
- (125) Cullen, D. L.; Meyer Jr, E. F.; Eivazi, F.; Smith, K. M. Crystal and Molecular Structure of 3,8,12-Triethyl-14-Formyl-2,7,13-Trimethyl-1(15H)-Tripyrrinone, a Tripyrrolic Aldehyde Derived from Aetiobiliverdin-IV γ . *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 9, 259–263. <https://doi.org/10.1002/chin.197824061>.
- (126) Scheidt, W. R.; Lee, Y. J. Recent Advances in the Stereochemistry of Metallotetrapyrroles. In *Metal*

- Complexes with Tetrapyrrole Ligands I; Buchler, J. W., Ed.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg, **1987**; pp 1–70.
- (127) Giovannetti, R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. *Macro Nano Spectrosc.* **2012**. <https://doi.org/10.5772/38797>.
- (128) Hoard, J. L. Stereochemistry of Hemes and Other Metalloporphyrins. *Science* **1971**, 174 (4016), 1295–1302. <https://doi.org/10.1126/science.174.4016.1295>.
- (129) Barnes, J. W.; Dorough, G. D. Exchange and Replacement Reactions of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenyl-Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (9), 4045–4050. <https://doi.org/10.1021/ja01165a057>.
- (130) Baker, E. W.; William Louda, J.; Orr, W. L. Application of Metalloporphyrin Biomarkers as Petroleum Maturity Indicators: The Importance of Quantitation. *Org. Geochem.* **1987**, 11 (4), 303–309. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90041-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90041-6).
- (131) Treibs, A. Molekülverbindungen Der Porphyrine. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476 (1), 1–60. <https://doi.org/10.1002/jlac.19294760102>.
- (132) Baker, E. W. Tetrapyrrole geochemistry of Cretaceous black shales of marine origin.
- (133) DiNELLO, R. K.; Chang, C. K. 7 - Isolation and Modification of Natural Porphyrins. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press, **1978**; pp 289–339. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220101-1.50014-7>.
- (134) Chou, J.-H.; Kosal, M. E.; Nalwa, H. S.; Rakow, N. A.; Suslick, K. S. *Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Materials Chemistry*; Academic Press: New York, **2000**; Vol. 6.
- (135) Aida, T.; Inoue, S. Metalloporphyrins as Initiators for Living and Immortal Polymerizations. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29 (1), 39–48. <https://doi.org/10.1021/ar950029l>.
- (136) Kamo, M.; Tsuda, A.; Nakamura, Y.; Aratani, N.; Furukawa, K.; Kato, T.; Osuka, A. Metal-Dependent Regioselective Oxidative Coupling of 5,10,15-Triarylporphyrins with DDQ-Sc(OTf)₃ and Formation of an Oxo-Quinoidal Porphyrin. *Org. Lett.* **2003**, 5 (12), 2079–2082. <https://doi.org/10.1021/ol0344826>.
- (137) Valicsek, Z.; Horváth, O. Application of the Electronic Spectra of Porphyrins for Analytical Purposes: The Effects of Metal Ions and Structural Distortions. *Microchem. J.* **2013**, 107, 47–62. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.07.002>.
- (138) Wohrle, D. *The Colours of Life. An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. By L. R. Milgrom, Oxford University Press, Oxford 1997, vi, 225 Pp., Softcover, £49.50, ISBN 019-855380-3. *Adv. Mater.* **1997**, 9 (15), 1191–1192. <https://doi.org/10.1002/adma.19970091516>.
- (139) Gouterman, M. Spectra of Porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138–163. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90236-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90236-3).
- (140) Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press, 1992.
- (141) Boucher, L. J. Manganese Porphyrin Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 7 (3), 289–329. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80024-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80024-7).
- (142) Vicente, M. da G. H.; Smith, K. M. Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles. *Curr. Org. Synth.* **2014**, 11 (1), 3–28.
- (143) Fu, X.; Luo, Z.; Chen, X.; Li, J.; Ning, C. Accurate Electron Affinity of V and Fine-Structure Splittings of V– via Slow-Electron Velocity-Map Imaging. *J. Chem. Phys.* **2016**, 145 (16), 164307. <https://doi.org/10.1063/1.4965928>.
- (144) James, A. M.; Kowalczyk, P.; Langlois, E.; Campbell, M. D.; Ogawa, A.; Simard, B. Resonant Two Photon Ionization Spectroscopy of the Molecules V₂, VNb, and Nb₂. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101 (6), 4485–4495. <https://doi.org/10.1063/1.468462>.
- (145) Saloman, E. B.; Kramida, A. Critically Evaluated Energy Levels, Spectral Lines, Transition Probabilities, and Intensities of Neutral Vanadium (V i). *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2017**, 231 (2), 18.

<https://doi.org/10.3847/1538-4365/aa7e2a>.

- (146) V. Tverdova, N.; Girichev, G.; V. Krasnov, A.; Pimenov, O.; I. Koifman, O. The Molecular Structure, Bonding, and Energetics of Oxovanadium Phthalocyanine: An Experimental and Computational Study. *Struct. Chem.* **2013**, *24*. <https://doi.org/10.1007/s11224-013-0259-4>.
- (147) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. Gaussian~16 Revision B.01; 2016.
- (148) Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. GaussView Version 6; **2016**.
- (149) Yin, Y.-B. DFT Study on Deprotonation and Protonation of Porphyrins: How Many Protons Can the Porphyrin Core Take Up? *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1080*, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.01.022>.
- (150) Sakashita, R.; Ishida, M.; Furuta, H. Spectroscopic and Theoretical Studies of Acid-Base Behaviors of N-Confused Porphyrins: Effects of Meso-Aryl Substituents. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (6), 1013–1022. <https://doi.org/10.1021/jp512229k>.
- (151) Sıdır, İ.; Sıdır, Y. G.; Kumalar, M.; Taşal, E. Ab Initio Hartree–Fock and Density Functional Theory Investigations on the Conformational Stability, Molecular Structure and Vibrational Spectra of 7-Acetoxy-6-(2,3-Dibromopropyl)-4,8-Dimethylcoumarin Molecule. *J. Mol. Struct.* **2010**, *964* (1), 134–151. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.023>.
- (152) Marakchi, K.; Ghailane, R.; Kabbaj, O. K.; Komiha, N. DFT Study of the Mechanism and Stereoselectivity of the 1,3-Dipolar Cycloaddition between Pyrroline-1-Oxide and Methyl Crotonate. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126* (1), 283–292. <https://doi.org/10.1007/s12039-013-0563-y>.
- (153) Salah, M.; Komiha, N.; Kabbaj, O. K.; Ghailane, R.; Marakchi, K. Computational Study of the 1,3-Dipolar Cycloaddition between Methyl 2-Trifluorobutyrate and Substituted Azides in Terms of Reactivity Indices and Activation Parameters. *J. Mol. Graph. Model.* **2017**, *73*, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2017.02.017>.
- (154) Fukui, K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science* **1982**, *218* (4574), 747–754. <https://doi.org/10.1126/science.218.4574.747>.
- (155) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.*(Washington, DC). **2003**.
- (156) Martínez, J. Local Reactivity Descriptors from Degenerate Frontier Molecular Orbitals. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *478* (4), 310–322. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.07.086>.
- (157) El-Hadki, H.; Hlimi, F.; Salah, M.; Marakchi, K.; Komiha, N.; Kabbaj, O. K. Theoretical Study of Reaction Between Nitrilimine and 1,4 Oxazine 2 Carboxylate by MP2 and DFT Methods. *Orient. J. Chem.* **2018**, *34* (6), 2992–2997.
- (158) Salcedo, R.; Zaragoza, I. P.; Martínez-Magadán, J. M.; García-Cruz, I. Electronic Structure in Different Environments for Vanadyl Porphyrinate Molecules Present in Crude Oil. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *626* (1), 195–201. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00083-6).
- (159) Drew, M. G. B.; Mitchell, P. C. H.; Scott, C. E. Crystal and Molecular Structure of Three Oxovanadium(IV) Porphyrins: Oxovanadium Tetrphenylporphyrin(I), Oxovanadium(IV) Etioporphyrin(II) and the 1:2 Adduct of (II) with 1,4-Dihydroxybenzene(III). Hydrogen Bonding Involving the VO Group. Relevance to Catalytic Demetallisation. *Inorganica Chim. Acta* **1984**, *82* (1), 63–68. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)82539-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)82539-6).
- (160) Balcells, D.; Maseras, F.; Lledós, A. Density Functional Study on the Mechanism of the Vanadium-Catalyzed Oxidation of Sulfides by Hydrogen Peroxide. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (11), 4265–4274. <https://doi.org/10.1021/jo034052t>.
- (161) Sebastian, S.; Sundaraganesan, N. The Spectroscopic (FT-IR, FT-IR Gas Phase, FT-Raman and UV) and NBO Analysis of 4-Hydroxypiperidine by Density Functional Method. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2010**, *75* (3), 941–952. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.11.030>.
- (162) Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Golubchikov, O. A.; Mimenkov, Y. V.; Semeikin, A. S.; Shlykov,

- S. A. Octamethylporphyrin Copper, C₂₈H₂₈N₄Cu – A First Experimental Structure Determination of Porphyrins in Gas Phase. *J. Mol. Struct.* **2010**, 978 (1), 163–169.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.02.029>.
- (163) Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Koifman, O. I.; Minenkov, Y. V.; Pogonin, A. E.; Semeikin, A. S.; Shlykov, S. A. Molecular Structure and Bonding in Octamethylporphyrin Tin(II), SnN₄C₂₈H₂₈. *Dalton Trans. Camb. Engl.* 2003 **2012**, 41 (25), 7550–7558. <https://doi.org/10.1039/c2dt12499h>.
- (164) Zrineh, A. a; Bahja, K. a; Ferhat, M. a; Barbe, J. M. b; Guilard, R. b. Metal Elements Present in Black Phosphate Minerals of Youssoufia (Morocco), Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins [Éléments Métalliques Présents Dans Les Phosphates Noirs Sableux de Youssoufia (Maroc), Caractérisation de Porphyrines de Va. *Analisis* **1995**, 23 (5), 222–224. [https://doi.org/10.1016/0365-4877\(96\)84481-0](https://doi.org/10.1016/0365-4877(96)84481-0).
- (165) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52 (12), 997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- (166) Gross, E. K. U.; Kohn, W. Local Density-Functional Theory of Frequency-Dependent Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55 (26), 2850–2852. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2850>.
- (167) Gross, E. K. U.; Kohn, W. Local Density-Functional Theory of Frequency-Dependent Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57 (7), 923–923. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.923.2>.
- (168) Burke, K. Perspective on Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136 (15), 150901. <https://doi.org/10.1063/1.4704546>.
- (169) Freeman, D. H.; Saint Martin, D. C.; Boreham, C. J. Identification of Metalloporphyrins by Third-Derivative UV/VIS Diode Array Spectroscopy. *Energy Fuels* **1993**, 7 (2), 194–199. <https://doi.org/10.1021/ef00038a006>.
- (170) Suendo, V.; Viridi, S. Ab Initio Calculation of UV-Vis Absorption Spectra of a Single Chlorophyll a Molecule: Comparison Study between RHF/CIS, TDDFT, and Semi-Empirical Methods. *J. Math. Fundam. Sci.* **2012**, 44 (2), 93–112–112. <https://doi.org/10.5614/itbj.sci.2012.44.2.1>.
- (171) Hasegawa, J.; Ozeki, Y.; Ohkawa, K.; Hada, M.; Nakatsuji, H. Theoretical Study of the Excited States of Chlorin, Bacteriochlorin, Pheophytin a, and Chlorophyll a by the SAC/SAC–CI Method. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (7), 1320–1326. <https://doi.org/10.1021/jp972894o>.
- (172) Fajer, J. Chlorophyll Chemistry Before and After Crystals of Photosynthetic Reaction Centers. *Photosynth. Res.* **2004**, 80 (1), 165–172. <https://doi.org/10.1023/B:PRES.0000030422.69367.db>.
- (173) Freeman, D. H.; Swahn, I. D.; Hambright, P. Spectrophotometry and Solubility Properties of Nickel and Vanadyl Porphyrin Complexes. *Energy Fuels* **1990**, 4 (6), 699–704. <https://doi.org/10.1021/ef00024a014>.
- (174) Freeman, D. H.; Saint Martin, D. C.; Boreham, C. J. Identification of Metalloporphyrins by Third-Derivative UV/VIS Diode Array Spectroscopy. *Energy Fuels* **1993**, 7 (2), 194–199. <https://doi.org/10.1021/ef00038a006>.
- (175) Bandgar, B. P.; Gawande, S. S.; Bodade, R. G.; Gawande, N. M.; Khobragade, C. N. Synthesis and Biological Evaluation of a Novel Series of Pyrazole Chalcones as Anti-Inflammatory, Antioxidant and Antimicrobial Agents. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17 (24), 8168–8173. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.10.035>.
- (176) Gürsoy, A.; Demirayak, S.; Capan, G.; Erol, K.; Vural, K. Synthesis and Preliminary Evaluation of New 5-Pyrazolinone Derivatives as Analgesic Agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35 (3), 359–364. [https://doi.org/10.1016/S0223-5234\(00\)00117-3](https://doi.org/10.1016/S0223-5234(00)00117-3).
- (177) McKeown, S. C.; Hall, A.; Giblin, G. M. P.; Lorthioir, O.; Blunt, R.; Lewell, X. Q.; Wilson, R. J.; Brown, S. H.; Chowdhury, A.; Coleman, T.; et al. Identification of Novel Pyrazole Acid Antagonists for the EP1 Receptor. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16 (18), 4767–4771. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.06.086>.
- (178) Ozdemir, Z.; Kandilci, H. B.; Gümüşel, B.; Caliş, U.; Bilgin, A. A. Synthesis and Studies on

- Antidepressant and Anticonvulsant Activities of Some 3-(2-Furyl)-Pyrazoline Derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42 (3), 373–379.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.09.006>.
- (179) Soni, H. M.; Patel, P. K.; Chhabria, M. T.; Patel, A. K.; Rana, D. N.; Brahmshatriya, P. S. Design, Synthesis and Biological Evaluation of Novel Antitubercular Agents by Combining Pyrazoline and Benzoxazole Pharmacophores; **2016**.
<https://doi.org/10.4236/ijoc.2016.63017>.
- (180) Kumar, G. V.; Govindaraju, M.; Renuka, N.; Mylarappa, B. N.; Kumar, K. A. synthesis of 1, 3, 5-triaryl-4, 6-dioxo-pyrrolo [3, 4- d]-7, 8-dihydropyrazoles and their antimicrobial and antioxidant activity. **2012**, 5, 5.
- (181) Karuppusamy, A.; Kannan, P. Bluish Green Emission from Pyrene-Pyrazoline Containing Heterocyclic Materials and Their Electronic Properties. *J. Lumin.* **2018**, 194, 718–728.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.042>.
- (182) Rangasamy, M.; Palaninathan, K. Thiophene and Furan Appended Pyrazoline Based Fluorescent Chemosensors for Detection of Al³⁺ Ion. *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, 101, 177–183.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.038>.
- (183) Bozkurt, E.; Gul, H. I.; Mete, E. Solvent and Substituent Effect on the Photophysical Properties of Pyrazoline Derivatives: A Spectroscopic Study. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2018**, 352, 35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.10.010>.
- (184) Ahmad, A.; Husain, A.; Khan, S. A.; Mujeeb, Mohd.; Bhandari, A. Synthesis, Antimicrobial and Antitubercular Activities of Some Novel Pyrazoline Derivatives. *J. Saudi Chem. Soc.* **2016**, 20 (5), 577–584. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.12.004>.
- (185) Molteni, G.; Ponti, A. The Nitrilimine–Alkene Cycloaddition Regioselectivity Rationalized by Density Functional Theory Reactivity Indices. *Molecules* **2017**, 22 (2), 202.
<https://doi.org/10.3390/molecules22020202>.
- (186) Bakavoli, M.; Moeinpour, F.; Davoodnia, A.; Morsali, A. 1,3-Dipolar Cycloaddition of N-[4-Nitrophenyl]-C-[2-Furyl] Nitrilimine with Some Dipolarophiles: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Mol. Struct.* **2010**, 969 (1), 139–144.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.01.059>.
- (187) Moeinpour, F.; Khojastehnezhad, A. Theoretical Analysis of the Mechanism and Regioselectivity of the 1, 3-Dipolar Cycloaddition of E-3-(Dimethylamino)-1-(10H-Phenothiazin-2-Yl)Prop-2-En-1-One with Some Nitrilimines Using DFT and the Distortion/Interaction Model. *Acta Chim. Slov.* **2015**, 62 (2), 403–410.
- (188) Moeinpour, F. Theoretical Study of Mechanism and Regioselectivity of 1,3-Dipolar Cycloaddition of N-[Methyl]-C-[5-Nitro-2-Furyl] Nitrilimine with Dimethyl 7-Oxabicyclo[2,2,1]Hepta-2,5-Diene-2,3-Dicarboxylate. *Chin. J. Chem. Phys.* **2010**, 23 (2), 165–168. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/23/02/165-168>.
- (189) Marakchi, K.; Kabbaj, O.; Komaha, N.; Jalal, R.; Esseffar, M. Ab Initio and DFT Studies on the Mechanism of the 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction between Nitroene and Sulfonylene Chloride. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, 620 (2), 271–281.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00611-5](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00611-5).
- (190) Marakchi, K.; Kabbaj, O. K.; Komaha, N.; Chraïbi, M. L. Etude Théorique Des Réactions de Cycloaddition Dipolaire-1,3 de La Diphénylnitrilimine Sur Des Dipolarophiles Hautement Fluorés. *J. Fluor. Chem.* **2001**, 109 (2), 163–171. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00388-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00388-8).
- (191) Salah, M.; Komaha, N.; Kabbaj, O. K.; Ghailane, R.; Marakchi, K. Computational Study of the 1,3-Dipolar Cycloaddition between Methyl 2-Trifluorobutanoate and Substituted Azides in Terms of Reactivity Indices and Activation Parameters. *J. Mol. Graph. Model.* **2017**, 73, 143–151.
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2017.02.017>.

- (192) Hlimi, F.; Kerbal, A.; Laude, B.; Verbel, joël. Réaction de La C-p-Tolyl N-Phénylnitrilimine Sur Le N-Benzoyl Benzoxazine-1,4carboxylate-2d'éthyle. Synthèse Du Phényl-1 p-Tolyl-3 o-Méthoxyphénylamino-4 Pyrazole. *C R Acad Sci Paris* **1988**, 306 (Série II), 1437–1440.
- (193) Acknowledgment. In *Principles and Applications of Quantum Chemistry*; Gupta, V. P., Ed.; Academic Press: Boston, **2016**; p xxxi.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803478-1.04001-2>.
- (194) Gupta, V. P. 4 - Approximate Molecular Orbital Theories. In *Principles and Applications of Quantum Chemistry*; Gupta, V. P., Ed.; Academic Press: Boston, **2016**; pp 127–153.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803478-1.00004-2>.
- (195) Gilardoni, F.; Weber, J.; Chermette, H.; Ward, T. R. Reactivity Indices in Density Functional Theory: A New Evaluation of the Condensed Fukui Function by Numerical Integration. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102 (20), 3607–3613.
<https://doi.org/10.1021/jp980521x>.
- (196) Peters, B. Chapter 10 - Transition State Theory. In *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations*; Peters, B., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **2017**; pp 227–271.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-44-456349-1.00010-6>.
- (197) Gupta, V. P. 11 - Topological Analysis of Electron Density—Quantum Theory of Atoms in Molecules. In *Principles and Applications of Quantum Chemistry*; Gupta, V. P., Ed.; Academic Press: Boston, **2016**; pp 359–384.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803478-1.00011-X>.
- (198) Abu-Awwad, F.; Politzer, P. Variation of Parameters in Becke-3 Hybrid Exchange-Correlation Functional. *J. Comput. Chem.* **2000**, 21 (3), 227–238.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(200002\)21:3<227::AID-JCC6>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(200002)21:3<227::AID-JCC6>3.0.CO;2-A).
- (199) Lee, C.; Sosa, C. Local Density Component of the Lee–Yang–Parr Correlation Energy Functional. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (12), 9018–9024.
<https://doi.org/10.1063/1.466706>.
- (200) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox., Gaussian, Inc., Wallingford CT., **2009**.
- (201) Cook, Michael.; Karplus, Martin. Electron Correlation and Density-Functional Methods. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91 (1), 31–37.
<https://doi.org/10.1021/j100285a010>.
- (202) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83 (2), 735–746.
<https://doi.org/10.1063/1.449486>.
- (203) Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14 (12), 363–368. <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>.
- (204) Fukui, K. Formulation of the Reaction Coordinate. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74 (23), 4161–4163.
<https://doi.org/10.1021/j100717a029>.
- (205) Weinhold, F. Natural Bond Orbital Analysis: A Critical Overview of Relationships to Alternative

- Bonding Perspectives. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 (30), 2363–2379.
<https://doi.org/10.1002/jcc.23060>.
- (206) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint - *Chemical Reviews* (ACS Publications)
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr00088a005>
- (207) Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. Topological Analysis of the Electron Localization Function Applied to Delocalized Bonds. *Can. J. Chem.* **1996**, 74 (6), 1088–1096. <https://doi.org/10.1139/v96-122>.
- (208) Condensation of Frontier Molecular Orbital Fukui Functions | *The Journal of Physical Chemistry A*.
<https://doi.org/10.1021/jp036416r>.
- (209) Domingo, L. R.; Ríos-Gutiérrez, M.; Pérez, P. A Molecular Electron Density Theory Study of the Reactivity and Selectivities in [3 + 2] Cycloaddition Reactions of C,N-Dialkyl Nitrones with Ethylene Derivatives. *J. Org. Chem.* **2018**, 83 (4), 2182–2197.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b03093>.
- (210) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. Theoretical Support for Using the $\Delta f(r)$ Descriptor. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425 (4), 342–346.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.003>.
- (211) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109 (1), 205–212.
<https://doi.org/10.1021/jp046577a>.
- (212) Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Elango, M.; Subramanian, V.; Krishnamoorthy, B. S.; Gutierrez-Oliva, S.; Toro-Labbe, A.; Roy, D. R.; Chattaraj, P. K. A Multiphilic Descriptor for Chemical Reactivity and Selectivity. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111 (37), 9130–9138.
<https://doi.org/10.1021/jp0718909>.
- (213) Chattaraj, P. K.; Maiti, B.; Sarkar, U. Philicity: A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107 (25), 4973–4975. <https://doi.org/10.1021/jp034707u>.
- (214) Fuentealba, P.; Chamorro, E.; Santos, J. C. Chapter 5 Understanding and Using the Electron Localization Function. In *Theoretical and Computational Chemistry*; Toro-Labbé, A., Ed.; Theoretical Aspects of Chemical Reactivity; Elsevier, 2007; Vol. 19, pp 57–85.
[https://doi.org/10.1016/S1380-7323\(07\)80006-9](https://doi.org/10.1016/S1380-7323(07)80006-9).
- (215) El Hadki, H.; Hlimi, F.; Salah, M.; Marakchi, K.; Komaha, N.; K. Kabbaj, O. Theoretical Study of Reaction Between Nitrilimine and 1,4 Oxazine 2 Carboxylate by MP2 and DFT Methods. *Orient. J. Chem.* **2018**, 34, 2992–2997.
<https://doi.org/10.13005/ojc/340640>.