



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie

Option : Chimie physique

Par :

BENHAMED Karima

Sur le thème

Synthèse et étude structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire de complexes métalliques dérivés d'acide dipicolinique

Soutenue publiquement le 01/02/2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BOUKLI-HACENE Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mme BALEGROUNE Fadila	Professeur	Université d'Alger	Examinatrice
Mme ZIZI Zahia	Professeur	Université de Sidi Belabbes	Examinatrice
Mme LOUHIBI Samira	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme MERAD Nouria	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

DÉDICACE

A la mémoire de ma très chère mère

A mon père

A mon mari

A mes frères et mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce modeste travail

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus profonde reconnaissance à ma directrice de thèse Madame BOUKLI-HACENE Leila, Professeur à l'université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances. J'ai beaucoup apprécié sa qualité professionnelle, scientifique et humaine. Je la remercie très chaleureusement pour ses conseils, son soutien et sa gentillesse.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Madame MOKHTARI Malika, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements les plus sincères à Madame BALEGROUNE Fadila, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger, Madame ZIZI Zahia, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Belabbes, pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le déplacement à Tlemcen pour assister à la soutenance. Mes vifs et sincères remerciements vont également à Madame MERAD Nouria, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous a fait d'accepter d'examiner notre travail.

J'aimerais adresser un sincère remerciement particulier à Madame LOUHIBI Samira, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous a fait d'accepter d'examiner notre travail, et aussi pour sa gentillesse et son encouragement tout au long de ces années.

Enfin, je voudrais profiter de ces quelques dernières lignes pour remercier ma famille et tous ceux qui m'ont soutenue depuis tant d'années pour réaliser ce travail.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I	
Etude Bibliographique et Aspects Théoriques.....	3
I. Etude bibliographique.....	3
II. Aspects théoriques.....	7
II.1. Introduction.....	7
II.2. Quelques principes de base de la mécanique quantique.....	9
II.2.1. Equation de Schrödinger.....	9
II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	11
II.2.3. Méthode de Hartree (approximation du champ moyen).....	13
II.2.4. Méthode de Hartree-Fock.....	13
II.2.5. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan.....	14
II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	14
II.3.1. Aperçu historique.....	14
II.3.2. Quelques définitions essentielles.....	16
II.3.2.1. La densité électronique.....	16
II.3.2.2. La fonctionnelle.....	16
II.3.3. Le Modèle de Thomas-Fermi et de Thomas-Fermi-Dirac.....	17
II.3.4. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	18
II.3.4.1. Premier théorème.....	18
II.3.4.2. Second théorème.....	19
II.3.5. Les équations de Kohn-Sham.....	21
II.3.6. Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation.....	24
II.3.6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA).....	24
II.3.6.2. L'approximation locale de densité de spin (LSDA).....	25
II.3.6.3. Approximation de Gradients Généralisés (GGA).....	26
II.3.6.4. Les fonctionnelles hybrides.....	26

II.3.7. Fonctions de base.....	27
II.3.7.1. Les orbitales de type Slater (STO).....	28
II.3.7.2. Les orbitales de type gaussiennes (GTO).....	28
II.3.8. Les descripteurs et les indices de réactivité.....	32
II.3.8.1. Potentiel chimique électronique.....	32
II.3.8.2. Dureté (Hardness) globale et mollesse (softness) globale.....	32
II.3.8.3. Electrophilie globale.....	33
II.3.8.4. Nucléophilie globale.....	34
II.3.8.5. Fonction de Fukui.....	35
II.3.8.5.1. Origine de la fonction de Fukui.....	37
II.3.8.5.2. Indices de Fukui (Fonction de Fukui condensées aux atomes).....	38
II.3.8.5.3. Méthodes de calcul des indices de Fukui.....	38
II.3.8.5.4. Signification des indices de Fukui négatifs.....	40
II.3.8.5.5. Mollesses locales.....	41
II.3.8.5.6. Electrophilie locale.....	41
II.3.8.5.7. Nucléophilie locale.....	42

Chapitre II : Synthèse Etude Cristallographique

I. Rappel sur la cristallographie.....	51
I.1. Introduction.....	51
I.2. Cristallisation, mesures au diffractomètre et détermination structurale.....	53
I.2.1. recherche de la maille et de la matrice d'orientation.....	54
I.2.2. résolution et affinement de la structure.....	55
I.2.3. Affinement du modèle.....	60
II. Synthèse et étude cristallographique des complexes.....	60
II.1. Complexe de fer (III).....	61
II.2. Complexe d'aluminium (III).....	67
II.3. Complexe de cobalt (II).....	74
II.4. Complexe de dysprosium (III).....	82
II.5. Complexe de terbium (III).....	89
II.6. Complexe de thorium(IV).....	96

Chapitre III : Calculs, Résultats et Discussions

I. Introduction.....	103
II. Méthodologie de calculs.....	103
III. Application aux complexes anioniques $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$	105
III.1. Description des structures optimisées.....	105
III.2. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT.....	113
III.2.1. Indices globaux de réactivité.....	114
III.2.2. Indices locaux de réactivité.....	117
Conclusion Générale et Perspectives.....	122
Annexe.....	124

Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CGTO	Contracted Gaussian Type Orbital
DFT	Density Functional Theory
dpa	dipicolinic acid
DRX	Diffraction des Rayons X
FMO	Frontier Molecular Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KS	Kohn et Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MK	Merz-Singh Kollman
MPA	Mulliken Population Analysis
NPA	Natural Population Analysis
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
PBE	Perdew, Burke et Ernzenhorf
RX	RAYONS X
STO	Slater Type Orbital

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II-1 : Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de la structure de Complexe de fer (III).....	62
Tableau II-2 : Distances (Å) et angles (°) de la structure de Complexe de fer (III)...	65
Tableau II-3 : Valeurs des liaisons hydrogène de complexe de fer (III).....	66
Tableau II-4 : Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de la structure de complexe d'aluminium (III).....	69
Tableau II-5 : Distances(Å) et angles (°) de la structure de complexe d'aluminium (III).....	71
Tableau II-6 : Valeurs des liaisons hydrogène de complexe d'aluminium (III)	73
Tableau II-7 : Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de la structure de Complexe de cobalt (II).....	76
Tableau II-8 : Distances(Å) et angles (°) de la structure de complexe de cobalt (II)..	79
Tableau II-9 : Valeurs des liaisons hydrogène de complexe de cobalt (II).....	80
Tableau II-10 : Données cristallographiques, collection de données basiques RX et affinement de la structure de complexe de dysprosium (III).....	84
Tableau II-11: Distances (Å), angles (°) de la structure de complexe de dysprosium (III).....	86
Tableau II-12 : Valeurs des liaisons hydrogène dysprosium (III).....	88
Tableau II-13 : Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de structure de complexe de terbium (III).....	90
Tableau II-14 : Distances(Å) et angles (°) de la structure de complexe de terbium (III).....	92

Tableau II-15 : Les valeurs des liaisons hydrogène complexe de terbium (III).....	94
Tableau II-16 : Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de structure de complexe de thorium (IV).....	97
Tableau II-17 : Distances(Å) et angle (°) de la structure de complexe de thorium (IV).....	99
Tableau II-18 : Les valeurs des liaisons hydrogène de complexe de thorium (IV)..	100

Chapitre III

Tableau III-1 : Paramètres géométriques expérimentaux (RX) et calculés (B3LYP/6-31G(d,p) de complexe $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$	108
Tableau III-2 : Paramètres géométriques expérimentaux (RX) et calculés (B3LYP/6-31G(d) de complexe $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$	109
Tableau III-3 : Paramètres géométriques expérimentaux (RX) et calculés (B3LYP/6-31G(d) de complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^-$	111
Tableau III-4 : Energies <i>HOMO</i> et <i>LUMO</i> , énergie gap (E_{GAP}), potentiel électronique chimique (μ), dureté (η), électrophilie (ω) et nucléophilie (N_u).....	114
Tableau III-5 : Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales (N_{uk}) de $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$ calculés en utilisant différentes analyses populaires.....	117
Tableau III-6 : Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales (N_{uk}) de $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ calculés en utilisant différentes analyses populaires.....	118
Tableau III-7 : Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales (N_{uk}) de $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$ calculés en utilisant différentes analyses populaires.....	118

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I-1.....	3
Figure I-2.....	5

Chapitre II

Figure II-1 : Différents angles de goniomètre.....	54
Figure II-2 : Représentation schématique de la structure de l'acide dipicolinique...	60
Figure II-3 : Ortep de l'unité cristalline de complexe de fer (III).....	63
Figure II-4 : Diagramme d'empilement de cristaux montrant les interactions de liaisons hydrogène de complexe de fer (III).....	67
Figure II-5 : Ortep de l'unité cristalline de complexe d'aluminium (III).....	70
Figure II-6 : Diagramme d'empilement de cristaux montrant les interactions de liaisons hydrogène de complexe d'aluminium (III).....	74
Figure II-7 : Ortep de l'unité cristalline du complexe de cobalt (II).....	77
Figure II-8 : Disposition du complexe de cobalt (II) dans la maille.....	82
Figure II-9 : Ortep de l'unité cristalline de complexe de dysprosium (III).....	85
Figure II-10 : Disposition du complexe de dysprosium (II) dans la maille.....	88
Figure II-11 : Ortep de l'unité cristalline du complexe de terbium (III).....	91
Figure II-12 : Disposition du complexe de terbium (III) dans la maille.....	95
Figure II-13 : Ortep de l'unité cristalline du complexe de thorium (IV).....	98
Figure II-14 : Disposition du complexe de thorium (IV) dans la maille.....	101

Chapitre III

Figure III-1 : Géométrie optimisée de complexe $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$ au niveau théorique	
--	--

B3LYP/6-31G(d,p).....	105
Figure III-2 : Géométrie optimisée de complexe $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ au niveau théorique	
B3LYP/6-31G(d).....	106
Figure III-3 : Géométrie optimisée de complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$ au niveau théorique	
B3LYP/6-31G(d).....	106
Figure III-4 : Schéma des complexes étudiés avec numérotation des atomes.....	107
Figure III-5 : Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du	
complexe $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$	115
Figure III-6 : Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du	
complexe $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$	115
Figure III-7 : Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du	
complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$	116

Introduction Générale

Les groupements entourant un ion métallique, appelés ligands, conservent certaines des propriétés qu'ils possèdent à l'état libre. Cependant les propriétés nouvelles engendrées par la formation du complexe par rapport à l'ion libre sont toujours très importantes. Il ne peut y avoir d'interprétation de ces propriétés nouvelles sans détermination de l'arrangement structural de la sphère de coordination.

Plusieurs méthodes furent ainsi proposées, il s'agit essentiellement de méthodes faisant appel à la spectroscopie d'identification moléculaire : IR, RMN, UV-VIS et DRX. Parmi toutes ces méthodes, la DRX demeure la première source d'informations sur la structure des molécules à trois dimensions. Cette méthode présente cependant un handicap majeur qui consiste en l'obtention de monocristaux du complexe. Les conditions expérimentales n'étant pas toujours exploitables, alors des méthodes prévisionnelles de conformation se sont développées pour prédire, confirmer ou réinterpréter l'expérience.

L'application des méthodes de la chimie théorique aux complexes métalliques permet la description de la structure de ces composés. Les résultats théoriques sont en fait considérés comme un complément des résultats expérimentaux, et ils facilitent également la compréhension de la stabilité et des propriétés de ces complexes.

Le présent travail s'insère dans l'idée de « construire des ponts » entre l'expérience et la modélisation. Au cours de cette thèse nous nous sommes principalement intéressés à synthétiser de nouveaux complexes métalliques dérivés de l'acide dipicolinique (dpa), à les caractériser par DRX-monocristal et à les modéliser par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le premier chapitre servant de rappel bibliographique et aspects théoriques, comprend un aperçu sur l'importance de l'acide dipicolinique et ses complexes métalliques ainsi que les méthodes quantiques utilisées pour l'étude théorique, à savoir les méthodes DFT qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses

propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des ions métalliques, ainsi qu'une présentation des approches théoriques de la réactivité chimique.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des complexes métalliques dérivés de l'acide dipicolinique ainsi nous avons pu synthétiser, cristalliser et étudier par diffraction des rayons X (monocristal) une série de complexes avec des métaux de transition (Cobalt, Fer), métal pauvre (Aluminium), lanthanides (Dysprosium, Terbium) et actinide (Thorium).

A la lumière de premier chapitre, le troisième traite l'application de la modélisation moléculaire (à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT) à certains complexes synthétisés en présentant les principaux calculs et résultats obtenus. Ces derniers seront constamment confrontés aux résultats expérimentaux. Notre étude théorique a pour but, en plus d'améliorer la compréhension de la structure des composés, analyser les propriétés de la réactivité globales et déterminer les sites potentiels de coordination de métal avec le ligand.

Dans la dernière partie du manuscrit, nous présentons la conclusion générale et les perspectives envisagées.

Ce travail se positionne dans une démarche globale visant, à moyen terme, à utiliser abondamment les résultats de la diffraction des rayons X (monocristal), qui demeure la première source d'informations sur la structure des molécules à trois dimensions, pour caractériser nos complexes synthétisés. Néanmoins, il nous est apparu très vite indispensable de déterminer des outils performants et fiables d'interprétations des résultats expérimentaux. C'est dans cette double démarche confrontant l'expérience et la théorie que s'inscrivent les résultats que nous allons présenter.

Chapitre I

Etude bibliographique et Aspects Théoriques

I. Etude bibliographique

Les acides polycarboxyliques sont des composés organiques comprenant deux ou plusieurs groupes carboxyliques, ils ont suscité beaucoup d'intérêt dans la chimie de coordination. Une telle importance est basée sur leur capacité à donner des chélates stables à différents modes de coordination [1-4]. Parmi les acides polycarboxyliques, le dérivé de la pyridine : l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (également connu sous le nom d'acide dipicolinique dpa), consiste en un noyau pyridine substitué en 2,6 (de part et d'autre de l'atome d'azote) par deux groupements carboxyles ($-\text{COOH}$). C'est donc un acide dicarboxylique (Figure I-1). Son nom dérive de l'acide picolinique (acide pyridine-2-carboxylique).

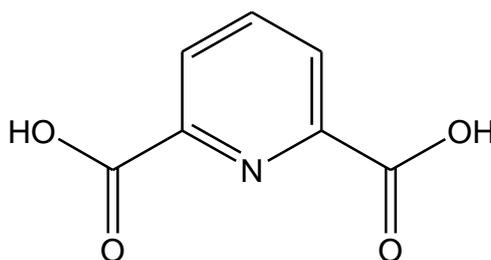


Figure I-1. Représentation schématique de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (acide dipicolinique dpa).

C'est un composé naturel impliqué dans diverses réactions de chélation des métaux liées à la résistance thermique de certaines spores bactériennes [5,6] ainsi qu'à l'activation [7] ou l'inhibition [8-10] de certaines métallo-enzymes.

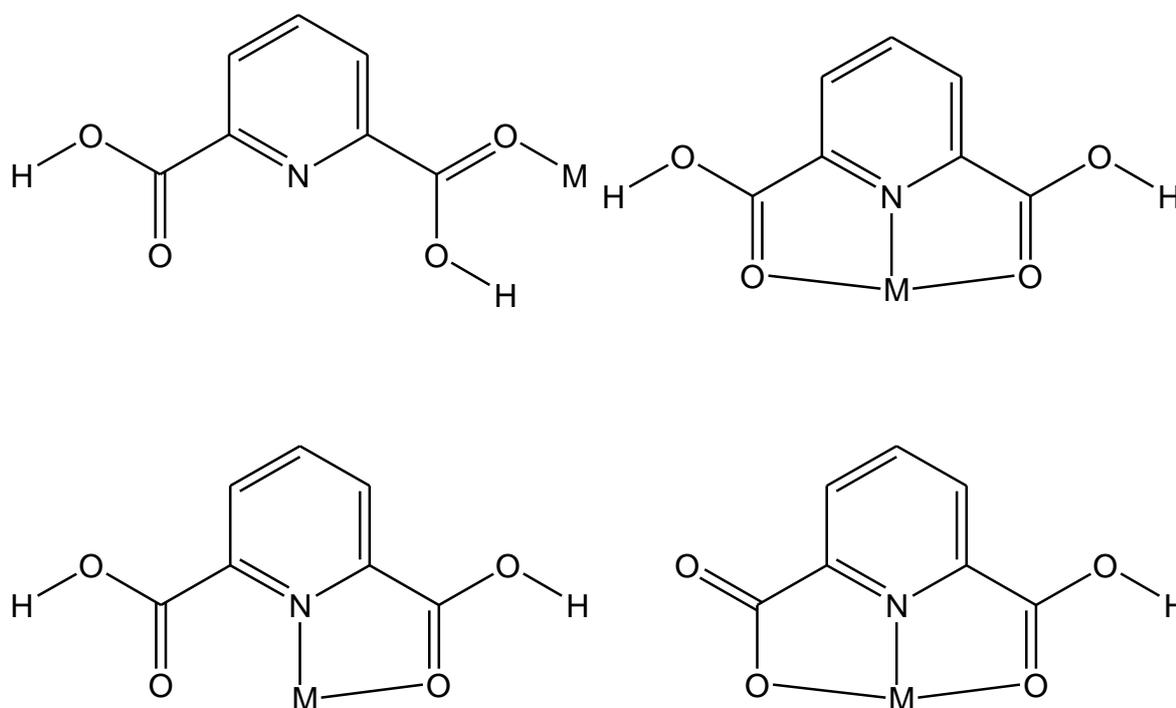
Il est présent dans la nature en tant que produit de dégradation oxydatif des vitamines, des coenzymes et des alcaloïdes ainsi qu'un composant des acides fulviques. Il a souvent été cité dans la littérature comme un agent stérilisant pour les plantes [11,12], un germicide dans l'eau, un antioxydant pour les acides ascorbiques dans les aliments [13] et un assainisseur alimentaire [9,14] etc. Il est également

rapporté que ce ligand est utilisé pour développer des agents anti-VIH plus efficaces [15-17].

Il a un intérêt particulier en raison de ses fonctions biologiques importantes reconnues dans les voies métaboliques des animaux et ils sont utilisés pour le transport et le piégeage des ions métalliques par le corps [18]. C'est un ligand apparié en raison de sa faible toxicité et de sa nature amphiphile [19,20].

L'acide dipicolinique et certains de ses dérivés ont été étudiés largement comme sondes de fluorescence dans l'analyse biochimique [21]. Ils se révèlent être également de très bons ligands pour l'absorption biphotonique [22-24]. Certains ont d'ailleurs été utilisés avec succès en imagerie cellulaire biphotonique [25].

L'acide dipicolinique possède divers modes de coordination en raison de la position relative de ses groupes carboxylate et son atome d'azote, avec le potentiel d'agir comme molécule neutre, anion univalent ou anion divalent ; bidenté, tridenté et/ou pontant [26-35].



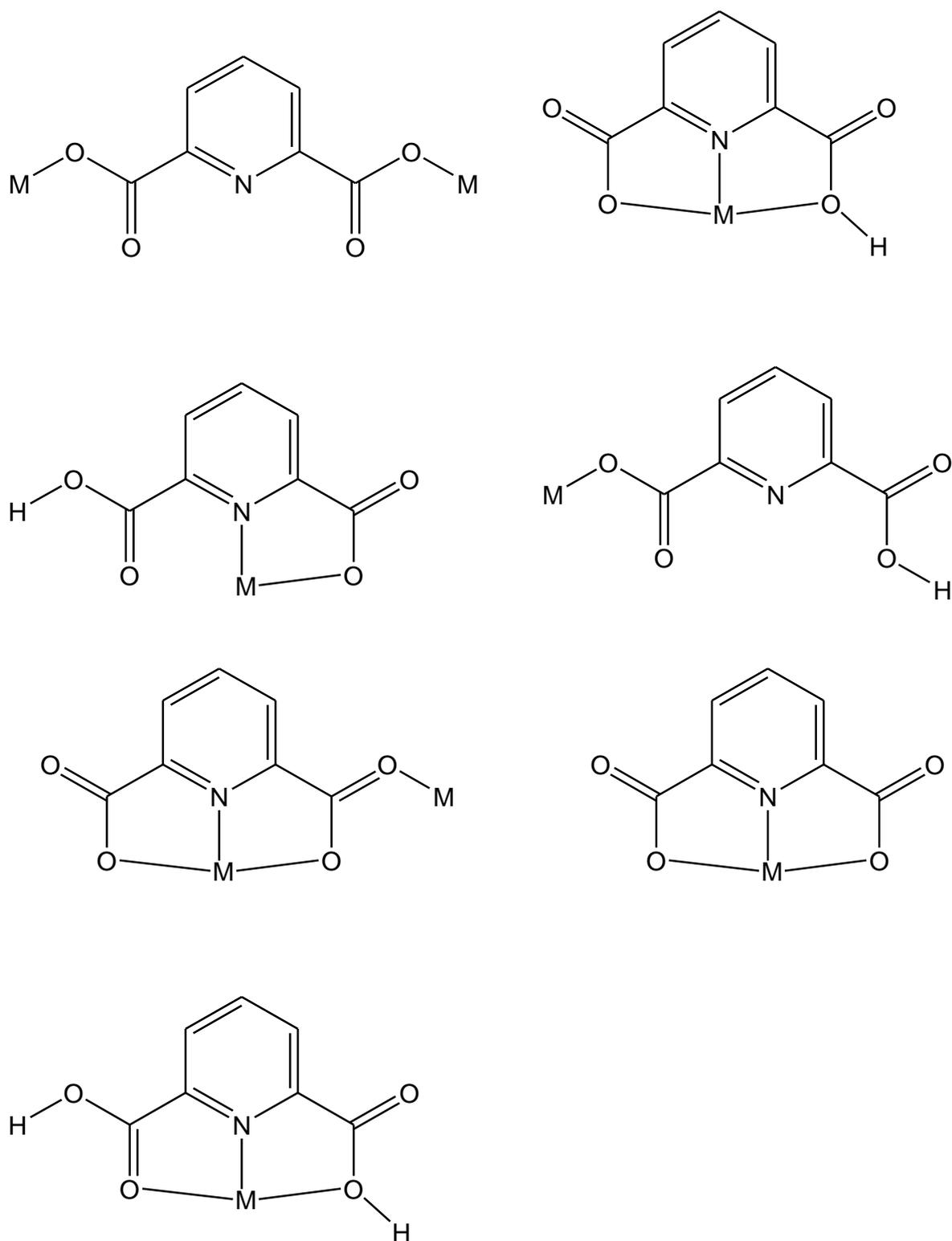


Figure I-2. Modes de coordination de métal-dpa, $-dpa^{-1}$, $-dpa^{-2}$.

Récemment, un grand nombre de complexes avec l'acide dipicolinique a été largement synthétisés [36-45]. De nombreux cations des métaux de transition et des métaux lourds jouent un rôle actif dans un grand nombre de divers processus biologiques, faisant partie de plusieurs vitamines et médicaments.

La complexation des ions des métaux de transition avec l'acide dipicolinique a fait l'objet de nombreux rapports [46-49]. Les raisons de cet intérêt sont la capacité du ligand à former des chélates stables à différents modes de coordination, une affinité pour former de fortes liaisons hydrogène et son activité biologique dans le métabolisme humain [50].

Parmi la diversité des complexes dipicolinate connus, il existe plusieurs exemples d'aqua homodimétalliques composés de types $[M (H_2O)_5 M (dpa)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Co$ [51-53], Ni [53], Cu [54], ou Zn [55]) avec des applications potentielles dans les domaines de la chimie des solutions, de la catalyse, de la biochimie, comme médicaments hydrosolubles, matériaux magnétiques, dans les compositions de blanchiment et les bactéricides [51,52].

En outre, la combinaison de ligand dipicolinate et d'ions aqueux métalliques (espèces avec une forte affinité pour la formation de liaison hydrogène forte) peut conduire à des structures organométalliques multidimensionnelles étendues avec des topologies inattendues et d'un intérêt particulier dans la chimie supramoléculaire [55].

L'acide dipicolinique est un bon agent de chélation avec un minimum d'encombrement stérique. Il offre plusieurs possibilités de formation des complexes polymériques grâce à la coordination de pontage de carboxylates [56,57].

Les dérivés de l'acide dipicolinique forment des complexes chiraux avec les lanthanides, ce qui est requis pour les spectres de luminescence polarisés circulairement [58], ces complexes ont été largement étudiés [59].

J. P. Riehl et al. [60] ont utilisé les dérivés de l'acide dipicolinique pour étudier la cinétique des molécules chirales par des mesures de luminescence. Les complexes substitué de Terbium (III) et Europium (III) sont stables, les intensités de

luminescence de ces complexes sont fortes avec une longue durée de vie. Ils peuvent être utilisés pour marquer les protéines dans un dosage immunologique fluoro-temporel.

Ainsi, pour certains lanthanides, ces complexes présentent une forte luminescence dans le visible lorsqu'ils sont soumis à la lumière dans le proche ultraviolet.

J. T. Groves et al. ont rapporté qu'ils avaient utilisé certains complexes de lanthanides dérivés de l'acide dipicolinique pour couper et marquer l'ADN [61]. J. B. Lamture et al. aussi avaient fait des travaux similaires sur les protéines [62].

Pour compléter les résultats expérimentaux. Soleimannejad et al. [63] ont utilisé la méthode (NBO) pour analyser les interactions des orbitales occupées et inoccupées de complexe [dmpH [Al(pydc)₂].3H₂O.]. Ces interactions sont très importantes pour le transfert des charges et la formation des complexes.

Mirzaei et al. [64]. Ont synthétisé et caractérisé quatre complexes de Chrome (III), Cobalt (II), Nickel (II) et Fer (II) dérivés de l'acide 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylique. Les interactions des liaisons d'hydrogène et les interactions non covalentes ont été étudiées par la DFT.

Un nouveau complexe de Fer dérivé de l'acide dipicolinique a été synthétisé par La Porta et al. [65]. Ce complexe a été caractérisé par différentes analyses physicochimiques (FT-IR, FT-Raman UV-Vis et DRX). Une étude théorique par la méthode QTAIM a été effectuée afin de comprendre les effets causés par les distorsions structurelles.

II. Aspects théoriques

II.1. Introduction

Depuis la découverte de la quantification de l'énergie par Max Planck en 1900, il est devenu de plus en plus clair au fil du XX^{ème} siècle que la mécanique classique était

incapable de décrire correctement les systèmes atomiques et moléculaires. Une nouvelle théorie apparut alors et fut nommée la mécanique quantique. Afin de calculer l'énergie (ou n'importe quelle autre propriété) d'une structure moléculaire, il est donc nécessaire d'utiliser cette théorie.

En mécanique quantique, la description d'un système à N particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches dans la physique et la chimie théoriques, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger qui constitua le postulat fondamental de la mécanique quantique. Initialement, les méthodes *ab-initio* ou le premier principe les plus couramment utilisées étaient basées sur l'approximation de Hartree-Fock (HF) [66-68]. Mais celles-ci ont été progressivement délaissées – les limites de ces méthodes résident essentiellement dans la nécessité d'utiliser des bases de taille importante pour obtenir des résultats avec une précision convenable [69] – au profit de la théorie de la fonctionnelle de la densité, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functional Theory) [70-72].

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un sujet utile et intéressant. Mais qu'est ce que c'est exactement? Nous commençons par l'observation que l'une des avancées scientifiques les plus profondes du vingtième siècle a été le développement de la mécanique quantique et les observations expérimentales répétées qui ont confirmé que cette théorie de la matière décrit, avec une précision étonnante, l'univers dans lequel nous vivons.

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (étude de la structure de la matière par les méthodes traditionnelles), par la densité électronique de charges. Les méthodes de calcul basées sur la DFT sont devenues un outil standard, souvent complémentaire d'une approche expérimentale, pour la compréhension des propriétés chimiques et physiques des molécules, des agrégats et des solides à l'échelle atomique. Les calculs basés sur la DFT sont

beaucoup plus rapides que ceux utilisant les méthodes de calcul HF et donnent des résultats avec une bonne précision [71].

Cette théorie [73-77] est devenue actuellement plus utilisée dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires de grande taille (200 à 300 atomes) pour un coût de calcul modeste, comparé aux méthodes HF. Avec ce développement et l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, des structures d'environ 1000 atomes sont envisageables. Les complexes organométalliques avec des centaines d'atomes peuvent alors être facilement modélisés. Les développements de chimiste théoricien Robert Ghormley Parr depuis 1960 [78] sur la réactivité chimique en DFT ont permis de donner un cadre théorique fondamental à des notions jusqu'alors empiriques telles que l'affinité électronique, l'électronégativité et la dureté chimique.

II.2. Quelques principes de base de la mécanique quantique

II.2.1. Equation de Schrödinger [14]

Une forme simple de l'équation de Schrödinger, plus précisément, l'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps permettant de décrire les systèmes moléculaires en mécanique quantique est donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

avec :

H est l'Hamiltonien total du système (associé à l'énergie totale), celui-ci est la somme des opérateurs d'énergies cinétiques et potentielles.

Ψ est la fonction d'onde qui contient toute l'information sur les propriétés dynamiques du système.

E est l'énergie totale du système à l'état fondamental.

Pour un système comportant N noyaux et n électrons, l'Hamiltonien est égal à:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\nabla_K^2}{M_K} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KL}} \\
 & - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ki}}
 \end{aligned} \tag{2}$$

où :

K et L sont les indices courants sur les noyaux, i et j ceux sur les électrons.

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π .

ϵ_0 est la constance de permittivité de vide.

m_e est la masse de l'électron.

e est la charge de l'électron.

∇_i est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant à l'électron i .

∇_K est l'opérateur d'énergie cinétique correspondant du noyau K .

Z_K et M_K sont le numéro atomique et la masse du noyau K respectivement.

r_{ij} , r_{Ki} et r_{KL} sont les distances entre électrons i et j , entre noyau K et électron i et entre noyaux K et L respectivement.

Les deux premiers termes de l'équation sont respectivement l'énergie cinétique des électrons (T_e) et des noyaux (T_N). Le laplacien ∇^2 est la somme des dérivés partiels de second ordre; en coordonnées cartésiennes il est :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{3}$$

Les trois derniers termes indiquant respectivement l'énergie potentielle de répulsion électron-électron (V_{ee}), l'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau (V_{NN}) et l'énergie potentielle d'attraction Coulombienne noyau-électron (V_{Ne}). L'Hamiltonien H peut s'écrire sous la forme:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (4)$$

Dans le reste de ce chapitre nous allons simplifier l'écriture des équations en utilisant les unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m_e = 1$, et aussi $4\pi\epsilon_0 = 1$). Avec ces unités la forme de l'Hamiltonien H réduite :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\nabla_K^2}{M_K} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad (5)$$

L'équation de Schrödinger contient $(n+N)$ particules ; il serait impossible de pouvoir la résoudre telle qu'elle est, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela nous pouvons simplifier l'équation de Schrödinger et la rendre ainsi facile à manipuler en considérant diverses approximations.

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [80] encore appelée approximation adiabatique, permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux (la masse du proton qui est le noyau le plus léger est de 1800 fois plus grande que celle de l'électron), bougent beaucoup plus rapidement que ces derniers. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. Par conséquent, les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_N=0$) et l'énergie coulombienne (V_{NN}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

L'Hamiltonien peut être ainsi réduit à sa partie électronique :

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (6)$$

Donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale, et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (7)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien électronique et la fonction d'onde électronique Ψ_{el} (dépendant explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires), est l'énergie électronique E_{el} .

L'énergie totale du système sera égale à la somme de l'énergie électronique et du terme constant de répulsion nucléaire.

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (8)$$

Même avec cette approximation simplifiée de l'équation de Schrödinger, la résolution exacte reste extrêmement difficile dès lors que les systèmes possèdent deux électrons ou plus. Ceci est dû au terme de répulsion bi-électronique de l'Hamiltonien (V_{ee}) qui n'a pas de solution analytique. Plusieurs méthodes ont été développées afin d'approcher avec le plus de précision possible la solution exacte et qui sont plus ou moins satisfaisantes comme on le verra après.

II.2.3. Méthode de Hartree (approximation du champ moyen)

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec tous les autres électrons par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux (supposés fixes) et la totalité des autres électrons [81-83] ; ce qui permet de remplacer le potentiel biélectronique (V_{ee}) qui exprime la répulsion entre l'électron i et les autres électrons j par un potentiel monoélectronique moyen de l'électron i de la forme $V(i)$. Par conséquent et en se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques et qui est appelée produit de Hartree Ψ_{HP} :

$$\Psi_{HP}(1,2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (9)$$

II.2.4. Méthode de Hartree-Fock

La fonction d'onde dans l'approximation de Hartree souffre de deux défauts principaux : elle ne tient pas compte de l'indiscernabilité des électrons et ne respecte pas non plus le principe d'exclusion de Pauli [84] parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. En 1930, Fock [67] a remplacé la fonction d'onde Ψ par un déterminant de Slater [85].

$$\Psi(1,2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \dots & \bar{\psi}_n(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \dots & \bar{\psi}_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \bar{\psi}_1(n) & \dots & \bar{\psi}_n(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

où :

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation pour la fonction, n étant le nombre d'électrons.

$$\psi_1(1) = \phi_1(1)\alpha(1) \quad (11)$$

$$\bar{\psi}_1(1) = \phi_1(1)\beta(1) \quad (12)$$

ϕ est l'orbitale moléculaire mono-électronique.

α et β sont les spins (+1/2) et (-1/2) respectivement.

II.2.5. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

La méthode de Hartree-fock n'a pas donné une définition des expressions analytiques des orbitales moléculaires ϕ_i . Roothaan [86] a utilisé la technique OM-CLOA pour construire les orbitales moléculaires (OM). Cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire ϕ_i par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_r :

$$\phi_i = \sum_{r=1}^n C_{ir} \varphi_r \quad (13)$$

Le produit $C_{ir}\varphi_r$ présente le pourcentage des orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire.

C_{ir} sont les coefficients à faire varier où les meilleurs coefficients sont ceux qui minimisent l'énergie.

n étant le nombre d'OA combinées.

Le problème pour trouver une orbitale moléculaire a été réduit à la détermination de seulement un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle.

II.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.3.1. Aperçu historique

L'entité principale de calcul dans les méthodes Hartree-Fock est la fonction d'onde multiélectronique. Vu le nombre de variables dont elle dépend (3n variables d'espace + n variables de spin pour un système à n électrons) ces méthodes de calculs deviennent très lourdes voir impossibles à appliquer pour les grands systèmes. Ce n'est

qu'avec la naissance de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans les années 60 que ce problème a commencé à être résolu.

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [87,88] selon lequel les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène.

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [74], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré que l'énergie E , la fonction d'onde Ψ et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$. Des applications pratiques de la DFT en chimie quantique ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [89] qui ont proposé en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock, à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale. En DFT, l'énergie d'un système électronique peut être définie en termes de sa probabilité de densité électronique ρ . Pour un système comportant n électrons: $\rho(r)$ représente toute la densité électronique en un point de l'espace r . Selon la DFT, l'énergie électronique E est une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$. Sa fonction d'onde aurait trois coordonnées pour chaque électron et en plus, si le spin est inclus, donc il serait décrit par un total de $4n$ coordonnées, or la densité électronique est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement le temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

II.3.2. Quelques définitions essentielles

II.3.2.1. La densité électronique

Le point de départ de la DFT est l'expression de la densité électronique. Pour un système comprenant n électrons décrits par la fonction d'onde Ψ , la probabilité de trouver l'électron libellé 1 dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ est donnée par :

$$\rho(r_1) = n \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (14)$$

avec

r_l est la coordonnée de spin-orbite.

$\rho(r_1)$ est la densité de probabilité associée à l'électron 1.

L'intégration multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans dr_1 .

Mais comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver n'importe lequel des électrons à cette position est tout simplement n fois la probabilité d'un seul électron.

II.3.2.2. La fonctionnelle

Une *fonctionnelle* est étroitement liée à la plus concept familier d'une *fonction*. Une fonction f prend une valeur d'une variable ou des variables et définit un seul nombre à partir de ces variables ($f(x) = y$). Une fonctionnelle F est similaire, mais il prend une fonction et définit un seul nombre de la fonction ($F[f(x)] = y$). Par convention on note entre crochets l'argument de la fonctionnelle.

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'énergie de l'état fondamental E (la fonctionnelle) peut être exprimée par $E[\rho(r)]$, où $\rho(r)$ est la densité électronique (la fonction principale). C'est pourquoi ce champ est appelé théorie de la fonctionnelle de densité.

II.3.3. Le Modèle de Thomas-Fermi et de Thomas-Fermi-Dirac

La théorie de la fonctionnelle de la densité prend sa source dans le modèle de l'atome élaboré par Thomas et Fermi dans les années 1920 [88, 90-92] – qui ont pu exprimer pour la première fois l'énergie d'un système en fonction de sa densité électronique – et complété par Dirac [93] dans les années 1930, dans lequel le nuage électronique d'un atome est modélisé par un gaz uniforme d'électrons libres ($V_{Ne} = 0$) et indépendants les uns des autres ($V_{ee} = 0$). L'originalité du modèle vient du fait qu'il ne s'appuie pas sur une fonction d'onde mais que par des considérations de physique statistique, il permet d'exprimer l'énergie cinétique des électrons (T_{TF}) ainsi que l'énergie d'échange (K_D) comme des fonctionnelles de la densité électronique.

L'énergie cinétique (T_{TF}) est calculée en divisant l'espace inhomogène en plusieurs petits cubes élémentaire dans lesquelles les électrons ont un comportement de gaz homogène de densité constante. L'expression obtenue est :

$$T_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (15)$$

avec $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$

Dans le modèle de Thomas et Fermi l'énergie au point r_1 s'écrit comme :

$$E_{TF}[\rho(r_1)] = T_{TF}[\rho(r_1)] + T_{Ne}[\rho(r_1)] + T_{ee}[\rho(r_1), \rho(r_2)] \quad (16)$$

En 1930, [93] Bloch et Dirac affinent l'expression de l'énergie en y ajoutant le terme d'échange :

$$K_D[\rho(r_1)] = E_x[\rho(r_1)] = \int \rho(r_1) \varepsilon_x[\rho(r_1)] dr_1 = C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (17)$$

avec $C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

Où ε_x , qui représente l'énergie d'échange par électron, est une fonctionnelle de la densité qui a été obtenue pour le gaz uniforme d'électrons. Le modèle de Thomas-Fermi-Dirac est défini par la combinaison de l'expression de Bloch et Dirac avec l'équation (16).

II.3.4. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la théorie de la fonctionnelle de densité repose sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux prouvés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 [74] qui sont les piliers théoriques principaux sur lesquels toutes les méthodes de la DFT moderne sont érigées.

II.3.4.1. Premier théorème

En 1964, Hohenberg et Kohn [74] ont énoncé leur premier théorème qui s'énonce ainsi : « *L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$* »

En effet, l'Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel externe v_{ext} ($v_{ext} = V_{Ne}$), qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(r)$ donnée correspond un unique potentiel externe (à une constante additive près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle du Hamiltonien, et donc toutes les propriétés électroniques du système.

Ce théorème est valide pour les cas où l'intégration de la densité électronique au point r permet de retrouver le nombre total d'électrons n et quand la densité est non-négative.

$$\int \rho(r) dr = n \quad (18)$$

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + v_{ext}[\rho(r)] \quad (19)$$

avec

$T_e[\rho(r)]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique.

$V_{ee}[\rho(r)]$ le potentiel d'interaction répulsive électron-électron

$v_{ext}[\rho(r)]$ le potentiel externe ($v_{ext}[\rho(r)] = V_{Ne}[\rho(r)]$).

Les deux premiers termes sont rassemblés en une fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel externe et elle est donc valable quelque soit le système étudié. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (20)$$

avec

$$v_{ext}[\rho(r)] = \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (21)$$

La connaissance de $F_{HK}[\rho(r)]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

II.3.4.2. Second théorème

Malheureusement, bien que le premier théorème de Hohenberg-Kohn rigoureusement prouve qu'il existe une fonctionnelle de la densité électronique qui peut être utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger, le théorème ne dit rien sur ce que la fonctionnelle est réelle. Le second théorème de Hohenberg-Kohn définit une propriété de la fonctionnelle: La densité électronique qui minimise l'énergie de la

fonctionnelle globale est la vraie densité électronique correspondant à la solution complète de l'équation de Schrödinger. Si la "vraie" forme fonctionnelle était connue, alors nous pourrions faire varier la densité électronique jusqu'à ce que l'énergie de la fonctionnelle est minimisée, nous donnant une prescription pour trouver la densité électronique pertinente. Ce principe variationnel est utilisé dans la pratique avec des formes approximatives de la fonctionnelle.

En d'autre terme, la densité électronique exacte d'un système polyélectronique à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle c'est-à-dire $\left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right)_{\rho=\rho_0} = 0$. Ce théorème a été par la suite généralisé à l'état de plus basse énergie d'une symétrie donnée, à condition qu'il soit non dégénéré. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti cette technique.

Pour un système constitué de N noyaux et n électrons l'énergie peut donc s'écrire :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r) dr \quad (22)$$

avec :

$J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle biélectronique qui décrit l'interaction coulombienne classique électron-électron.

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (23)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 (\check{g}(r_1, r_2) - 1) \quad (24)$$

où:

\check{g} est une fonction paire moyenne de corrélation [74]

II.3.5. Les équations de Kohn-Sham

L'application du formalisme DFT nécessite une bonne approximation de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$. Par exemple, l'obtention d'une expression de l'énergie cinétique des électrons en interaction en termes de densité de charge est un problème difficile. Cela engendre quelques difficultés dans le calcul de l'énergie à l'état fondamental. En 1965, Kohn et Sham [73,94] ont élaboré une méthode pratique pour calculer l'énergie électronique à l'état fondamental à partir de la densité de charge. Dans le cadre de l'approximation correcte de Kohn-Sham (KS), ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , composé de n fermions non interagissant se déplacent dans un potentiel effectif v_s , dans lequel sa densité et son énergie totale sont les mêmes que le système réel. L'avantage principal de cette approximation est qu'il permet de calculer l'énergie cinétique d'une manière plus simple. Il fournit clairement une image de systèmes électroniques interagissant avec une particule.

L'Hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (25)$$

$$\rho_{KS}(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 = \rho_{exact}(r) \quad (26)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{KS} \theta_i^{KH} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KH} \quad (27)$$

Terme d'échange-corrélation

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissants) et le système fictif (électrons non-interagissants).

$$\Delta T[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (28)$$

donc

$$\Delta V[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (29)$$

où ΔV est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho(r)] = \Delta T[\rho(r)] + T_s[\rho(r)] + \Delta V[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v_{ext}(r) dr \quad (30)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \Delta T[\rho(r)] + \Delta V[\rho(r)] \quad (31)$$

L'énergie devient alors :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v_{ext}(r) dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (32)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (33)$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer le terme cinétique du système de référence T_s . De cette manière, l'énergie E peut s'écrire :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (34)$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KH} \quad (35)$$

Le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} . par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (36)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

II.3.6. Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation

Nous rappelons que l'énergie d'échange-corrélation contient une corrélation de Fermi entre les électrons du même spin, une corrélation auto-interaction, une corrélation de Coulomb entre les électrons de spin opposé et la différence dans l'énergie cinétique entre le système fictif et le système réel. Cependant, l'énergie d'échange-corrélation est classiquement divisée en deux parties: la partie d'échange et la partie de corrélation.

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (37)$$

Le problème majeur avec DFT est que les fonctionnelles exactes pour l'échange et la corrélation ne sont pas connues. En fait, v_s ne peut pas être calculé si v_{exc} n'est pas connu empêche de résoudre les équations de Kohn-Sham.

Nombreuses fonctions approchées d'échange-corrélation ont été développées et testées. En absence d'une fonction unique et universelle, certains d'entre eux sont mieux adaptés que d'autres pour calculer certaines grandeurs physiques. Nous décrivons ici les principales classes de fonctionnelles d'échange-corrélation.

II.3.6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) [93,95] est la plus connue et la plus simple pour l'énergie d'échange-corrélation. L'avantage de cette approximation est que cela rend le système plus facile à résoudre (ou plus précisément, nécessite moins de calculs). Dans LDA, l'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique est construite en supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r dans le gaz d'électrons, $E_{xc}[\rho(r)]$, est égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans gaz uniforme qui a la même densité électronique au point r . Alors, LDA est local dans le sens où l'énergie d'échange-corrélation électronique à

n'importe quel point dans l'espace est une fonction de la densité électronique à ce point seulement.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (38)$$

où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. En pratique, cette quantité est la somme des deux contributions: l'énergie d'échange ε_x et l'énergie de corrélation ε_c

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (39)$$

LDA a été très efficace en physique des solides mais moins en chimie, étant moins précise que la théorie ab-initio de la fonction d'onde. La fonctionnelle d'échange-corrélation de LDA est généralement construit en combinant la fonctionnelle d'échange Dirac-Slater E_x^{DS} [93,96] avec la fonctionnelle de corrélation de Vosko-Wilk-Nusair E_c^{VWN} [97] (La fonctionnelles SVWN), un paramétrage basé sur des simulations précises du gaz d'électrons uniforme [98]. Cette méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que les énergies de liaison etc.

II.3.6.2. L'approximation locale de densité de spin (LSDA)

L'extension de LDA aux systèmes à couches ouvertes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom LSDA (Local Spin Density Approximation) [99]. La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (40)$$

avec

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (41)$$

II.3.6.3. Approximation de Gradients Généralisés (GGA)

La LDA utilise l'énergie d'échange-corrélation pour le gaz d'électrons uniforme à chaque point dans le système, indépendamment de l'homogénéité de la densité réelle. Pour les densités non uniforme, l'énergie d'échange-corrélation peut dévier significativement du résultat uniforme. Cet écart peut être exprimé en termes de gradient et de dérivées spatiales plus élevées de la densité totale. L'approximation de gradient généralisée (GGA) [100] utilise le gradient de densité pour corriger cet écart. Ainsi, GGA est local mais il prend en compte, en plus de la densité en chaque point, le gradient de cette densité à la même coordonnée, de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr \quad (42)$$

Avec l'émergence du GGA et le développement de fonctionnelles à corrélation d'échange à gradient corrigé, la théorie de Kohn-Sham est devenue compétitive avec la théorie de la fonction d'onde. Une fonction de d'échange-corrélation GGA couramment utilisée est la fonctionnelle Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [100,101]. Le PBE est basé sur les propriétés du gaz d'électrons à variation lente. Une autre fonctionnalité connue est l'OPBE qui est le résultat de la combinaison des nouveaux échanges OPTX fonctionnel [102,103] avec PBE.

II.3.6.4. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides intègrent une partie d'échange exact de la théorie de Hartree-Fock avec l'échange et la corrélation d'autres sources (telles que LDA ou GGA). L'énergie d'échange de Hartree-Fock pour une molécule de n électrons est calculée comme suit :

$$E_x^{HF}[\{\Psi_i\}] = - \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} \iint \frac{\phi_i^*(r)\phi_j(r)\phi_j^*(r')\phi_i(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (43)$$

La fonctionnelle hybride populaire connue sous l'acronyme B3LYP est principalement utilisée dans le présent travail est donnée par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (44)$$

où $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ sont trois paramètres empiriques de Becke (B3) déterminés en ajustant les valeurs prédites à un ensemble d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités de protons et d'énergies atomiques totales; l'approximation de densité locale d'énergie d'échange-correlation est donnée par :

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} = E_x^{DS} + E_c^{VWN} \quad (45)$$

E_x^{GGA} est la fonctionnelle d'échange du Becke 88 [104] et E_c^{GGA} est la fonctionnelle de corrélation LYP (Lee, Yang, Parr) [105,106].

Une autre fonctionnelle hybride bien connue est la PBE0 [107,108] (parfois appelée PBE1PBE) qui est une fonctionnelle non empirique basée sur PBE avec 25% d'échange exact.

II.3.7. Fonctions de base

L'approximation de Hartree-Fock [67] fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM) développées sur une base d'orbitales atomiques OA (également nommées fonctions de base) selon l'approximation de LCAO. Ainsi, on a besoin de définir une base d'orbitales atomiques permettant de décrire le mieux possible les orbitales moléculaires. Cependant, il y a deux choses principales à considérer dans le choix de la base. Le premier désire est d'employer les fonctions les plus efficaces et les plus précises possibles, de sorte que l'expansion exige les quelques limites

possibles pour une représentation précise d'une orbitale moléculaire. Le second est la vitesse du calcul de l'intégrale bi-électronique. Il y a deux types de fonctions de bases qui sont utilisés aujourd'hui.

II.3.7.1. Les orbitales de type Slater (STO)

Les premières bases utilisées dans les calculs intensifs relatifs à des molécules polyatomiques étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater, notée par STO (STO = Slater Type Orbitals en Anglais) [109] :

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_n r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (46)$$

où :

N_n est un facteur de normalisation.

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont les fonctions harmoniques sphériques normalisées.

r, θ, φ sont les coordonnées sphériques.

n, l, m sont les nombres quantiques.

ξ est l'exponentielle orbitale appelé aussi exposant de Slater (déterminant la taille de l'orbitale).

Les fonctions de types Slater (STO) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité de calculer les intégrales bicentriques ou multacentriques en utilisant une base des fonctions de type STO.

II.3.7.2. Les orbitales de type gaussiennes (GTO)

Le deuxième type de fonctions de bases sont les orbitales atomiques Gaussiennes, notée par GTO [110] (GTO : Gaussian Type Orbitals en Anglais), ont proposé comme alternative aux STO, ces fonctions s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$g(\alpha, r) = cx^n y^l z^m e^{-\alpha r^2} \quad (47)$$

où:

c est un facteur de normalisation.

x, y, z sont les coordonnées cartésiennes.

α est une constante déterminant la taille de la fonction

La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

$n+l+m= 0$ (OA de type s)

$n+l+m= 1$ (OA de type p)

$n+l+m= 2$ (OA de type d)

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio [111]. Cela peut être justifié par le fait que « *Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C* ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

Contrairement aux STO, les bases Gaussiennes ont une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions Gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de Gaussiennes comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions Gaussiennes contractées » :

$$g^{CGTO} = \sum_i^K d_i g_i^{PGTO} \quad (48)$$

où:

d_i est le coefficient de contraction de la Gaussienne primitive g_i

K est le nombre d'orbitales primitives contracte.

(CGTO = Contracted Gaussian Type Orbital en Anglais)

(PGTO= Primitive Gaussian Type Orbitals en Anglais)

En pratique, les orbitales atomiques de type Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques Gaussiennes (GTO). Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et collaborateurs [112]. Elles sont nommées STO-nG (n=2-6), encore appelée base minimale:

$$\varphi_{STO-nG} = \sum_i^n a_i g_i \quad (49)$$

où n représente le nombre de Gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO).

La base minimale la plus simple est la base STO-3G, Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes primitives.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases de type valence séparée SV (*Split-Valence*). La nomenclature $n-ijG$ ou $n-ijkG$ signifie : n gaussiennes primitives sur les couches internes, ij ou ijk nombre des gaussiennes primitives pour les contractions des couches de valence. ij est la notation pour les ensembles de bases de qualité double-zeta (DZ). Par exemple, la base 3-21G est une *split valence-double zeta (SV-DZ)*, où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 gaussiennes primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive. La base 6-311G est une *Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ)* dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont réoptimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaire dans la base atomique, dites de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne description des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaire et multipolaires,...etc. ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2ème et 3ème période, ...etc. Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe(+), signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par astérisque (*). Par exemple la base 6-31+G* (ou 6-31+G(d)) désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et de polarisation sur les atomes lourds (sauf hydrogène). La base 6-311++G* est une base SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, et des orbitales de polarisation uniquement sur les atomes lourds (sauf hydrogène). Alors que 6-31++G** (ou (6-31++G(p,d)) désigne une base SV-DZ 6-31G avec des orbitales diffuses, et des orbitales de polarisation sur tout les atomes.

Les bases de type valence séparée (SV) ont été améliorée par Dunning et Huzinaga [113-115], qui ont créé les bases dites corrélation consistant dont le type de nomenclature est cc-pVXZ ; elles deviennent augmentées par l'ajout de fonction diffuse à la base atomique et notées aug-cc-pVXZ. (X = double (D), triple (T), quadruple (Q), quintuple (5).zeta).

Malgré les divers perfectionnements apportés à la base gaussienne, l'utilisation de ces bases présente plusieurs inconvénients. Pour cette raison, la recherche d'une base plus fiable et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance pour chimistes théoriciens, et on assiste ces dernières années à un retour, même s'il est un peu timide, vers les orbitales de Slater de qualité supérieur à celle des GTOs. On note également que plusieurs programmes moléculaires utilisant les STOs commencent à faire leur apparition. A titre d'exemple, nous citons les programmes ALCHEMY [116], STOP [117] et ADF (Amsterdam Functional Theory) [118].

II.3.8. Les descripteurs et les indices de réactivité

II.3.8.1. Potentiel chimique électronique

Selon Parr [73], le multiplicateur de Lagrange peut être défini comme le potentiel chimique électronique μ . Cette définition est exactement la même déduite par Pearson.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi \quad (50)$$

Où χ est l'électronégativité

II.3.8.2. Dureté (Hardness) globale et mollesse (softness) globale

L'expression fondamentale de la DFT correspondant a la variation de l'énergie d'un état stationnaire a un autre est donnée par :

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (51)$$

où :

μ : potentiel chimique

$\rho(r)$: densité électronique

$v(r)$: potentiel externe du système

Les quantités μ et $\rho(r)$ peuvent être considérées comme la fonction de réponse aux perturbations dN et $\delta v(r)$ respectivement. La première dérivée partielle de μ par rapport à N (le nombre total d'électrons) est définie comme la dureté (hardness) globale η du système [119] avec la quantité S étant la mollesse (softness) globale du système.

$$2\eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} = \frac{1}{S} \quad (52)$$

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} comme suit [73,119] :

$$\mu = (\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})/2 \quad (53)$$

$$\eta = (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}) \quad (54)$$

II.3.8.3. Electrophilie globale

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électron libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces [120-122]. Soit donc un électrophile,

la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad (55)$$

La stabilisation énergétique optimale sera atteinte lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge est nulle, soit pour :

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu^0}{\eta} \quad (56)$$

La variation d'énergie devient :

$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta} \quad (57)$$

Le pouvoir électrophile [119] est donc défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge [123] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (58)$$

II.3.8.4. Nucléophilie globale

On note que l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini par une procédure variationnelle, parce qu'il n'y a pas une stabilisation électronique moléculaire le long de la soustraction de la densité électronique d'une molécule. En absence d'un descripteur de nucléophile, Domingo et al. [124] ont proposé que le fait que si une molécule est faiblement électrophile, alors elle est systématiquement fortement nucléophile n'est vraie que pour des molécules simples. Par contre, les éthylènes captodonneurs (CD) et les molécules complexes portant plusieurs groupements

fonctionnels, peuvent être à la fois de bons nucléophiles et de bons électrophiles [125,126]. Par conséquent, l'indice de nucléophilie ne peut pas être défini comme l'inverse de l'électrophilie. Très récemment, Domingo et al. [127] ont prouvé que le caractère nucléophile d'une molécule peut être relié à l'aptitude de supprimer sa densité électronique. La plus simple approche de nucléophilie est de la considérer comme une valeur négative des potentiels d'ionisation de la phase gazeuse (intrinsèque), IP, à savoir, $N_u = -IP$. Pour des valeurs élevées de nucléophilies correspondent des valeurs faibles de potentiels d'ionisation et inversement. Domingo et collaborateurs ont utilisé les énergies (HOMO) obtenus par la méthode de Kohn-Sham. L'indice de nucléophilie (N_u) empirique (relatif) est défini comme suit [125,127] :

$$N_u = \varepsilon_{HOMO(Nu)} - \varepsilon_{HOMO(TCE)} \quad (59)$$

On note que l'échelle de la nucléophilie est référencie par rapport à la molécule tétracyanoéthylène (TCE) prise comme une référence car elle présente la plus basse énergie HOMO dans une grande série de molécules déjà étudiées dans le cadre des cycloadditions polaires de Diels-Alder. Ce choix permet de gérer facilement une échelle nucléophilique des valeurs positives.

II.3.8.5. Fonction de Fukui

La fonction de Fukui FF [128-130] est l'une des descripteurs de la fonctionnelle de la densité local largement utilisée [128-149] à modeler la réactivité chimique et le site de sélectivité, elle est définie comme la première dérivée de la densité électronique $\rho(r)$ d'un système par rapport au nombre total d'électrons N à un potentiel externe $v(r)$ constant on peut aussi définir la fonction de Fukui comme la variation du potentiel chimique électronique par rapport au potentiel externe en un point:

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (60)$$

La fonction de Fukui a la caractéristique d'être normalisée [130]

$$\int f(r)dr = 1 \quad (61)$$

Il est généralement admis que cette fonction est positive [150]. Ainsi, les valeurs numériques de la fonction de Fukui sont encadrées :

$$0 \leq f(r) \leq 1 \quad (62)$$

Pour les molécules isolées à la température zéro, la fonction de Fukui est mal définie en raison de la discontinuité de la dérivée [151]. Pour résoudre cette difficulté, des fonctions de Fukui positive et négative sont définies à l'aide des dérivées séparées à gauche et à droite.

$$f^+(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N+\varepsilon}(r) - \rho_N(r)}{\varepsilon} \quad (63)$$

$$f^-(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^- = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_N(r) - \rho_{N-\varepsilon}(r)}{\varepsilon} \quad (64)$$

Quand une molécule accepte des électrons, les électrons tendent à aller au site qui possède la plus grande valeur de f^+ parce que c'est à ce site que la molécule peut stabiliser les électrons additionnels. Par conséquent une molécule est susceptible de subir l'attaque nucléophile à ce site.

De même, une molécule est susceptible de subir l'attaque électrophile au site possédant la plus grande valeur de f^- , car c'est la région où le déplacement d'électron déstabilise moins la molécule.

Dans la DFT, les fonctions de Fukui présentent la clé de l'étude de la régiosélectivité pour les réactions contrôlées par le transfert de charges.

II.3.8.5.1. Origine de la fonction de Fukui

La différentielle totale du potentiel chimique électronique est donnée par :

$$d\mu = \left[\frac{\partial N}{\partial N} \right]_{v(r)} dN + \int \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \delta v(r) dr = \eta dN + \int f(r) v(r) dr \quad (65)$$

Le grand changement du potentiel chimique devrait être favorable (dμ grand signifie bonne réactivité), et ainsi les molécules devraient être plus réactives quand $f(r)$ est grande.

$f(r)$ est lié au changement de la densité en fonction des changements du nombre d'électrons N. Il est évident qu'on ne puisse pas différencier la densité d'électrons en fonction de N quand N est un nombre entier. Au lieu de cela on a les dérivées unilatérales (approximation des différences finies).

$$f_{v,N}^+(r) = [\rho_{v,N+1}(r) - \rho_{v,N}(r)] \quad (66)$$

$$f_{v,N}^-(r) = [\rho_{v,N}(r) - \rho_{v,N-1}(r)] \quad (67)$$

Dans cette approximation les fonctions de Fukui $f^+(r)$ et $f^-(r)$ sont respectivement égales aux densités électroniques des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. Ainsi les descripteurs utilisés dans la théorie FMO correspondent à des dérivées du second ordre de la fonctionnelle d'énergie.

$$f_{v,N}^+(r) = |\phi_{v,N}^{LUMO}(r)|^2 = \rho_{v,N}^{LUMO}(r) \quad (68)$$

$$f_{v,N}^-(r) = |\phi_{v,N}^{HOMO}(r)|^2 = \rho_{v,N}^{HOMO}(r) \quad (69)$$

On peut donc définir la fonction de Fukui pour l'attaque radicalaire par :

$$\begin{aligned}
 f_{v,N}^0(r) &= \frac{1}{2} \left(f_{v,N}^+(r) + f_{v,N}^-(r) \right) = \frac{1}{2} \left(\rho_{v,N+1}(r) - \rho_{v,N-1}(r) \right) \\
 &\simeq \frac{1}{2} \left(\rho_{v,N}^{LUMO}(r) + \rho_{v,N}^{HOMO}(r) \right) \quad (70)
 \end{aligned}$$

Tous ces descripteurs sont appelés fonctions de Fukui de en honneur de Kenichi Fukui.

II.3.8.5.2. Indices de Fukui (Fonction de Fukui condensées aux atomes)

En chimie la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent *quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ?* Et non pas quel point de la molécule est plus réactif ? Pour répondre à cette question il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupement fonctionnels [131].

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [131] :

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{pour une attaque nucléophile (71)}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad \text{pour une attaque électrophile (72)}$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} (q_k(N+1) - q_k(N-1)) \quad \text{pour une attaque radicalaire (73)}$$

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.

II.3.8.5.3. Méthodes de calcul des indices de Fukui

➤ *Méthode utilisant l'approximation des OMF* [141]

Cette approche consiste à utiliser la matrice densité résultante d'un calcul (Hartree-Fock ou Kohn-Sham (DFT)) pour le système neutre (N électrons). Et

d'appliquer l'approximation des OMF pour la détermination des indices de Fukui en utilisant les équations (68) et (69). Elle est l'une des méthodes les plus faciles pour calculer la fonction de Fukui, et elle est habituellement efficace même pour la schématisation des fonctions de Fukui en implémentant des routines.

Cette approche ne peut pas être recommandée car elle néglige les effets de la relaxation d'orbitales, de plus elle est limitée à la population de Mulliken qui est largement critiquée.

➤ ***Méthode analytique***

Dans le cadre de cette méthode on utilise des constructions mathématiques qui permettent de calculer exactement [152] ou approximativement [153] les dérivées des équations (63) et (64). Cette approche est conceptuellement satisfaisante du fait qu'on peut utiliser des $\Delta N = 0,1$; 0.01 au lieu de ce limiter à $\Delta N=1$. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle exige une programmation par ordinateur et donc elle peut être très coûteuse pour les grands systèmes de plus elle est toujours limitée à l'utilisation de la population de Mulliken.

➤ ***Méthode utilisant la théorie du propagateur d'électrons***

C'est une méthode proposée mais pas encore mise en application, les fonctions de Fukui sont calculées au niveau ab-initio en utilisant la théorie du propagateur d'électron [154,155] ou le théorème de Koopmans étendu [156,157]. Ces approches sont coûteuses et difficiles à mettre en application.

➤ ***Méthode utilisant l'approximation des différences finies***

Dans cette approche on détermine les indices de Fukui des sites k en utilisant les équations (71), (72) et (73) [158,159]. Les optimisations ne sont faites que pour le système neutre (N électrons). La détermination des populations électroniques des systèmes anioniques ($N-1$ électrons) et cationiques ($N+1$ électrons) est faite par un calcul singulier point en gardant la même géométrie optimisée du système neutre.

Cette méthode est la plus utilisée et présente plusieurs avantages comparée aux autres méthodes :

- Dans le cadre de cette méthode on peut utilisée n'importe quelle analyse de population, donc les études comparatives sont réalisables.
- Le fait d'utiliser une différence entre la population d'un système neutre et d'autres charges, conduit a mieux exprimer la réactivité. Plutôt de faire un calcul pour un système neutre seulement.
- Cette méthode est plus pratique et facile à utilisée même par des chimistes qui ne sont pas théoriciens (organiciens....) car on n'as pas besoin de faire appelle à des développements mathématiques ou informatiques.

II.3.8.5.4. Signification des indices de Fukui négatifs

La fonction de Fukui est certainement parmi les indices de réactivité dérivant de la DFT les plus fondamentaux et les plus utiles, et elle continuera certainement à être employée dans des applications courantes.

La question généralement posée par les chimistes est pourquoi on utilisera les indices de Fukui si on peut utiliser les descripteurs correspondant à la théorie OMF ? Etant donne que la plupart des chimistes trouvent la théorie OMF plus familière et plus facile à employer que la fonction de Fukui, on peut raisonnablement remettre en cause l'utilité pratique de la fonction de Fukui.

La réponse est que la fonction de Fukui fonctionne même lorsque la théorie OMF échoue. En effet, il y a quelques phénomènes chimiques qui ne peuvent pas êtres expliqués par la . Par exemple, il y a eu un récemment un intérêt particulier pour les réarrangements électroniques induits par oxydoréduction (RIER : redox-induced electron rearrangements), ou l'oxydation d'un complexe métallique induit la réduction d'un ou plusieurs centres métalliques (ou vice versa) [160]. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par la théorie des OMF car quand on enlève un électron de la HOMO, la densité électronique diminue dans tous les sites même ceux qui sont connus d'être

réduits expérimentalement. En revanche, ce phénomène est aisément expliqué par la fonction de Fukui : la perspicacité principale est que des effets de relaxation orbitaux rendent la fonction de Fukui négative dans certains sites [161].

Une étude théorique de la fonction de Fukui a prédit l'existence du RIER même avant que le phénomène soit observé expérimentalement [162], et la meilleure explication du RIER est basée sur des études des fonctions de Fukui négatives [131,163,164].

II.3.8.5.5. Mollesse locale

La mollesse locale S_k est définie par [73] :

$$s_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right] \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S f_k \quad (74)$$

Les mollesses locales condensées s_k^\pm peuvent être facilement calculées à partir des fonctions de Fukui condensées f_k^\pm et de la mollesse globale S :

$$s_k^- = S[q_k(N) - q_k(N - 1)] = S f_k^- \quad (75)$$

$$s_k^+ = S[q_k(N + 1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (76)$$

II.3.8.5.6. Electrophilie locale

Le site le plus électrophile peut être facilement identifié par l'indice de l'électrophilie locale, ω_k [128]; défini comme le produit de l'indice d'électrophilie globale ω et l'indice de Fukui électrophilique f_k^+ .

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (77)$$

avec

$$\sum \omega_k = \omega \quad (78)$$

II.3.8.5.7. Nucléophilie locale

Le site le plus nucléophile peut être facilement identifié par l'indice de la, N_{uk} [165]; défini comme le produit de l'indice de nucléophilie globale N_u et l'indice de Fukui nucléophilique f_k^- .

$$N_{uk} = N_u f_k^- \quad (79)$$

avec

$$N_u = \sum N_{uk} \quad (80)$$

Références

- [1] M.A. Sharif, H. Aghabozorg, A. shokrollahi, M. Shamsipur, A. Moghimi, G.K. Ckelbick, *Pol. J.Chem.*, 80 (2006) 847-863.
- [2] Z. Aghajani, M.A. Sharif, H. Aghabozorg, A. Naderpour, *Acta Crystallogr.E*, 62 (2006) m830-m832.
- [3] L.C. Nathan, T.D. Mai, *J. Chem. Cryst.*, 30 (2000) 509-518.
- [4] D. Moon, J.H. Choi, *Acta Cryst. E*, 71 (2015) 210-212.
- [5] N. Okabe, N. Oya, *Acta Cryst. C*, 56 (2000) 1416.
- [6] T.A. Slieman, W.L. Nicholson, *Appl. Environ. Microbiol*, 67(3) (2001) 1274-1279.
- [7] B.L. Martin, *Arch. Biochem. Biophys.*, 345 (1997) 332.
- [8] G. Scapin, S.G. Reddy, R. Zheng, J.S. Blanchard, *Biochem. J.*, 36 (1997) 15081.
- [9] K. Murakami, Y. Tanemura, M. Yoshino, *J. Nutr. Biochem.*, 14 (2003) 99-103.
- [10] L. Couper, J.E. Mckendrick, D.J. Robins, E.J.T. Chrystal, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 4 (1994) 2267.
- [11] Y. Kazuhiro, Y. Noriko, F. Tadayasu, *Eur. Patent* EP0603165 (1994).
- [12] J.E. Rrington, *Microbiol, Rev.*, 57 (1993) 1-33.
- [13] S. Ferraro, P. Passamonti, V. Bartocci, F. Pucciarelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93(1997) 89.
- [14] G.A. Burdock, *Encyclopedia of Food and Color Additives*, CRC Press, 3 (1996).
- [15] L. Yang, D.C. Crans, S.M. Miller, A. lacour, O.P. Anderson, P.M. Kaszynski, M.E. Godzala III, L.D. Austin, G.R. Willysky, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 4859-4871.
- [16] X. Liang, M. Weishaupl, J.A. Parkinson, S. Parsons, P.A. McGregor, P.J. Sadler, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 4709.
- [17] S. Ates, E. Gok, O. Karadag, O. Oktar, M. Kiremtci, *Hacettepe Bulletin of Natural Science and Engineering*, 23 (1993) 109-127.
- [18] T. Douki, B. Setlow, P. Setlow, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 4 (2005) 591.
- [19] E. Norkus, I. Stalnioniene, D.C.Crans, *Chemija (Vilnius)*, 13(4) (2002) 194.
- [20] S. Khan, S.A.A. Nami, K.S. Siddiqi, E. Husain, I. Naseem, *Spectrochim. Acta A*, 72 (2009) 421.
- [21] V.M., Mukkala, J.J. Kankare, *Helv. Chim. Acta*, 75 (1992) 1578-1592.

- [22] A. Picot, A. D'Aléo, P.L. Baldeck, A. Grichine, A. Duperray, C. Andraud, O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008), 1532-1533.
- [23] A. Bourdolle, M. Allali, J.C. Mulatier, B. Le Guennic, J.M. Zwier, P.L. Baldeck, J.C.G. Bünzli, C. Andraud, L. Lamarque, O. Maury, *Inorg. Chem.*, 50 (2011), 4987-4999.
- [24] A. Picot, C. Feuvrie, C. Barsu, F. Malvolti, B. Le Guennic, H. Le Bozec, C. Andraud, L. Toupet, O. Maury, *Tetrahedron*, 64 (2008), 399-411.
- [25] J.W. Walton, A. Bourdolle, S.J. Butler, M. Soulie, M. Delbianco, B.K. McMahon, R. Pal, H. Puschmann, J.M. Zwier, L. Lamarque, O. Maury, C. Andraud, D. Parker, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 1600-1602.
- [26] P. Buglyo, D.C. Crans, E.M. Nagy, R.L. Lindo, L. Yang, J.J. Smee, W. Jin, L.H. Chi, M.E. Godzala III, G.R. Willsky, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 5416.
- [27] Y. Wang, M. Odoko, N. Okabe, *Acta Crystallogr. E*60 (2004) m1178.
- [28] K.Y. Choi, H. Ryu, Y.M. Lim, N.D. Sung, U.S. Shin, M. Suh, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 412.
- [29] Y.H. Wen, Z.J. Li, Y.Y. Qin, Y. Kang, Y.B. Chen, J.K. Cheng, Y.G. Yao, *Acta Crystallogr. E*, 58 (2002) m762.
- [30] P. Laine, A. Gourdon, J.P. Launay, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5138-5149.
- [31] W. Furst, P. Gouzenh, Y. Jeannin, *J. Coord. Chem.*, 8 (1978) 237.
- [32] P. Quagliari, H. Loiseleur, G. Thomas, *Acta Crystallogr B*, 28 (1972) 2583.
- [33] J.C. MacDonald, P.C. Dorrestein, M.M. Pilley, M.M. Foote, J.L. Lundburg, R.W. Henning, A.J. Schultz, J.L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11692.
- [34] A. Moghimi, M. Ranjbar, H. Aghabozorg, F. Jalali, M. Shamsipur, R.K. Chadah, *J. Chem. Res.*, 477 (2002) 1047.
- [35] C. Ma, C. Chen, F. Chen, X. Zhang, H. Zhu, Q. Liu, D. Liao, L. Li, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76 (2003) 301.
- [36] C. Xu, , G. Tian, S.J. Teat, L. Rao, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 2750.
- [37] H. Aghabozorg, L. Roshan, N. Firoozi, M. Ghadermazi, S. Bagheri, *Acta Cryst. E*, 64 (2008) m1208.
- [38] O. Tamer, B. Sariboga, I. Ucar, O. Buyukgungor, *Spectrochim. Acta Part A*, 84 (2011) 168-177

- [39] J. Soleimannejad, H. Aghabozorg, S. Sheshmanic, *Acta Cryst. E*, 66 (2010) m411.
- [40] S. Mistri, E. Zangrando, S.C. Manna, *Inorg. Chim. Acta.*, 405 (2013) 331.
- [41] I. Ucar, O. Tamer, B. Sariboga, O. Buyukgungor, *Solid State Sci.*, 15 (2013) 7.
- [42] U. Ibotomba, R.K. Singh, B. Singh, M.J. Borah, J.P. Jasinski, J.A. Golen, *J. Struct. Chem.*, 54(1) (2013) 116.
- [43] M. Tabatabaee, F. Abbasi, B.M. Kukovec, N. Nasirizadeh, *J. Coord. Chem.*, 64(10) (2011) 1718.
- [44] F. Martak, W.P. Utomo, Z.V. Nugraheni, P. Budi, *Asian J. Chem.*, 28(8) (2016) 1773-1776.
- [45] D. Selçuk; Ç.H. Merve; H. Mağorzata; K. Muammer; Y. Fatih; Z. Yunus, V (2017) 3422-3433.
- [46] H. Park, A. J. Lough, J.C. Kim, M.H. Jeong, Y.S. Kang, *Inorg. Chim. Acta*, 360 (2007) 2819-2823.
- [47] M.V. Kirillova, M.F.C.G. da Silva, A.M. Krillova, J.J.R.F. da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta*, 360 (2007) 506.
- [48] H. Aghabozorg, P. Ghasemikhah, M. Ghadermazia, S. Sheshmani, *Acta Crystallogr. E*, 62 (2006) m2835.
- [49] H. Aghabozorg, P. Ghasemikhah, M. Ghadermazi, J.A. Gharamaleki, S. Sheshmani, *Acta Crystallogr. E*, 62 (2006) m2269.
- [50] J.R.H. Xie, V.H. Smith Jr., R.E. Allen, *Chem. Phys.*, 322 (2006) 254.
- [51] L. Xie, Y. Wei, Y. Wang, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu, *J. Mol. Struct.*, 692 (2004) 201-207.
- [52] L. Wang, L. Duan, E. Wang, D. Xiao, Y. Li, Y. Lan, L. Xu, C. Hu, *Trans. Met. Chem.*, 29 (2004) 212-215.
- [53] P. Masárová, J. Moncol, *Acta Chimica Slovaca*, 10 (2) (2017) 132-138
- [54] L. Wang, L. Duan, D. Xiao, E. Wang, C. Hu, *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 1079-1087.
- [55] D.M.P. Mingos (Ed.), *Supramolecular Molecular Assembly Via Hydrogen Bonds II*, Springer, 2004.
- [56] B. Zhao, P. Cheng, Y. Dai, C. Cheng, D.Z. Liao, S.P. Yan, Z.H. Jiang, G.L. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42 (2003) 934.

- [57].S.K. Ghosh, J. Ribas, P.K. Bharadwaj, *Cryst. Eng. Comm.* 6 (2004) 250.
- [58] J.P. Riehl., F.S. Richardson., *Metallobiochemistry, Part. C, New York: Academic Press*, (1993) 539-540.
- [59] G. Swarnabala, M.V. Rajasekharan, *Polyhedra. Inorg. Chem.*, 37 (1998) 1483-1485.
- [60] J.P. Riehl, F.S. Richardson, *Chem. Rev.*, 86(1) (1986) 1-16.
- [61] J.T. Groves, I.O. Kady, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3868-3872.
- [62] J. B. Lamture, T. G. Wensel, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1993) 4141-4144.
- [63] J. Soleimannejad, M. Solimannejad, Z. Derikvand, E. Nazarnia, F. Hosseinabadi, *J. Chem. Crystallogr*, 42 (2012) 1152-1161.
- [64] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Shamsipur, M. Saeedi, M. Ardalani, A. Bauzá, J. T. Mague, A. Frontera, M. Habibi, *RSC Adv.*, 5 (2015) 72923
- [65] F. A. La Porta, P. H. Ramos, E. C. de Resende, M. C. Guerreiro, J. O.S. Giacoppo, T. C. Ramalho, J. R. Sambrano, J. Andrés, E. Longo, *Inorg. Chim. Acta*, 416 (2014) 200-206
- [66] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 24 (1928) 328.
- [67] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 61 (1930) 126.
- [68] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2nd edition* (2004).
- [69] M. J. Gillan, D. Alfè, S. de Gironcoli, F. R. Manby, *J. Comput. Chem.*, 29 (2008) 2098.
- [70] B. R. Webber, N. R. Cooper, *Theoretical Physics 2 : Lecture notes and examples, Cambridge University Press, Cambridge* (2004).
- [71] P. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, Oxford* (1996).
- [72] V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical properties of Solids, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht* (2004).
- [73] R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press: New York* (1989).
- [74] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136(3) (1964) B864.
- [75] R. M. Dreizler, *Density Functional Theory., Springer: New York* (1990).

- [76] R. G. Parr, W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46 (1995) 701.
- [77] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12974.
- [78] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1184.
- [79] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig.*, 76 (1926) 361.
- [80] D. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.* 84 (1927) 457.
- [81] D. R. Hartree, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(3) (1928) 426-437.
- [82] D. R. Hartree, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (1928) 89-110.
- [83] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, *Théorie de la structure moléculaire*, Edition Mir, Moscou, (1982).
- [84] W. Pauli Jr., *Z. Physik*, 31 (1925) 765.
- [85] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35 (1930) 210-211.
- [86] C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69.
- [87] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (1927) 713.
- [88] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.*, 6 (1927) 602-607.
- [89] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133.
- [90] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 (1927) 542-548.
- [91] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48 (1928) 73-79.
- [92] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.*, 7 (1928) 342-346.
- [93] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26 (1930) 376-385.
- [94] W. Kohn, L.J. Sham., *Phys. Rev. A*, 101 (1965) 1133.
- [95] R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-509276-9 (1994).
- [96] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 385.
- [97] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [98] D. M. Ceperley, B. J. Alder., *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 566.
- [99] G. L. Oliver, J. P. Perdew, *Phys. Rev. A*, 20 (1982) 397.
- [100] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [101] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1396.
- [102] N. C. Cohen, A. J. Handy, *Mol. Phys.*, 99 (2001) 403.

- [103] W. M. Hoe, A. Cohen, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 341 (2001) 319.
- [104] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [105] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [106] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 200.
- [107] C. Barone, V. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 6158.
- [108] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 6671.
- [109] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 57 (1930) 57.
- [110] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A 200 (1950) 542.
- [111] E. Clementi, Ed., *Modern Techniques in Computational Chemistry, MOTTECC-TM 89, (ESCOM), Leiden, (1989).*
- [112] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2657.
- [113] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 1293.
- [114] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6796.
- [115] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 716.
- [116] M. Yoshimine, B. H. Lengsfeld, P. S. Bagus, Mclean, B. Liu, *Alche my II (IBM, Inc., 1990) from MOTTECC-90.*
- [117] A. Bouferguène, M. Fares, P. E. Hoggan, *Int. J. Quant. Chem.*, 57 (1996) 810.
- [118] E. Van Lenthe, R. Van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *in new Challenges in Computational Quantum Chemistry, Ed. Bagus, Groningen, (1994) 93.*
- [119] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7512-7516.
- [120] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1922.
- [121] P. Perez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*, 59 (2003) 3117.
- [122] L. R. Domingo, M. Arno, R. Contreras, P. Perez, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 52.
- [123] P. Pérez, R. L. Domingo, M. Duque-Noreña, E. A. Chamorro, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 895 (2009) 86-91.
- [124] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, *Tetrahedron*, 58 (2002) 4417.

- [125] L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, *J. Org. Chem.*, 73 (2008) 4615-4624.
- [126] P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, *J. Mol. Struct.*, 865 (2008) 68.
- [127] L. R. Domingo, M. Duque-Norena, E. Chamorro, *J. Mol. Struct.*, 895 (2009) 86.
- [128] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4049.
- [129] K. Fukui, *Science*, 218 (1987) 747.
- [130] P. W. Ayers, M. Levy, *Theor. Chem. Acc*, 103 (2000) 353.
- [131] W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5708.
- [132] (a) P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 4973.
(b) D. R. Roy, R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, U. Sarkar, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 1084.
- [133] R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, V. Subramanian, B. Maiti, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 10346.
- [134] R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, V. Subramanian, B. Maiti, P. K. Chattaraj, *Curr. Sci.*, 86 (2004) 535.
- [135] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, *Chem. Res. Toxicol.*, 19 (2006) 356.
- [136] W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 82 (1985) 6723.
- [137] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 163 (1988) 305.
- [138] R. K. Roy, S. Krishnamurti, P. Geerlings, S. Pal, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 3746.
- [139] W. Langenaeker, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 362 (1996) 175.
- [140] F. De Proft, M. L. J. Martin, P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.*, 256 (1996) 400.
- [141] R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galvan, P. Perez, *Chem. Phys. Lett.*, 304 (1999) 405.
- [142] P. Thanikaivelan, J. Padmanabhan, V. Subramanian, T. Ramasami, *Theor. Chem. Acc.*, 107 (2002) 326.
- [143] R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, M. Elango, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, *Chem. Phys. Lett.*, 394 (2004) 225.
- [144] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 205.

- [145] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 2739.
- [146] M. K. Harbola, P. K. Chattaraj, R. G. Parr, *Isr. J. Chem.*, 321 (1991) 395.
- [147] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbe, *Chem. Phys. Lett.*, 425 (2006) 342.
- [148] E. Chamorro, P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 7068.
- [149] (a) P. Fuentealba, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 5559.
(b) S. Gutiérrez-Oliva, P. Jaque, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 8955.
- [150] R. K. Roy, S. Pal, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 8236.
- [151] J. P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L.Jr. Balduz, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 1691.
- [152] P. W. Ayers, F. De Proft, A. Borgoo, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 224107.
- [153] A. Michalak, F. De Proft, P. Geerlings, R. F. Nalewajski, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 762.
- [154] Y. Ohrn, G. Born, *Adv. Quantum Chem.*, 13 (1981) 1.
- [155] J. Melin, P.W. Ayers, J.V. Ortiz, *J. Chem. Sci.*, 117 (2005) 387.
- [156] O. W. Day, D.W. Smith, R. C. Morrison, *J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 115.
- [157] D. W. Smith, O.W. Day, *J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 113.
- [158] P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, W. T. Yang, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 201102.
- [159] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 126 (2007) 104102.
- [160] K. S. Min, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2360.
- [161] J. Melin, P. W. Ayers, J. V. Ortiz, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 10017.
- [162] P. W. Ayers, *PCCP* 8 (2006) 3387.
- [163] P. F. S Bultinck., C. Van Alsenoy, P. W. Ayers, R. Carbo-Dorca, *J. Chem. Phys.*, 127 (2007) 034102.
- [164] P. W. Ayers, R. C. Morrison, R. K. Roy, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 8731.
- [165] P. Perez, L. R. Domingo, M. Duque-Norena, E. Chamorro, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 86 (2009) 895.

Chapitre II

Synthèse et Etude Cristallographique

I. Rappel sur la cristallographie

I.1. Introduction

La cristallographie couvre un vaste domaine qui s'étend de la physique du solide, à la chimie du solide, sciences des matériaux et maintenant à la biocristallographie consacrée à l'étude des structures tertiaires des protéines.

Durant ces dernières années, l'étude des structures cristallines s'est disposée à la croisée des différents domaines de recherches scientifiques. La cristallographie reste jusqu'à l'heure actuelle la première source d'information sur les structures tridimensionnelles des molécules.

Elle transcende l'état solide, en effet, bien que la résolution des structures par cristallographie soit effectuée à l'état solide, les informations obtenues sur l'organisation des atomes en molécules sont valables d'une façon générale, quelque soit l'état de la matière.

Simplement, c'est grâce à l'état solide qu'on peut accéder à la molécule. Naturellement, on obtient un maximum d'informations sur les liaisons intermoléculaires et intramoléculaires dans le cristal et sur la géométrie du cristal lui-même.

L'utilisation des méthodes des rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms des physiciens tels Röntgen le savant qui a découvert ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, soit une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

Les systèmes dont la maille est la plus régulière correspondent à une symétrie interne plus élevée, et sont plus courantes dans les systèmes minéraux. Elles sont habituellement rares pour les molécules organiques, dont la symétrie est plus faible. On a donc prépondérance des systèmes cristallins triclinique, monoclinique et orthorhombique pour les molécules organiques.

La forme de la maille est sous-jacente à une symétrie interne de son contenu. Les symétries possibles pour tous les systèmes cristallins sont répertoriés dans les tables internationales de cristallographie [1] selon des groupes d'espace. Il est donc possible en consultant ces tables, si l'on connaît le groupe d'espace, de calculer à partir de la position d'une seule molécule, la position du contenu complet de la maille. Il est aussi possible de savoir si la molécule possède un élément de symétrie interne (axe de symétrie, axe hélicoïdal, miroir). Certains éléments de symétrie additionnels (plans de glissement) peuvent aussi relier les diverses molécules entre elles. De plus, il est bien connu que les molécules organiques ont tendance à cristalliser dans certains groupes d'espace: par exemple, plus de 50% des structures cristallines connues sont soit du groupe d'espace P-1, soit du groupe P21/c [2].

Finalement, le contenu de la maille, en termes de nombre de molécules Z , est relié à la densité ρ , au volume de la maille V (tel que déterminé par les paramètres de maille), à la masse moléculaire M de la molécule et au nombre d'Avogadro N_A selon:

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \quad (1)$$

Il est ainsi possible d'établir le nombre de molécules d'une maille dont on connaît, expérimentalement ou par simulation, les paramètres de maille et la densité approximative.

Cette partie du manuscrit portera sur l'étude structurale par diffraction des RX des complexes dérivés des acides carboxyliques.

Deux aspects dans l'étude cristallographique sont remarquables :

- la détermination de la nature du solide.
- L'analyse de la symétrie : caractérisation de la maille, réseau, groupe ponctuel, groupe spatial.

L'objectif de notre investigation est la recherche des positions atomiques dans la maille. Ce repérage des atomes va conduire à l'architecture des molécules. On accédera ainsi aux longueurs des liaisons et aux valeurs des angles qu'elles forment.

Cette étude qui conduit à déterminer la structure de la matière à l'échelle atomique est appelée : *Résolution structurale*.

Avant de faire une résolution, il est nécessaire de procéder à une série d'études préalables qu'on peut classer de la façon suivante :

- On sélectionne un cristal convenable, on détermine le nombre et le type d'atomes qu'il devrait contenir.
- On mesure l'intensité pour chaque rayon diffracté dans un espace bien déterminé.

C'est seulement à l'issue de ces premières étapes qu'on choisit la méthode de résolution qui convient à la structure étudiée.

Après la résolution, la structure doit être affinée; cela consiste à rechercher les positions atomiques les plus précises possibles.

I.2. Cristallisation, mesures au diffractomètre et détermination structurale

Avant toute étude cristallographique il est impératif de faire une cristallisation. Cette dernière correspond au passage d'une phase gazeuse, liquide ou dissoute à une phase solide ordonnée. Les deux techniques de cristallisation les plus simples à utiliser sont:

- par évaporation lente du solvant, qui consiste en l'évaporation lente à température constante d'une solution saturée en produit.
- par diffusion de vapeur dont le principe est : une solution saturée à température ambiante du produit est placée dans une enceinte close à l'intérieur d'un récipient contenant un autre solvant (dont lequel le complexe est insoluble).

L'étape suivante consiste à sélectionner un monocristal, qui constitue l'élément de base pour la résolution structurale. On notera enfin que la qualité du monocristal joue un rôle déterminant dans la précision des mesures au diffractomètre, de même que sur la finesse de la résolution structurale. Un cristal mal choisi, parce que trop petit (intensité statistiquement trop faible), ou trop volumineux (variations d'absorption mal corrigées), peut aboutir à un modèle structural erroné sinon complètement faux.

I.2.1. recherche de la maille et de la matrice d'orientation [3]

Les paramètres cristallins peuvent être déterminés à partir de 15-25 réflexions indépendantes suivant différents modes de balayages. Le cristal est mis au centre du goniomètre et ce dernier est animé de quatre mouvements circulaires (ω , θ , χ , φ) ; 3 d'entre elles correspondent au positionnement du cristal et la quatrième concerne le détecteur (voir figure II-1).

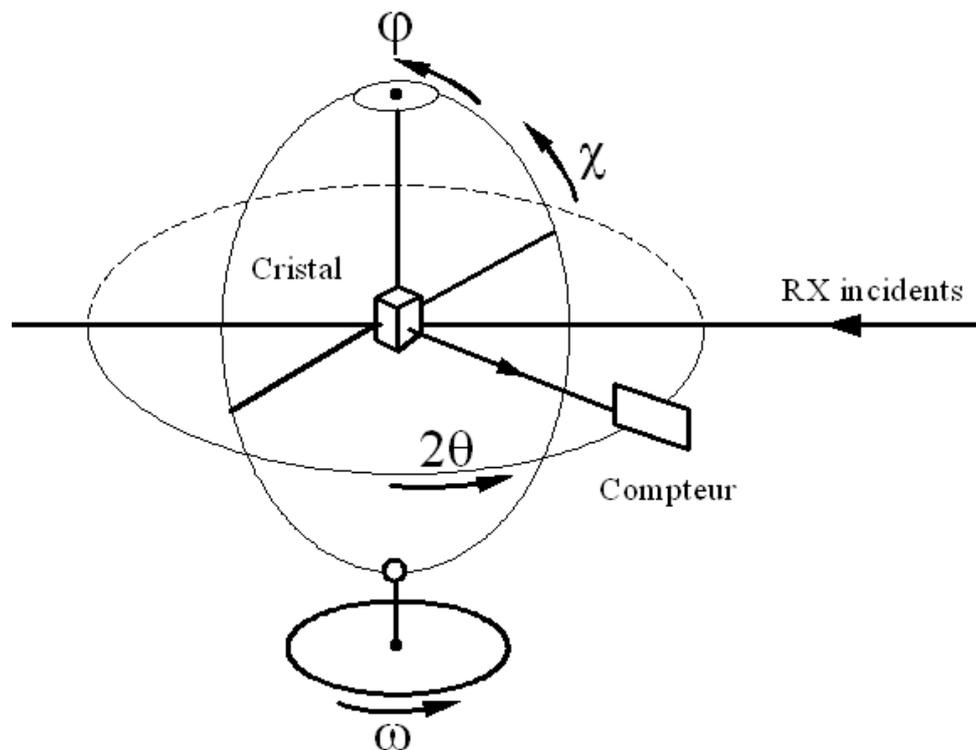


Figure II-1. Différents angles de goniomètre.

L'indexation de ces réflexions aboutit au calcul ;

- des paramètres de la maille du cristal.
- de la matrice d'orientation.

Ensuite un processus automatique permet de mesurer les intensités diffractées par le cristal.

I.2.2. résolution et affinement de la structure

Les intensités diffractées jouent un rôle fondamental dans la résolution des structures cristallines. Elles sont reliées aux facteurs de structure par la relation suivante :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (2)$$

La résolution d'une structure revient à déterminer la fonction de densité électronique $\rho(x,y,z)$ en tout point de la maille définie par :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3)$$

Le facteur de structure peut s'exprimer en fonction de la densité électronique dans la maille par la relation :

$$F = V \int \int \int_0^1 \rho(x, y, z) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dx dy dz \quad (4)$$

où V étant le volume de la maille.

Le facteur de structure calculé F_{cal} s'écrit :

$$F_{cal} = \sum_j^n f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5)$$

avec

n : le nombre des j atomes de la maille.

f_j : le facteur de diffusion atomique.

x_j, y_j, z_j : les coordonnées atomiques.

F_{cal} est en général un nombre complexe affecté :

- d'une amplitude $|F_{cal}|$

- d'une phase ϕ_{cal}

Ainsi, connaissant la nature et la position des atomes dans la maille du cristal, on sait calculer l'amplitude diffractée et il est intéressant de comparer les valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Pour cela, les cristallographes ont défini le facteur de reliabilité R :

$$R = \frac{\sum |F_{obs} - |F_{cal}||}{\sum |F_{obs}|} \quad (6)$$

La sommation étant effectuée sur toutes les réflexions hkl.

Le facteur de reliabilité prend des valeurs d'autant plus faibles et proches de zéro que la structure calculée se rapproche de la structure réelle. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la résolution des structures cristallines :

➤ *Méthode de l'atome lourd ou de Patterson (méthodes physiques)*

Il consiste à établir un modèle approximatif de la structure par le repérage de certains atomes. A partir de cette hypothèse on calcule les facteurs de structure et on déduit leurs phases. On attribue ces phases aux facteurs de structure observés et on effectue les synthèses de Fourier successives. Si le modèle de départ est correct, il y a convergence.

Ce premier type de méthodes tient compte de la symétrie de groupe spatial, de la nature et des propriétés physicochimiques des atomes et molécules du cristal. Il utilise la fonction P_{pqr} (fonction de Patterson) définie par :

$$P_{pqr} = \frac{1}{V} \sum \sum \sum I_{hkl} \exp[-2\pi(hp + kq + lr)] \quad (7)$$

Cette fonction présente l'avantage de ne pas dépendre des phases.

Les nœuds du réseau formé par la fonction de Patterson sont des centres de symétrie pour cette fonction que le cristal soit centro- ou non centro-symétrique. En prenant l'origine à l'un de ces nœuds, l'expression se simplifie et devient :

$$P_{pqr} = \frac{2}{V} \sum \sum \sum F_{hkl}^2 \cos 2\pi i (hp + kq + lr) \quad (8)$$

P_{pqr} sont des coordonnées d'un point de la maille.

P_{pqr} présente des valeurs non nulles lorsque pqr correspondent à l'extrémité d'un vecteur interatomique.

$$p = x_i - x_j ; q = y_i - y_j ; r = z_i - z_j$$

avec x_i, y_i, z_i et x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de deux atomes i et j du cristal.

La fonction présente à l'origine et aux nœuds du cristal des maxima dont les hauteurs sont proportionnelles à la somme des carrés des numéros atomiques de tous les atomes du modèle :

$$P_{pqr} \propto \sum Z_i^2 \quad (9)$$

Les autres maxima se placent aux extrémités des vecteurs liés à l'origine et équipollents aux vecteurs interatomiques de la structure. Ces maxima, appelés pseudo-atomes, sont à peu près proportionnels au produit des numéros atomiques, séparés par le vecteur correspondant :

$$P_{pqr} \propto \sum Z_i Z_j \quad (10)$$

La connaissance des pics permettra de localiser les autres atomes de la molécule ; de même que l'analyse des lignes et des pics de Harker permettent de confirmer le groupe d'espace.

La méthode de l'atome lourd est très utile lorsque la molécule étudiée contient un ou deux atomes lourds, mais son interprétation devient rapidement compliquée dans le cas des molécules organiques ou quand le nombre d'atomes lourds est grand.

➤ **Méthodes directes (les méthodes mathématiques)**

Il existe des relations mathématiques entre les phases et on peut fixer arbitrairement certaines phases, d'où la possibilité de déterminer une série de phase au

départ et d'entamer ainsi les synthèses de Fourier. Par la convergence on améliore les déterminations de phases et on en augmente progressivement le nombre.

Dans certains cas, le problème de la phase ne peut être résolu par la fonction de Patterson ; d'où le souci des cristallographes de développer d'autres méthodes, afin d'obtenir des indications sur les valeurs de phases qui soient indépendantes de la présence ou non d'atomes lourds et qui ne résultent pas d'hypothèses structurales.

Les méthodes directes sont essentiellement basées sur des processus de probabilité et de statistiques permettant d'évaluer un certain nombre de signes (cas centro-symétrique) ou de phases (cas non centro-symétrique).

○ Statistique de Wilson

La difficulté pour appliquer des méthodes statistiques à un échantillon expérimental paraît évidente du fait de la décroissance des facteurs de diffusion atomique en fonction de $\sin\theta/\lambda$.

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (11)$$

Où f_j : facteur de diffusion atomique.

$$f_j = \sum f_{0j} \exp - B_j ((\sin \theta)^2 / \lambda^2) \quad (12)$$

B_j : facteur d'agitation thermique qui permet de tenir compte du mouvement de vibration des atomes à l'intérieur du cristal.

La statistique de Wilson ne fait aucune hypothèse tant sur la nature que sur l'agitation des atomes. Elle est fondée sur une répartition aléatoire des atomes dans la maille. Elle donne un même poids à tout F_{hkl} quelque soit l'angle θ .

Pour une répartition aléatoire des atomes dans le cristal, la statistique de Wilson permet une première estimation du facteur d'agitation B et K un facteur d'échelle :

$$|F_{abs}| = K |F_{obs}| \quad (13)$$

La statistique de Wilson permet de calculer la valeur moyenne de I_{hkl} .

$$\langle I_{hkl} \rangle = \sum f_j^2 \quad (14)$$

La comparaison de I_{hkl} à sa valeur moyenne attendue conduit à la définition du facteur de structure normalisé E_{hkl} .

$$E_{hkl}^2 \propto \sum \langle I_{hkl} \rangle_{obs} / \langle I_{hkl} \rangle_{statis} \quad (15)$$

Les facteurs ont une certaine commodité mathématique dans leur utilisation dans les calculs de probabilité. Leur avantage particulier est qu'ils permettent la normalisation de toutes les classes de réflexions à une base commune, d'autant plus qu'ils ne dépendent plus de l'angle de diffraction, ce qui permet d'éviter des sources d'erreurs.

Les valeurs de $E_{hkl} > 1$ sont particulièrement intéressantes, elles correspondent en effet à des intensités dont la valeur s'écarte sensiblement de la valeur attendue pour une distribution aléatoire des atomes, elles traduisent ce que l'on peut appeler un fait structural.

Formulaire :

Notion de triplet : considérons les indices de Miller des 3 réflexions $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$ et $h_3k_3l_3$ tels que :

$$\begin{cases} h_3 = h_1 - h_2 \\ k_3 = k_1 - k_2 \\ l_3 = l_1 - l_2 \end{cases}$$

Par suite H sera utilisé pour $h_1k_1l_1$ et H' pour $h_2k_2l_2$ et H-H' pour $h_3k_3l_3$. Ces réflexions formant un triplet apparaissent dans des formules permettant de calculer les phases,

ϕ_{hkl} .

La phase retenue est celle qui correspond à la probabilité la plus élevée associée à l'application de la formule tangente pondérée.

Des formules auxiliaires, permettent de calculer pour quelques réflexions seulement (2 ou 3) des phases avec une probabilité associée proche de 1.

Choix de l'origine :

On peut montrer que pour décrire la structure, l'origine est choisie en assignant des phases ou des signes à un certain nombre de réflexions (3 au maximum). Ces réflexions doivent correspondre à des E fort et contribuer à un plus grand nombre possible de combinaisons.

Le formalisme des méthodes directes a trouvé de nombreuses solutions pratiques dont les plus connues sont l'addition symbolique et la méthode de multiresolution qui a donné lieu au programme informatique de résolution structurale tel que SHELX [4]. La localisation des atomes lourds par la fonction de Patterson ou la reconnaissance d'un fragment moléculaire grâce aux méthodes directes permet de calculer, avec l'expression de F_{cal} , les phases. Il est alors possible de poursuivre la résolution de la structure par le calcul et l'étude de la fonction de densité électronique (différence de Fourier).

I.2.3. Affinement du modèle

Le calcul a pour objectif d'affiner les meilleures positions possibles des atomes. Simultanément, il permet le repérage des atomes d'hydrogènes. Ces derniers trop légers, n'apparaissent pas en général avant les opérations d'affinement.

II. Synthèse et étude cristallographique des complexes

Le ligand choisi est l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique appelé aussi acide dipicolinique (dpa) (Figure II-2).

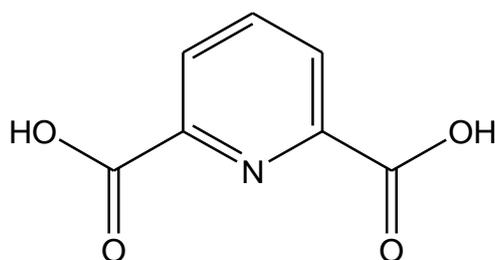


Figure II-2. Représentation schématique de la structure de l'acide dipicolinique (dpa).

II.1. Complexe de fer (III)

➤ Synthèse

Une solution aqueuse d'acide dipicolinique (0.22 mmol) avec la triéthylamine (0.64 mmol) est maintenue en agitation pendant une heure. Une solution aqueuse de nitrate de fer (III) (0.11 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel en continuant l'agitation pendant 30 min à 60 °C. Ce mélange est laissé s'évaporer lentement à température ambiante. Après trois mois, des cristaux verts sont obtenus. Ce composé est caractérisé par diffraction des RX monocristal.

➤ Cristallographie RX

La diffraction des RX monocristal de ce complexe a été effectuée à 150 K sur un diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS. Les données RX ont été enregistrées en utilisant les radiations Mo-K α d'un monochromateur graphite de longueur d'onde $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme *SHELXT* [4], puis affinée avec la méthode de moindres carrés de la matrice complète basées sur F^2 (*SHELXL*) [5]. Tous les atomes non hydrogène sont affinés avec les paramètres de déplacement atomique anisotropique. Tous les atomes d'hydrogène sont inclus dans leurs positions calculées, à l'exception de l'hydrogène lié à l'atome d'azote qui est introduit dans le modèle structural par l'analyse de carte de la différence de Fourier. Les données cristallographiques et l'affinement de la structure sont résumés dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de la structure de complexe de fer (III).

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₁₄ H ₆ FeN ₂ O ₈ ,C ₆ H ₁₆ N
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	488.25
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	7.9288(6)
b (Å)	10.5262(9)
c (Å)	14.2351(12)
α (°)	72.552(3)
β (°)	86.769(3)
γ (°)	70.266(3)
V (Å ³)	1065.50(15)
Z	2
Densité calculé (g.cm ⁻³)	2, 1.522
Dimensions du cristal (mm)	0.490 x 0.320 x 0.230
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.761
Collection des données	
θ max (°)	27.513
h min/h max	-9/10
k min/ k max	-13/13
l min/l max	-18/18
Nombre de réflexions mesurés	14439
Nombre de réflexions indépendant	4880
Nombre de réflexions observés [I>2σ(I)]	4434
Affinement	
Rint	0.031
R[F ₂ >2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.030, 0.078, 1.06
Δρmax, Δρmin (eÅ ⁻³)	0.33, - 0.50

D'après les paramètres calculés par le diffractomètre nous pouvons affirmer que la maille est triclinique. Les résultats des tests statistiques effectués ont proposé le groupe spatial P-1.

➤ *Description de la structure cristalline*

Le schéma numéroté le long des atomes non hydrogène avec les ellipsoïdes vibrationnels thermiques de ce complexe est représenté sur la figure II-3. Les valeurs des principales distances et des principaux angles sont résumés dans le tableau II-2. Les liaisons hydrogène sont rapportées dans le tableau II-3.

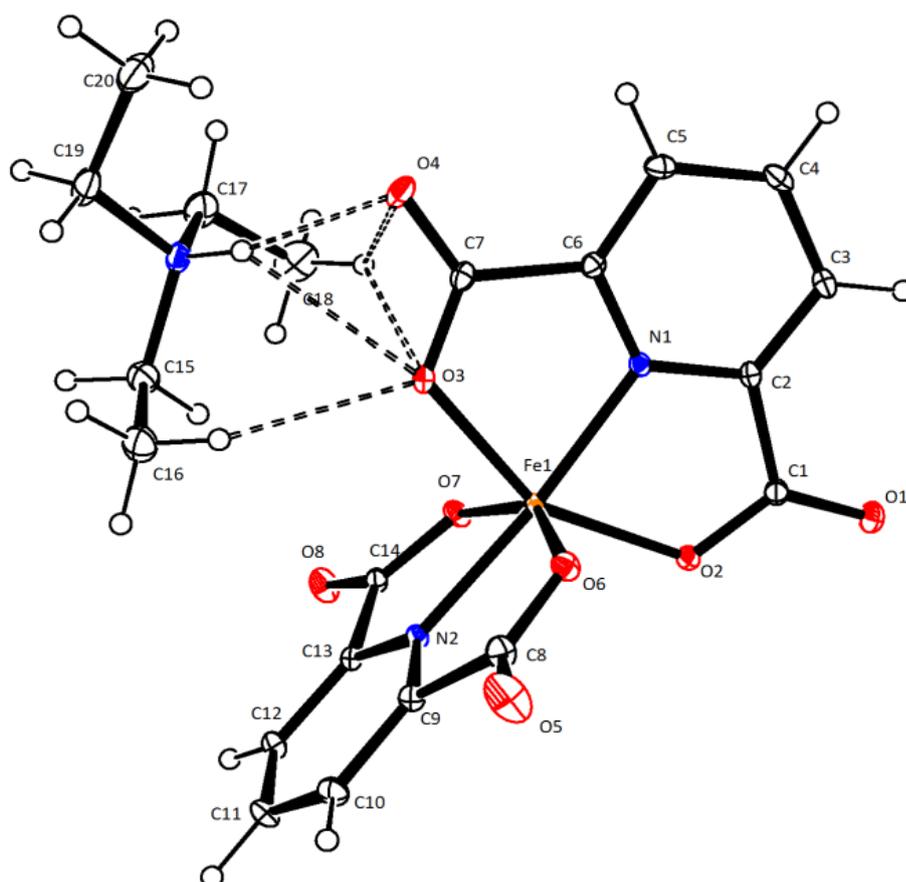


Figure II-3. Ortep de l'unité cristalline de complexe de fer (III).

L'unité asymétrique comprend un anion $[\text{Fe}(\text{dpa})_2]^-$ et un contre-ion triéthylamine protoné. Le fer est présenté dans son état d'oxydation +3 et coordonné avec deux ligands tridentés perpendiculaires dans leurs forme anioniques (dpa^{2-}) pour former un complexe anionique mononucléaire $[\text{Fe}(\text{dpa})_2]^-$. Les deux ligands dipicolinates sont transmériodionaux l'un par rapport à l'autre présentant un angle dièdre de $92,46(6)^\circ$.

L'ion Fe^{III} est localisé dans une géométrie de coordination octaédrique due aux exigences structurales du ligand. Les positions axiales sont occupées par les atomes d'azote de pyridine N1 et N2. Tandis que le plan équatorial est formé par les quatre groupements carboxyliques (O2, O3, O6, O7). L'angle N1–Fe1–N2 dévie du plan linéaire à $169.54(5)^\circ$, confirmant la géométrie octaédrique déformée. Cette distorsion est bien apparue dans les angles O2–Fe1–O3, O6–Fe1–O7 qui sont de $151.68(5)^\circ$ et $150.88(5)^\circ$ respectivement, indiquant que les quatre atomes d'oxygène des groupements carboxyliques de deux dipicolinates ne sont pas dans le même plan.

En plus, les ligands sont presque plans avec les plus grandes déviations de plan qui sont observées dans les positions des atomes carboxyliques (C1 et C7) pour un ligand et (C8 et O5) pour l'autre ligand.

Ces déviations indiquent une légère rotation de chaque groupement carboxylate de son ligand respectif, avec des angles de torsion de $4.45(12)^\circ$ pour le groupement C1, $3.41(14)^\circ$ pour le groupement C7, $3.18(15)^\circ$ pour le groupement C8 et $3.81(14)^\circ$ pour le groupement C14.

Les distances Fe–O et Fe–N sont comparables à celles des composés similaires [6-10]. Les distances Fe–O sont de $2.0077(11) \text{ \AA}$ à $2.0223(6) \text{ \AA}$, et les distances Fe–N sont $2.0600(13) \text{ \AA}$ et $2.0753(12) \text{ \AA}$.

Tableau II-2. Distances (Å) et angles (°) de la structure de complexe de fer (III).

Distance	Valeur (Å)
Fe1–O3	2.0346(11)
Fe1–O2	2.0077(11)
Fe1–O7	2.0223(11)
Fe1–O6	2.0081(11)
Fe1–N1	2.0599(12)
Fe1–N2	2.0753(12)
O3–C7	1.2907(19)
O2–C1	1.2989(18)
N1–C6	1.3299(19)
N1–C2	1.3282(18)
C7–O4	1.2269(19)
C1–O1	1.2252(19)
Angle	Valeur (°)
O2–Fe1–O6	92.99(5)
O7–Fe1–O3	90.64(5)
O2–Fe1–N1	76.29(5)
O6–Fe1–N1	97.59(5)
O3–Fe1–N1	75.73(5)
O6–Fe1–N2	75.67(5)
O7–Fe1–N2	75.30(4)
C2–N1–Fe1	118.56(10)
C6–N1–Fe1	119.21(10)
C7–O3–Fe1	120.00(9)
C1–O2–Fe1	120.33(10)

La présence de l'ion triéthylammonium conduit à la formation d'un ion apparié, complexe de fer (III) dans lequel le cation et l'anion sont impliqués dans un réseau tridimensionnel extensif de liaison hydrogène (Figure II-4 et Tableau II-3).

Tableau II-3. Valeurs des liaisons hydrogène de complexe de fer (III).

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	∠(DHA) (°)
N3-H3A...O3	0.84(2)	2.57(2)	3.2270(19)	135.7(18)
N3-H3A...O4	0.84(2)	2.02(2)	2.8337(19)	163.(2)
C3-H3...O1 ^{#1}	0.95	2.43	3.248(2)	144
C5-H5...O6 ^{#2}	0.95	2.38	3.166(2)	140
C10-H10...O7 ^{#3}	0.95	2.31	3.262(2)	177
C12-H12...O2 ^{#4}	0.95	2.38	3.1770(19)	141
C15-H15B...O8 ^{#5}	0.99	2.54	3.418(2)	147
C16-H16A...O3	0.98	2.55	3.312(2)	134
C17-H17...O1 ^{#6}	0.99	2.51	3.403(2)	150

Codes de symétrie : #1: 2-x, -y, 1-z; #2: 1-x, 1-y, -z; #3: -1+x, y, z; #4: 1-x, 2-y, -z
#5: 1-x, 2-y, -z; #6: x, 1+y, z.

En plus de la liaison hydrogène, d'autres interactions non-covalentes entre les molécules adjacentes (C8-O5...Cg(N1-C2-C3-C4-C5-C6) = 3.0103(16)Å et C14-O8...Cg(N2-C9-C10-C11-C12-C13)=3.3802(15)Å) collaborent à la stabilisation de la structure supramoléculaire 3D.

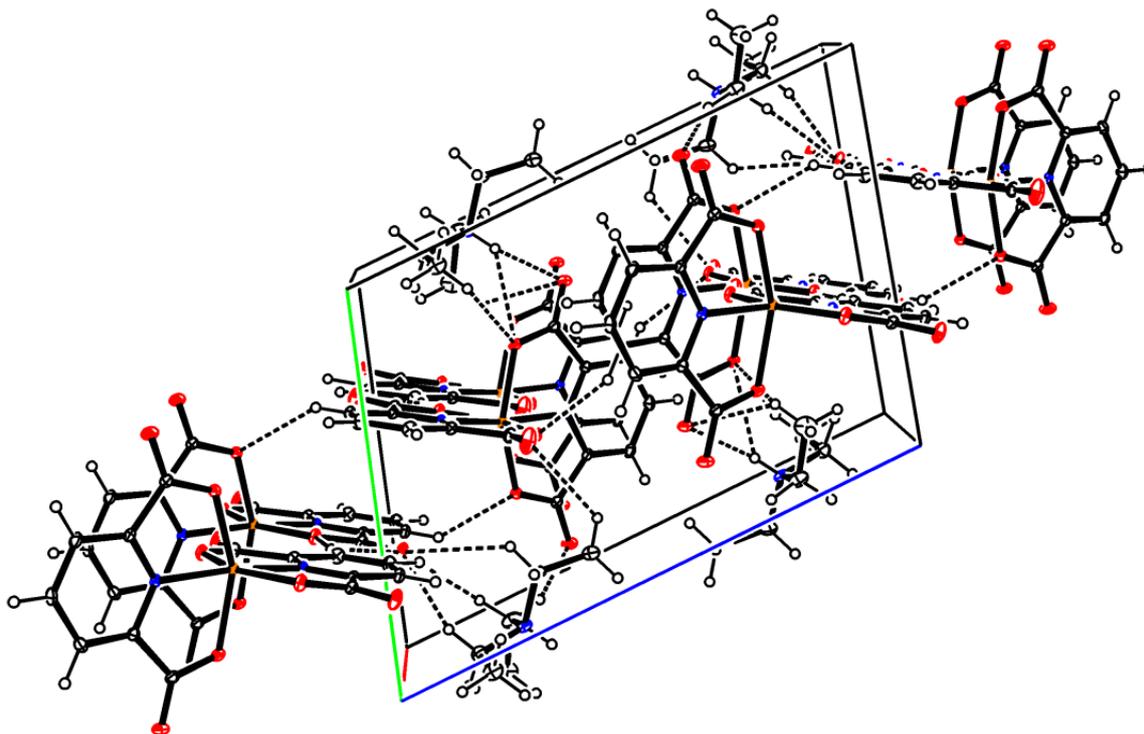


Figure II-4. Diagramme d'empilement de cristaux montrant les interactions de liaisons hydrogène de complexe de fer (III).

II.2. Complexe d'aluminium (III)

➤ Synthèse

Une solution aqueuse de l'acide dipicolinique (0.22 mmol) avec la triéthylamine (0.64mmol) est maintenue en agitation pendant une heure. Une solution aqueuse de nitrate d'Aluminium (III) (0.11 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel en continuant l'agitation pendant 30 min à 60 °C. Ce mélange est laissé s'évaporer lentement à température ambiante. Après sept mois, des cristaux incolores sont formés (image 1). Ce composé est caractérisé par diffraction des RX monocristal.



Image 1. Cristal de $[[\text{Al}(\text{dpa})_2] (\text{NHEt}_3)]$

➤ ***Cristallographie RX***

La diffraction des RX mono-cristal de ce complexe a été effectuée à 150 K sur un diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS. Les données RX sont rassemblées en utilisant la radiation Mo-K α d'un monochromateur graphite de longueur d'onde $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue en utilisant le programme *SHELXT* [4], puis affinée avec la méthode de moindres carrés de la matrice complète basée sur F2 (*SHELXL*) [5]. Tous les atomes non hydrogène sont affinés avec les paramètres de déplacement atomique anisotropique. Les atomes d'hydrogène sont inclus dans leurs positions calculées. Les données cristallographiques et l'affinement de la structure sont résumés dans le tableau II-4.

Tableau II-4. Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de la structure de complexe d'aluminium (III).

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₁₄ H ₆ Al N ₂ O ₈ , C ₆ H ₁₆ N
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	459.38
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/c
a (Å)	12.2784(18)
b (Å)	9.5248(17)
c (Å)	17.694(3)
α (°)	90
β (°)	94.343(6)
γ (°)	90
V (Å ³)	2063.3(6)
Z	4
Densité calculé (g.cm ⁻³)	4, 1.479
Dimensions du cristal (mm)	0.270 x 0.200 x 0.170
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.153
Collection des données	
θ max (°)	27.482
h min/h max	-14/15
k min/ k max	-12/11
l min/l max	-22/22
Nombre des réflexions mesurés	16695
Nombre des réflexions indépendants	4767
Nombre des réflexions observés [I>2σ(I)]	4398
Affinement	
Rint	0.0581
R[F ₂ >2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.0978, 0.2851, 1.052
Δρmax, Δρmin (eÅ ⁻³)	0.738, -0.581

Les paramètres calculés par le diffractomètre nous affirment que la maille est monoclinique. Les résultats des tests statistiques effectués ont proposé le groupe spatial P21/c.

➤ *Description de la structure cristalline*

Le schéma numéroté le long des atomes non hydrogène avec les ellipsoïdes vibrationnels thermiques de ce complexe est représenté sur la figure II-5. Les valeurs des principales distances et des principaux angles sont résumés dans le tableau II-5. Les liaisons hydrogène sont rapportées dans le tableau II-6.

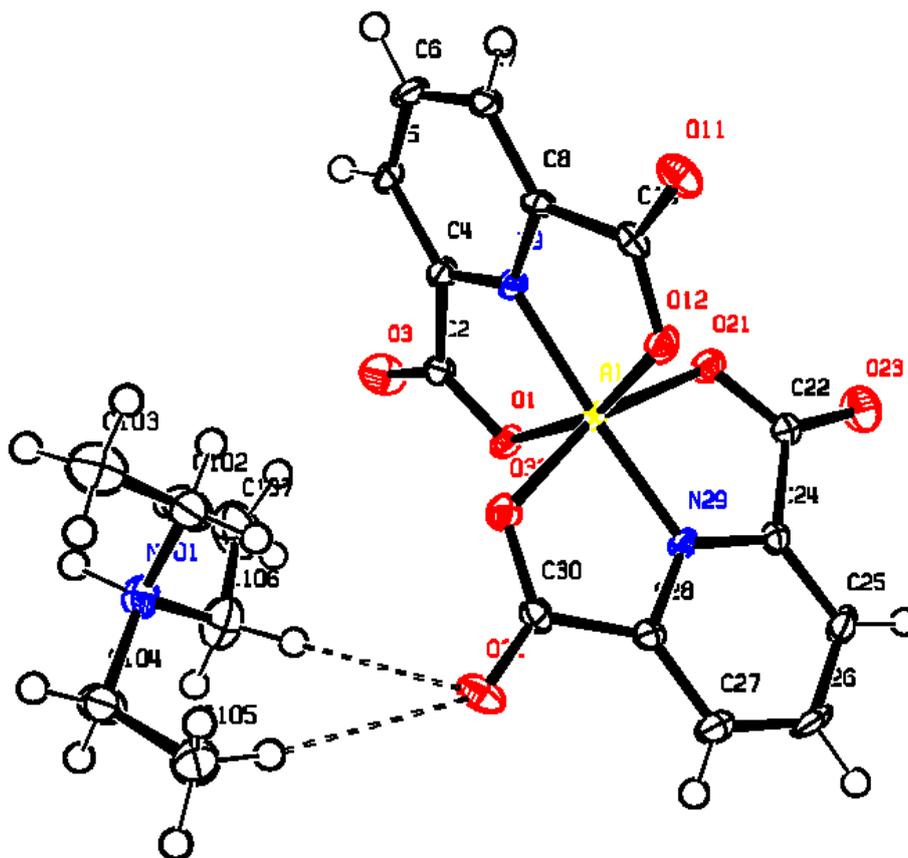


Figure II-5. Ortep de l'unité cristalline de complexe d'aluminium (III).

L'unité asymétrique comprend un anion $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ et un contre-ion triéthylamine protoné. L'aluminium est présenté dans son état d'oxydation +3 et coordonné avec deux ligands tridentés perpendiculaires dans leurs forme anioniques (dpa^{2-}) pour former un complexe anionique mononucléaire $[\text{Al}(\text{dpa})_2]^-$. Les deux ligands dipicolinates sont transméridionaux l'un par rapport à l'autre présentant un angle dièdre de $84.88(11)^\circ$.

L'ion Al^{III} est localisé dans une géométrie de coordination octaédrique due aux exigences structurales du ligand. Les positions axiales sont occupées par les atomes d'azote de pyridine N9 et N29. Alors que le plan équatorial est formé par les quatre groupements carboxyliques (O1, O12, O21, O32). L'angle N9–Al1–N29 dévie du plan linéaire de 176.6(2)°, confirmant la géométrie octaédrique déformée. Cette déformation est bien apparue dans les angles O1–Al1–O12, O21–Al1–O32 qui sont 161.33(19)° et 161.23(19)° respectivement, indiquant que les quatre atomes d'oxygène des groupements carboxyliques de deux dipicolinates ne sont pas plan.

En plus, les ligands sont presque plans avec les larges déviations du plan qui sont observées dans les positions des atomes carboxyliques (O31 et O32). Ces déviations indiquent une légère rotation du groupement carboxylate de son ligand respectif, avec un angle de torsion de 7.6(6)°.

Les distances Al–O et Al–N sont comparables à celles du complexe similaire [11]. Les distances Al–O rangent de 1.901(4) Å à 1.926(4) Å, et les distances Al–N sont 1.913(5) Å et 1.920(5) Å.

Tableau II-5. Distances(Å) et angles (°) de la structure de complexe d'aluminium(III).

Distance	Valeur (Å)
Al1–O1	1.901(4)
Al1–O12	1.926(4)
Al1–O21	1.920(4)
Al1–O32	1.921(4)
Al1–N9	1.920(5)
Al1–N29	1.913(5)
O1–C2	1.303(7)
O12–C10	1.301(7)
N9–C4	1.316(7)
N9–C8	1.353(6)
C2–C4	1.528(7)

C8–C10	1.506(7)
C2–O3	1.212(7)
C10–O11	1.223(6)
Angle	Valeur (°)
O1–A11–O32	91.14(18)
N9–A11–N29	176.60(2)
O12–A11–O21	90.08(17)
O1–A11–N9	80.95(18)
O12–A11–N9	80.38(19)
O32–A11–N29	80.92(19)
O21–A11–N29	80.31(19)
O1–A11–N29	100.32(19)
C4–N9–A11	118.20(4)
C8–N9–A11	117.90(3)
C2–O1–A11	118.20(3)
O1–C2–O3	126.90(5)
O1–C2–C4	112.30(4)
N9–C4–C2	110.40(4)
C10–O12–A11	118.10(3)
O12–C10–O11	124.90(5)
O12–C10–C8	113.00(4)
N9–C8–C10	110.20(4)

La présence de l'ion triéthylammonium conduit à la formation d'un ion apparié, du complexe d'aluminium (III) dans lequel le cation et l'anion sont impliqués dans un réseau tridimensionnel extensif de liaison hydrogène (Tableau II-6, figure II-6).

Tableau II-6. Valeurs des liaisons hydrogène de complexe d'aluminium (III).

D–H···A	d(D–H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D···A) (Å)	∠(DHA) (°)
N101–H101···O11 #1	0.98	2.00	2.957(7)	164
N101–H101···O12 #1	0.98	2.41	3.188(6)	136
C6–H6···O23 #2	0.93	2.52	3.303(7)	142
C102–H10A···O11 #3	0.97	2.51	3.284(9)	137
C106–H10K···O31	0.97	2.53	3.497(9)	176
C26–H26···O3 #4	0.93	2.57	3.441(7)	157

Codes de symétrie : #1 : x, 1+y, z; #2 : -x, 1/2+y, 1/2-z ; #3 : -x, -y, -z; #4 : 1-x, -1/2+y, 1/2-z.

En plus de la liaison hydrogène, d'autres interactions non-covalentes entre les molécules adjacentes (C2–O3....Cg(N9–C4–C5–C6–C7–C8) = 3.251(5) Å et C10–O11.... Cg(N9–C4–C5–C6–C7–C8)= 3.322(4) Å) collaborent à la stabilisation de la structure supramoléculaire 3D.

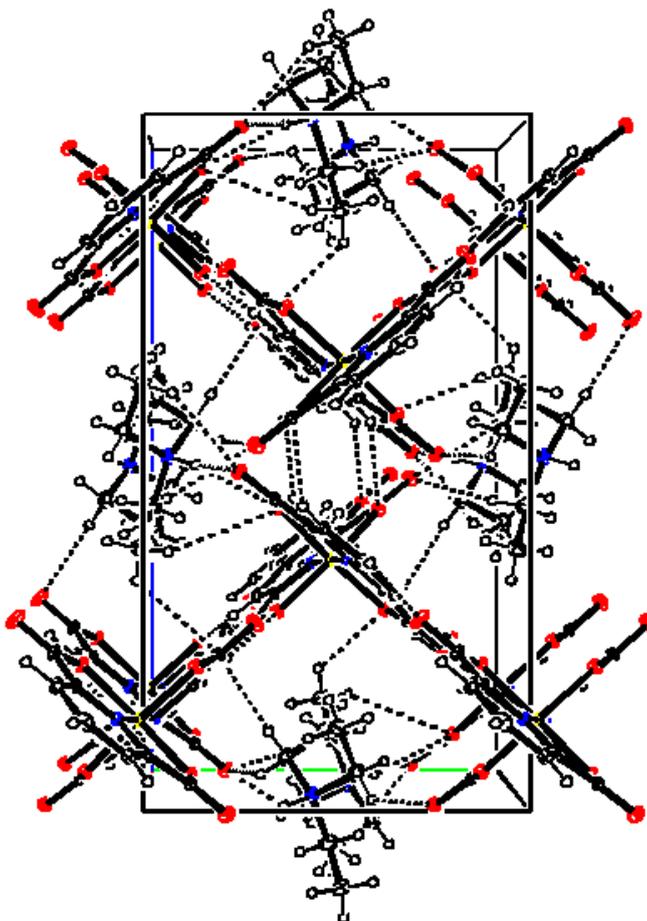


Figure II-6. Diagramme d'empilement de cristaux montrant les interactions de liaisons hydrogène de complexe d'aluminium (III).

II.3. Complexe de cobalt (II)

➤ *Synthèse*

Une solution aqueuse de l'acide dipicolinique (0.22 mmol) avec la triéthylamine (0.64mmol) est maintenue en agitation pendant une heure. Une solution aqueuse de nitrate de cobalt (II) (0.11 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel en continuant l'agitation pendant 30 min à 60 °C. Cette solution est laissée s'évaporer lentement à température ambiante. Après quatre mois, des cristaux rouges sont obtenus (image 2). Ce composé est caractérisé par diffraction des RX monocristal.

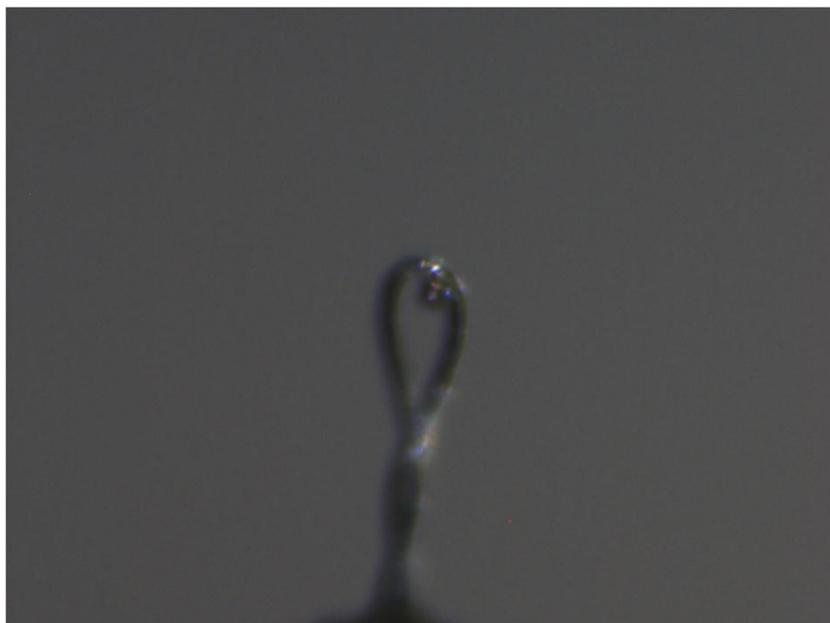


Image 2. Cristal de $[[\text{Co}(\text{dpa})_2(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5)].2\text{H}_2\text{O} [\text{Co}(\text{dpa})_2] (2\text{NHEt}_3)]$

➤ Cristallographie RX

La diffraction des RX monocristal de ce complexe a été effectuée à 150 K sur un diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS. Les données RX sont rassemblées en utilisant les radiation Mo-K α d'un monochromateur graphite de longueur d'onde $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue par un algorithme double-espace en utilisant le programme *SHELXT* [4], puis affinée avec la méthode de moindres carrés de la matrice complète basée sur F2 (*SHELXL*) [5]. Tous les atomes non hydrogène sont affinés avec les paramètres de déplacement atomique anisotropique. Les atomes d'hydrogène sont inclus dans leurs positions calculées, à l'exception des atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote et les molécules d'eau qui sont introduit dans le modèle structural par l'analyse de la carte de la différence de Fourier. Les données cristallographiques et l'affinement de la structure cristalline sont résumés dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de la structure cristalline de complexe de cobalt (II).

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₄₀ H ₅₈ Co ₃ N ₆ O ₂₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1167.71
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a, b, c (Å)	11.7469(9), 14.1684(12), 16.5125(15)
α, β, γ (°)	79.420(3), 75.331(3), 66.995(2)
V (Å ³)	2436.2(4)
Z	2
Densité calculé (g.cm ⁻³)	1.592
Dimensions du cristal (mm)	0.045 x 0.040 x 0.030
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1.099
Collection des données	
θ max (°)	27.485
h min/h max	-15/15
k min/ k max	-18/18
l min/l max	-21/21
Nombre de réflexions mesurés	48069
Nombre de réflexions indépendants	11153
Nombre de réflexions observés [I>2σ(I)]	8075
Affinement	
Rint	0.0401
R[F ₂ >2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.0401, 0.0842, 1.007
Δρmax, Δρmin (eÅ ⁻³)	0.810, -0.741

D'après les paramètres calculés par le diffractomètre nous pouvons affirmer que la maille est triclinique. Les résultats des tests statistiques effectués ont proposé le groupe spatial P-1.

➤ *Description de structure cristalline*

Le schéma numéroté le long des atomes non hydrogène avec les ellipsoïdes vibrationnels thermiques de ce complexe est représenté sur la figure II-7. Les valeurs des principales distances et des principaux angles sont résumés dans le tableau II-8.

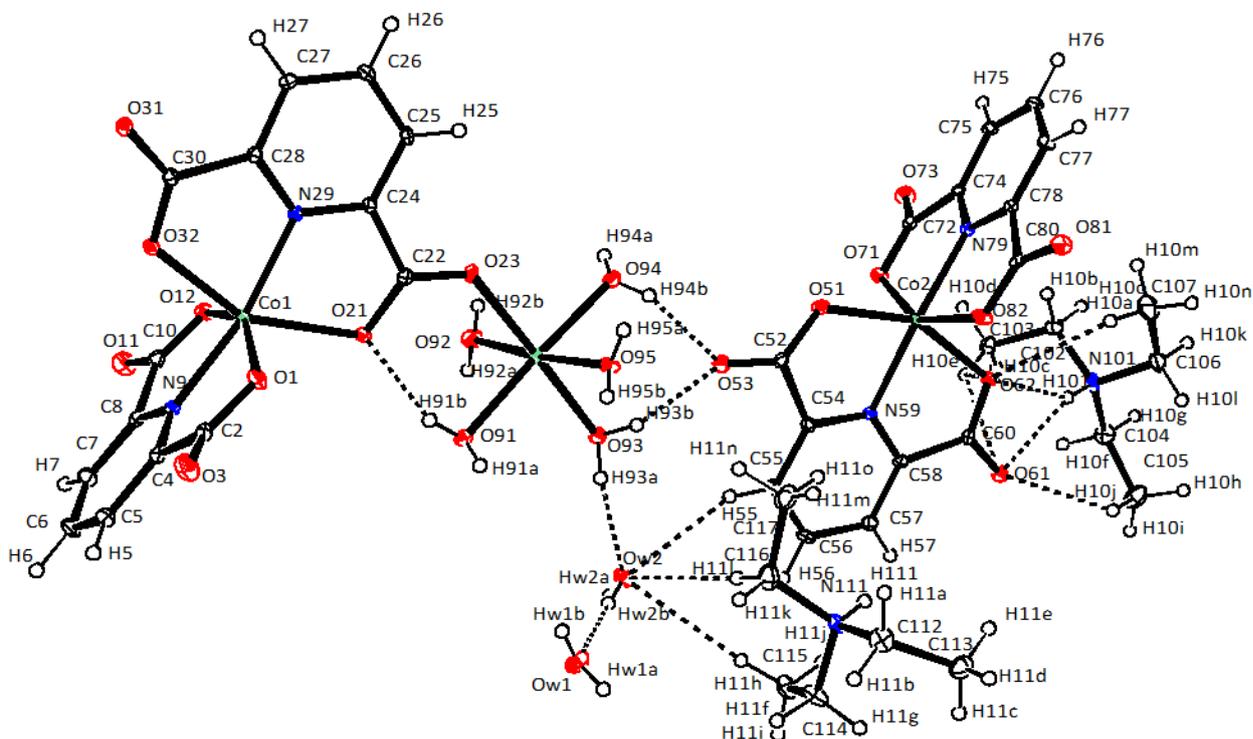


Figure II-7. Ortep de l'unité cristalline du complexe de cobalt (II).

L'unité asymétrique comprend un complexe anionique $[\text{Co}(\text{dpa})_2]^{2-}$, un complexe binucléaire $[\text{Co}(\text{dpa})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]$, deux contre-ions triéthylamine protonés et deux molécules d'eau. Le Cobalt est présent dans son état d'oxydation +2, dans une géométrie octaédrique. Il est coordonné de deux manières différentes : d'une part avec deux ligands tridentés perpendiculaires dans leurs forme anioniques (dpa^{2-}) pour former un complexe mononucléaire $[\text{Co}(\text{dpa})_2]^{2-}$, d'autre part où il est coordonné à cinq molécules d'eau et l'oxygène du groupement carboxylique du complexe adjacent. Les deux ligands dipicolinates correspondant au Co1 et Co2 sont transmériodinaux l'un par rapport à l'autre présentant un angle dièdre de $83.51(5)^\circ$ et $81.71(5)^\circ$ respectivement.

Les ions Co1^{II} et Co2^{II} sont localisés dans une géométrie octaédrique déformée où les oxygènes (O12, O1) et (O71, O82) occupent les positions axiales respectivement. Tandis les plans équatoriaux sont formés par (N9, O21, N29, O32) et (N79, O62, N59, O51). Les angles N9–Co1–N29 et N79–Co2–N59 dévient par rapport à la linéarité de $168.95(8)^\circ$ et $173.66(8)^\circ$, confirmant la géométrie octaédrique déformée. Cette distorsion est plus apparente pour les angles O1–Co1–O12, O21–Co1–O32, O51–Co2–O62 et O71–Co2–O82 qui sont de $151.17(7)^\circ$, $151.50(7)^\circ$, $152.95(7)^\circ$ et $152.33(6)^\circ$ respectivement, indiquant que les quatre atomes d'oxygène des groupements carboxyliques de deux dipicolinates ne sont pas plan.

En plus, les ligands sont presque plans avec les grandes déviations de plan qui sont observées dans les positions des atomes carboxyliques (O31) pour un ligand et (O1, O3 et O11) pour l'autre ligand pour le premier complexe Co1 et dans les positions des atomes (O71 et O72) pour le deuxième complexe Co2.

Ces déviations indiquent une légère rotation de chaque groupement carboxylate de son ligand respectif pour le premier complexe Co1, avec des angles de torsion de $5.5(3)^\circ$ pour le groupement C30, $5.5(3)^\circ$ pour le groupement C22, $4.6(3)^\circ$ pour le groupement C10 et $9.9(3)^\circ$ pour le groupement C2. Pour le deuxième complexe Co2, les angles de torsion sont de $7.8(3)$ pour le groupement C72, $1.7(3)^\circ$ pour le groupement C80, $3.5(3)^\circ$ pour le groupement C52, $3.0(3)^\circ$ pour le groupement C60.

Les distances Co–O et Co–N sont comparables à celles des composés similaires [12-14]. Les distances Co–O varient de $2.0848(19)$ Å à $2.2151(18)$, et les distances Co–N varient de $2.024(2)$ Å à $2.033(2)$ Å.

Tableau II-8. Distances(Å) et angles (°) de la structure de complexe de cobalt(II).

Distance	Valeur (Å)
Co1–N9	2.026(2)
Co1–N29	2.033(2)
Co1–O1	2.1380(18)
Co1–O32	2.1416(18)
Co1–O21	2.1946(18)
Co1–O12	2.2151(18)
Co2–N79	2.024(2)
Co2–N59	2.028(2)
Co2–O51	2.1355(18)
Co2–O62	2.1324(18)
Co2–O71	2.1630(17)
Co2–O82	2.2113(18)
Co3–O94	2.0848(19)
Co3–O91	2.1017(19)
Co3–O95	2.1097(19)
Co3–O92	2.110(2)
Co3–O93	2.118(2)
Co3–O23	2.1288(18)
Angle	Valeur (°)
N9–Co1–N29	168.95(8)
O1–Co1–O12	151.17(7)
O21–Co1–O32	151.50(7)

O1–Co1–O32	89.37(7)
O1–Co1–O21	94.22(7)
O1–Co1–N9	76.51(8)
O1–Co1–N29	106.95(7)
N79–Co2–N59	173.66(8)
O51–Co2–O62	152.95(7)
O71–Co2–O82	152.33(6)
O51–Co2–O71	98.22(7)
O51–Co2–O82	90.09(7)
O51–Co2–59	98.22(7)
O51–Co2–O79	109.26(7)
O91–Co3–O94	177.00(8)
O92–Co3–O95	175.27(8)
O93–Co3–O23	178.54(8)
O91–Co3–O23	89.86(7)

La présence de l'ion triéthylammonium conduit à la formation d'un ion apparié, complexe de cobalt (II) dans lequel le cation et l'anion sont impliqués dans un réseau tridimensionnel extensif de liaisons hydrogène (Tableau II-9).

Tableau II-9. Valeurs des liaisons hydrogène de complexe de cobalt (II).

D–H···A	d(D–H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D···A) (Å)	∠(DHA) (°)
Ow1 –Hw1A···O73 ^{#1}	0.79(3)	2.07(4)	2.834(3)	162(4)
Ow1 –Hw1B···O81 ^{#2}	0.78(4)	2.11(4)	2.887(3)	177(3)
Ow2 –Hw2A···O71 ^{#3}	0.77(4)	2.04(4)	2.808(3)	176(3)
Ow2 –Hw2B···Ow1	0.86(3)	1.94(3)	2.790(3)	176(3)

O91 –H91A ...O81 ^{#2}	0.79(3)	1.94(3)	2.733(3)	174(3)
O91 –H91B ...O21	0.76(3)	1.98(3)	2.682(3)	155(3)
O92 –H92A ...O61 ^{#3}	0.79(4)	1.93(4)	2.712(3)	177(3)
O92 –H92B ...O12 ^{#4}	0.79(4)	2.18(4)	2.948(3)	163(3)
O93 –H93A ...Ow2	0.81(3)	1.95(3)	2.751(3)	171(3)
O93 –H93B ...O53	0.80(3)	1.96(3)	2.710(3)	157(3)
O94 –H94A ...O11 ^{#4}	0.77(3)	1.91(3)	2.675(3)	174(4)
O94 –H94B ...O53	0.78(3)	1.95(3)	2.706(3)	161(3)
O95 –H95A ...O31 ^{#5}	0.78(3)	2.03(3)	2.808(3)	171(3)
O95 –H95B ...O82 ^{#2}	0.74(3)	2.04(3)	2.773(3)	169(4)
N101 –H101 ...O61	0.79(3)	2.16(3)	2.882(3)	153(3)
N101 –H101 ...O62	0.79(3)	2.43(3)	3.133(3)	149(3)'
N111 –H111 ...O31 ^{#6}	0.82(3)	2.07(3)	2.866(3)	164(3)
N111 –H111 ...O32 ^{#6}	0.82(3)	2.55(3)	3.201(3)	138(3)'
C102 –H10A ...O3 ^{#7}	0.99	2.48	3.358(4)	147
C103 –H10C ...O91 ^{#3}	0.98	2.60	3.314(4)	130
C104 –H10G ...O3 ^{#7}	0.99	2.56	3.403(3)	143
C105 –H10J ...O61	0.98	2.53	3.260(4)	131
C107 –H10N ...O3 ^{#2}	0.98	2.41	3.285(4)	148
C112 –H11A ...O94 ^{#2}	0.99	2.59	3.338(4)	132
C115 –H11J ...O32 ^{#6}	0.98	2.42	3.205(3)	136
C116 –H11L ...Ow2	0.99	2.49	3.424(4)	157
C26 –H26 ...O1 ^{#5}	0.95	2.38	3.071(3)	129

Codes de symétrie : #1 : x,-1+y,z; #2 : 1-x,1-y,1-z; #3 : 2-x,1-y,1-z; #4: 2-x,1-y,-z;
#5: 1-x,1-y,-z; #6: x,y,1+z ; #7: x,1+y,1+z .

En plus de la liaison hydrogène, d'autres interactions non-covalentes entre les molécules adjacentes (Cg(N29–C24–C25–C26–C27–C28)....Cg(N29–C24–C25–

C26–C27–C28) = 3.5309(15)Å, Cg(N79–C74–C75–C76–C77–C78)...Cg(N79–C74–C75–C76–C77–C78)= 3.7979(15) Å, C30–O31....Cg(N59–C54–C55–C56–C57–C58)= 3.366(2) Å, C60–O61....Cg(N29–C24–C25–C26–C27–C28) =3.289(2) Å et C72–O73....Cg(N79–C74–C75–C76–C77–C78) = 3.869(2) Å) collaborent à la stabilisation de la structure supramoléculaire 3D.

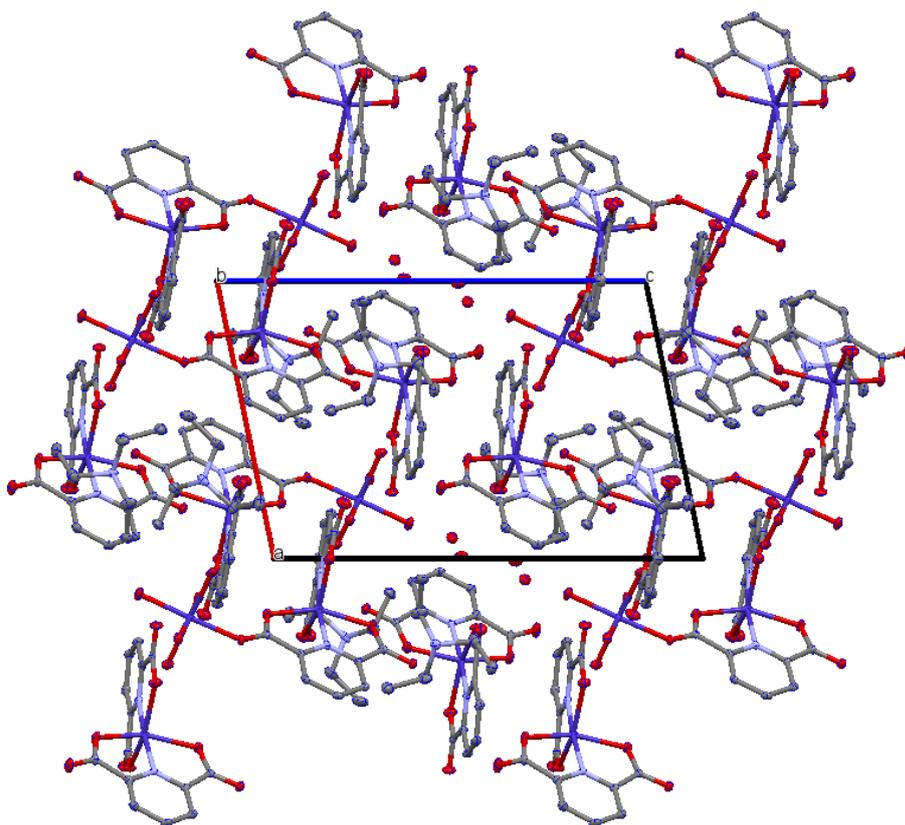


Figure II-8. Disposition du complexe de cobalt (II) dans la maille

II.4.Complexe de dysprosium (III)

➤ Synthèse

Une solution aqueuse de l'acide dipicolinique (0.22 mmol) avec la triéthylamine (0.64 mmol) est maintenue en agitation pendant une heure. Une solution aqueuse de nitrate de dysprosium (III) (0.11 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel en continuant l'agitation pendant 30 min à 60 °C. Ce mélange est laissé s'évaporer

lentement à température ambiante. Après sept mois, des cristaux incolores sont formés (image 3). Ce composé est caractérisé par diffraction des RX monocristal.

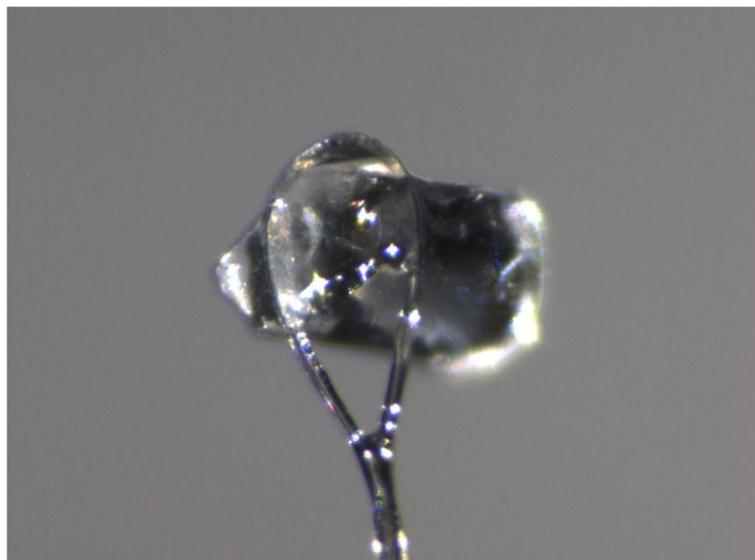


Image 3. Cristal de $[(2\text{NH}_4)_3][\text{Dy}(\text{dpa})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

➤ *Cristallographie RX*

La diffraction des RX mono-cristal de ce complexe a été effectuée à 150 K sur un diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS. Les données RX sont rassemblées en utilisant la radiation Mo-K α d'un monochromateur graphite de longueur d'onde $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue par un algorithme double-espace en utilisant le programme *SHELXT* [4], puis affinée avec la méthode de moindres carrés de la matrice complète basée sur $F^2(\text{SHELXL})$ [5]. Tous les atomes non hydrogène sont affinés avec les paramètres de déplacement atomique anisotropique. Tous les atomes d'hydrogène sont inclus dans leurs positions calculées, à l'exception des atomes d'hydrogène des molécules d'eau qui sont introduites dans le modèle structural par l'analyse de carte de la différence de Fourier. Les données cristallographiques et l'affinement de la structure sont résumés dans le tableau II-10.

Tableau II.10. Données cristallographiques, collection de données basiques RX et affinement de la structure de complexe de dysprosium (III).

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₂₆ H ₄₄ Dy N ₅ O ₁₄
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	813.16
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	10.6101(18)
b (Å)	10.6103(16)
c (Å)	16.147(3)
α (°)	104.020(6)
β (°)	94.631(6)
γ (°)	109.531(5)
V (Å ³)	1635.9(5)
Z	2
Densité calculé (g.cm ⁻³)	1.651
Dimensions du cristal (mm)	0.500 x 0.350 x 0.260
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2.357
Collection des données	
θ max (°)	27.482
h min/h max	-13/13
k min/ k max	-13/13
l min/l max	-20/20
Nombre de réflexions mesurés	37754
Nombre de réflexions indépendants	7464
Nombre de réflexions observés [I>2σ(I)]	7120
Affinement	
Rint	0.0479
R[F ₂ >2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.0467, 0.1215, 1.185
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	4.850, -2.695

D'après les paramètres calculés par le diffractomètre nous pouvons affirmer que la maille est triclinique. Les résultats des tests statistiques effectués ont proposé le groupe spatial P-1.

➤ *Description de la structure cristalline*

Le schéma numéroté le long des atomes non hydrogène avec les ellipsoïdes vibrationnels thermiques de ce complexe est représenté sur la figure II-9. Les valeurs des principales distances et des principaux angles sont résumés dans le tableau II-11.

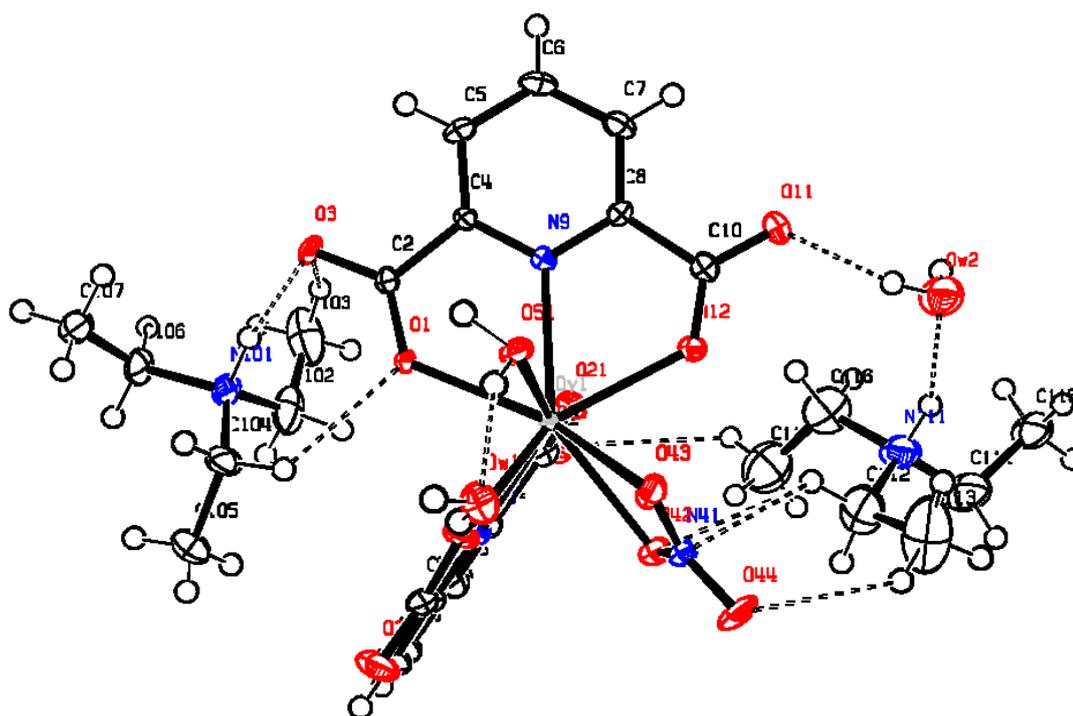


Figure II-9. Ortep de l'unité cristalline de complexe de dysprosium (III).

L'unité asymétrique comprend un complexe anionique $[\text{Dy}(\text{dpa})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, deux contre-ion triéthylamine protoné et deux molécule d'eau. Le dysprosium présente dans son état d'oxydation +3 et coordonné avec deux ligands tridentés dans leurs forme anioniques (dpa^{2-}), un anion NO_3^- et une molécule H_2O pour former un complexe anionique mononucléaire $[\text{Dy}(\text{dpa})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Les deux ligands dipicolinates sont transméridionaux l'un par rapport à l'autre présentant un angle dièdre de $85.49(12)^\circ$. L'angle dièdre entre le ligand comprenant N9 et le groupement nitrate est de $80.1(3)^\circ$, L'angle dièdre entre le ligand comprenant N29 et le groupement nitrate est de $72.5(3)^\circ$. La molécule d'eau se trouve presque dans le même plan que le groupement

nitrate avec une légère déviation de l'oxygène O43 du nitrate (0.111(4) Å) par rapport au plan.

Les ligands sont pratiquement plans, les déviations indiquent une légère rotation de chaque groupement carboxylate de son ligands respectif, avec des angles de torsion de 2.2(7) ° pour le groupement C30, 0.5(8)° pour le groupement C22, 1.1(8)° pour le groupement C10 et 6.6(6)° pour le groupement C2.

Les distances Dy–O et Dy–N sont comparables à celles des composés similaires [15]. Les distances Dy–O sont de 2.357(4) Å à 2.410(4) Å, et les distances Dy–N sont 2.478(4) Å et 2.485(4) Å.

Tableau II-11. Distances (Å), angles (°) de la structure de complexe de dysprosium(III).

Distance	Valeur (Å)
Dy1–O1	2.382(4)
Dy1–O12	2.358(4)
Dy1–O21	2.357(4)
Dy1–O32	2.410(4)
Dy1–N9	2.478(4)
Dy1–N29	2.485(4)
O1–C2	1.263(6)
O12–C10	1.260(7)
N9–C4	1.335(6)
N9–C8	1.338(7)
C2–C4	1.504(7)
C8–C10	1.520(7)
C2–O3	1.255(6)

C10–O11	1.235(7)
---------	----------

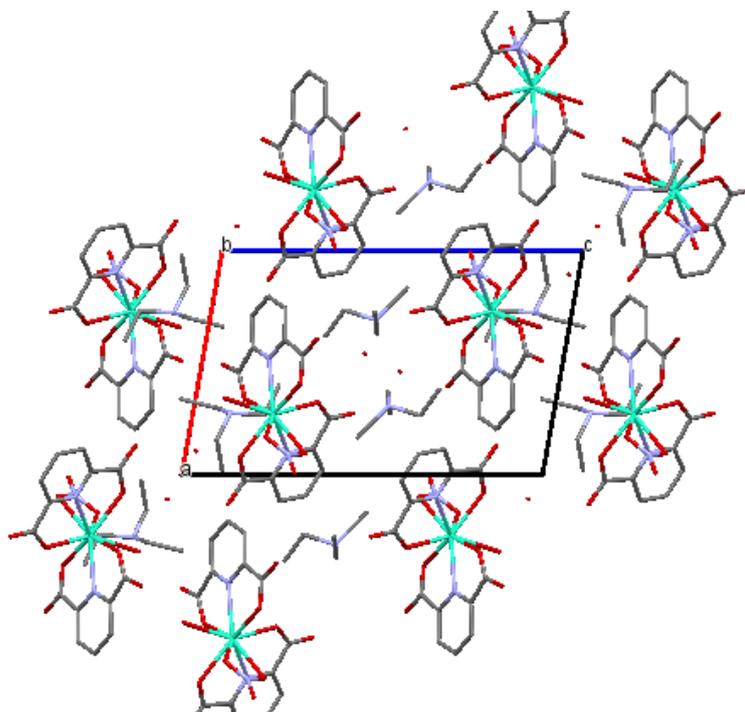
Angle	Valeur (°)
O1–Dy1–O32	81.11(13)
O12– Dy1–O21	79.15(15)
O1– Dy1–N9	64.08(13)
O12– Dy1–N9	65.26(14)
O32– Dy1–N29	63.69(14)
O21– Dy1–N29	64.99(14)
O1– Dy1–N29	77.14(13)
C4–N9– Dy1	121.10(3)
C8–N9– Dy1	119.10(3)
C2–O1– Dy1	125.70(3)
O1–C2–O3	124.90(5)
O1–C2–C4	116.00(4)
N9–C4–C2	112.90(4)
C10–O12– Dy1	126.00(3)
O12–C10–O11	127.80(5)
O12–C10–C8	115.30(5)
N9–C8–C10	114.20(4)

La présence de l'ion triéthylammonium conduit à la formation d'un ion apparié, complexe de dysprosium (III) dans lequel le cation et l'anion sont impliqués dans un réseau tridimensionnel extensif de liaisons hydrogène (Tableau II-12).

Tableau II-12. Valeurs des liaisons hydrogène de complexe de dysprosium (III).

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	∠(DHA) (°)
Ow1 -Hw1A ...O32	0.84(9)	1.95(8)	2.738(7)	156(9)
Ow1 -Hw1B ...O31 ^{#1}	0.75(9)	1.97(9)	2.710(7)	168(11)
Ow2 -Hw2A ...O23 ^{#2}	0.85(11)	1.99(11)	2.797(8)	158(9)
Ow2 -Hw2B ...O11	0.81(11)	1.94(11)	2.739(8)	167(11)
O51 -H51A ...Ow1	0.90(8)	1.90(8)	2.729(6)	152(7)
O51 -H51B ...O3 ^{#3}	0.92(8)	1.84(8)	2.730(6)	163(7)
N101 -H101 ...O3	0.98	1.81	2.781(7)	170
N111 -H111 ...Ow2	0.98	1.82	2.747(9)	156
C104 -H10G ...O1	0.97	2.45	3.163(9)	130
C106 -H10K ...Ow1 ^{#4}	0.97	2.46	3.281(8)	142
C117 -H11M ...O44 ^{#5}	0.96	2.49	3.339(13)	147

Codes de symétrie : #1 : 2-x,1-y,-z ; #2 : 1-x,1-y,1-z ; #3 : 1-x,1-y,-z ; #4 : x,1+y,z ; #5 : 2-x,1-y,1-z.

**Figure II-10.** Disposition du complexe de dysprosium (III) dans la maille

II.5. Complexe de terbium (III)

➤ Synthèse

Une solution aqueuse de l'acide dipicolinique (0.22 mmol) avec la triéthylamine (0.64mmol) est maintenue en agitation pendant une heure. Une solution aqueuse de nitrate de Terbium (III) (0.11 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel en continuant l'agitation de 30 min à 60 °C. Ce mélange est laissée s'évaporer lentement à température ambiante. Après une semaine, des cristaux incolores sont formés (image 4). Ce complexe est caractérisé par diffraction des RX monocristal.

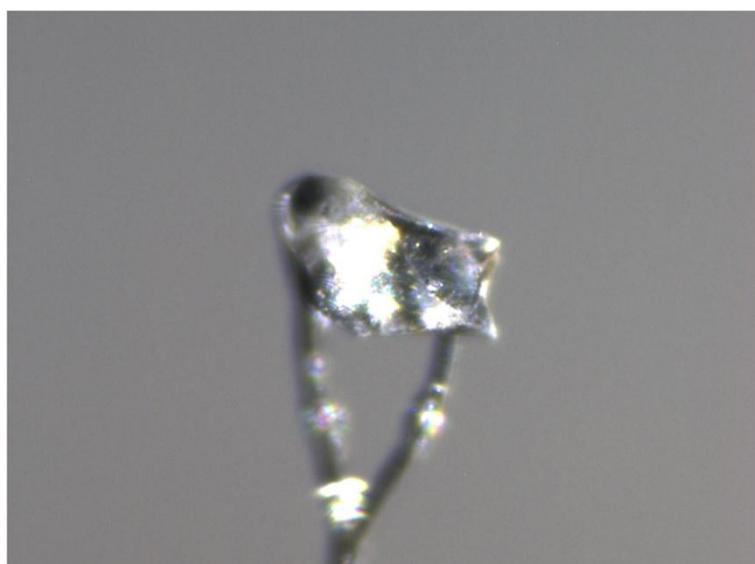


Image 4. Cristal de $[(2\text{NHEt}_3)[\text{Tb}(\text{dpa})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

➤ Cristallographie RX

La diffraction des RX mono-cristal de ce complexe a été effectuée à 150 K sur un diffractomètre D8 VENTURE Bruker AXS. Les données RX sont rassemblées en utilisant la radiation Mo-K α d'un monochromateur graphite de longueur d'onde $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue par un algorithme double-espace en utilisant le programme *SHELXT* [4], puis affinée avec la méthode de moindres carrés de la matrice totale basée sur $F^2(\text{SHELXL})$ [5]. Tous les atomes non hydrogène sont affinés

avec les paramètres de déplacement atomique anisotropique. Tous les atomes d'hydrogène sont inclus dans leurs positions calculées, à l'exception des atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'hydrogène liés à l'azote qui sont introduit dans le modèle structural par l'analyse de carte de la différence de Fourier. Les données cristallographiques et l'affinement de la structure sont résumés dans le tableau II-13.

Tableau II-13. Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de structure de complexe de terbium (III).

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₂₆ H ₄₄ N ₅ O ₁₄ Tb
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	809.58
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	10.4425(12)
b (Å)	10.5486(12)
c (Å)	16.5994(19)
α (°)	94.833(4)
β (°)	105.116(4)
γ (°)	108.482(4)
V (Å ³)	1646.1(3)
Z	2
Densité calculé (g.cm ⁻³)	1.633
Dimensions du cristal (mm)	0.390 x 0.220 x 0.200
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2.221
Collection des données	
θ max (°)	27.482
h min/h max	-13/13
k min/ k max	-13/13
l min/l max	-21/21
Nombre de réflexions mesurés	37583
Nombre de réflexions indépendants	7538
Nombre de réflexions observés [I>2σ(I)]	7159

Affinement

Rint	0.0219
R[F ² >2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.0189, 0.0417, 1.252
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	1.100, -1.529

D'après les paramètres calculés par le diffractomètre nous pouvons affirmer que la maille est triclinique. Les résultats des tests statistiques effectués ont proposé le groupe spatial P-1.

➤ *Description de structure de la structure cristalline*

La structure du complexe de terbium (III) dérivé de l'acide dipicolinique représentée sur la figure II-11, les principales distances et les principaux angles sont résumés dans le tableau II-14.

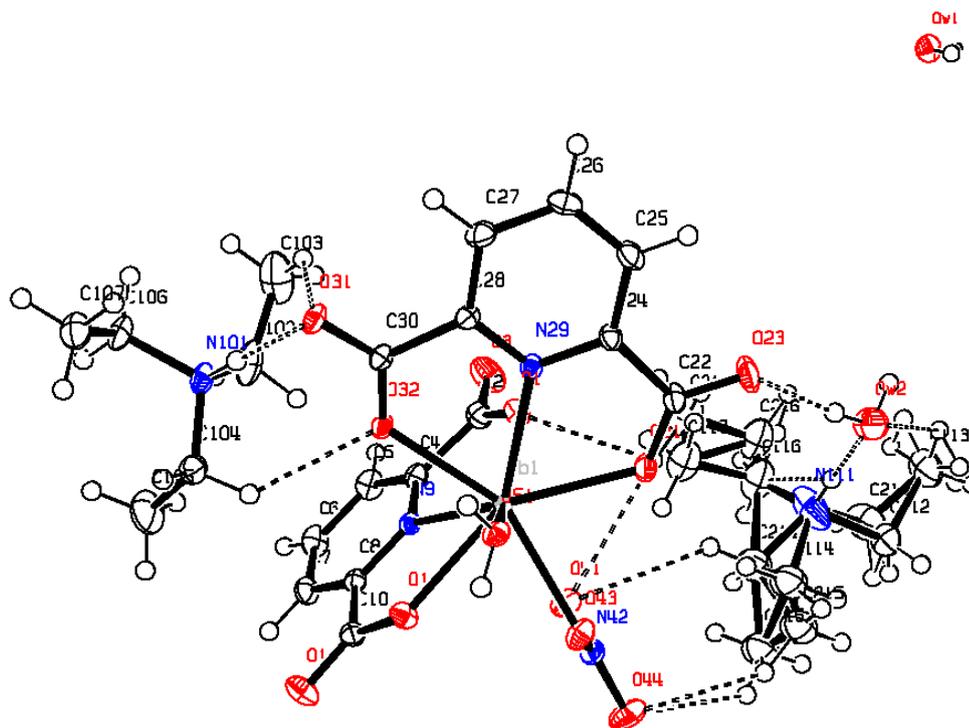


Figure II-11. Ortep de l'unité cristalline du complexe de terbium (III)

L'unité asymétrique comprend un anion $[\text{Tb}(\text{dpa})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, deux contre-ion triéthylamine protoné et deux molécules d'eau. Le terbium est présenté dans son état d'oxydation +3 et coordonné avec deux ligands tridentés dans leurs forme anioniques (dpa^{2-}), un anion NO_3^- et une molécule H_2O pour former un complexe anionique nanocoordiné $[\text{Tb}(\text{dpa})_2\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Les deux ligands dipicolinates sont transméridionaux l'un par rapport à l'autre présentant un angle dièdre de $87.00(4)^\circ$. L'angle dièdre entre le ligand comprenant N9 et le groupement nitrate est de $75.12(9)^\circ$, L'angle dièdre entre le ligand comprenant N29 et le groupement nitrate est de $83.64(9)^\circ$. La molécule d'eau se trouve presque dans le même plan que le groupement nitrate avec un maximum de déviation de l'oxygène O43 du nitrate ($0.0931(15) \text{ \AA}$) par rapport au plan.

Les ligands sont pratiquement plans, les déviations indiquent une légère rotation de chaque groupement carboxylate de son ligands respectif, avec des angles de torsion de $1.2(3)^\circ$ pour le groupement C22, $8.7(2)^\circ$ pour le groupement C30, $2.8(3)^\circ$ pour le groupement C2 et $1.1(3)^\circ$ pour le groupement C10.

Les distances Tb–O sont de $2.3741(14) \text{ \AA}$ à $2.4372(14) \text{ \AA}$, et les distances Tb–N sont $2.4893(16) \text{ \AA}$ et $2.5078(16) \text{ \AA}$.

Tableau II-14. Distances(\AA) et angles ($^\circ$) de la structure de complexe de terbium (III).

Distance	Valeur (\AA)
Tb1–O1	2.3741(14)
Tb1–O12	2.4372(14)
Tb1–O21	2.3786(14)
Tb1–O32	2.3970(13)
Tb1–N9	2.5078(16)
Tb1–N29	2.4893(16)
Tb1–O41	2.5139(15)

Tb1–O43	2.5136(14)
Tb1–O51	2.4314(15)
O1–C2	1.271(3)
O12–C10	1.273(2)
N9–C4	1.339(2)
N9–C8	1.340(2)
C2–C4	1.521(3)
C8–C10	1.512(3)
C2–O3	1.239(3)
C10–O11	1.239(2)

Angle	Valeur (°)
O1–Tb1–O32	87.83(5)
O12–Tb1–O21	144.27(5)
O1–Tb1–N9	64.56(5)
O12–Tb1–N9	63.36(5)
O32–Tb1–N29	64.01(5)
O21–Tb1–N29	64.95(5)
O1–Tb1–N29	75.92(5)
C4–N9–Tb1	119.51(13)
C8–N9–Tb1	121.36(12)
C2–O1–Tb1	126.57(13)
O51–Tb1–O41	119.41(5)
O43–Tb1–O41	50.88(5)
O43–Tb1–O51	68.85(5)

O1–C2–O3	127.8(2)
O1–C2–C4	115.13(17)
N9–C4–C2	114.12(17)
C10–O12–Tb1	126.20(12)
O12–C10–O11	126.60(19)
O12–C10–C8	114.95(16)
N9–C8–C10	114.13(16)
N9–Tb1–N29	125.26(5)

La présence de l'ion triéthylammonium conduit à la formation d'un ion apparié, complexe de Tb(III) dans lequel le cation et l'anion sont impliqués dans un réseau tridimensionnel extensif de liaisons hydrogène (Tableau II-15).

Tableau II-15 : Les valeurs des liaisons hydrogène de complexe de terbium (III).

D–H···A	d(D–H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D···A) (Å)	∠(DHA) (°)
Ow1 – Hw1A ··· O12 ^{#1}	0.78(3)	2.01(3)	2.747(2)	158(3)
Ow1 – Hw1B ··· O11 ^{#2}	0.86(3)	1.85(3)	2.706(2)	171(3)
Ow2 – Hw2A ··· O23	0.83(3)	1.90(3)	2.725(3)	173(3)
Ow2 – Hw2B ··· O3 ^{#1}	0.82(3)	1.92(3)	2.735(3)	172(3)
O51 – H51A ··· O31 ^{#3}	0.78(3)	1.98(3)	2.749(2)	171(3)
O51 – H51B ··· Ow1 ^{#1}	0.87(3)	1.87(3)	2.726(2)	169(3)
N101– H101··· O31	0.94(3)	1.85(3)	2.783(2)	174(2)
N101– H101··· O32	0.94(3)	2.56(3)	3.128(3)	120(2)
N111–H111···Ow2	0.86(4)	1.83(4)	2.674(3)	172(3)
C102– H10A···O43 ^{#4}	0.99	2.56	3.334(3)	135

C104–H10G \cdots O32	0.99	2.48	3.184(3)	128
C106–H10K \cdots Ow1 ^{#5}	0.99	2.45	3.294(3)	142
C115–H11H \cdots O44	0.98	2.57	3.281(7)	130
C116–H11K \cdots O44 ^{#6}	0.99	2.46	3.398(7)	157

Codes de symétrie : #1 : 1-x,1-y,1-z; #2 : x,1+y,-1+z ; #3 : 1-x,1-y,2-z; #4 : -1+x,y,z.
#5:-x,1-y,1-z; #6:1-x,-y,1-z

En plus de la liaison hydrogène, d'autres interactions non-covalentes entre les molécules adjacentes, C102–H10B \cdots Cg(N9–C4–C5–C6–C7–C8)= 2.93 Å et C113–H11D \cdots Cg2 (N29–C24–C25–C26–C27–C28) =2.87 Å) collaborent à la stabilisation de la structure supramoléculaire 3D.

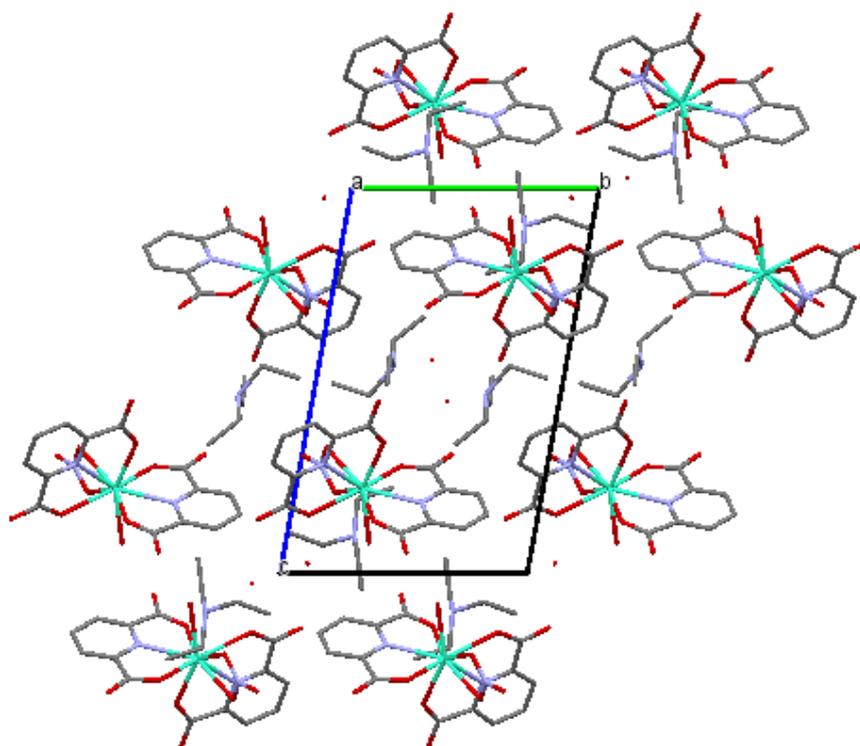


Figure II-12. Disposition du complexe de terbium (III) dans la maille

II.6. Complexe de thorium (IV)

➤ Synthèse

Une solution aqueuse d'acide dipicolinique (0.22 mmol) avec la triéthylamine est maintenue en agitation pendant une heure. Une solution aqueuse de nitrate de thorium (IV) (0.11 mmol) est ajoutée au mélange réactionnel en continuant l'agitation pendant 30 min à 60 °C. Ce mélange est laissé s'évaporer lentement à température ambiante. Après deux mois, des cristaux incolores sont formés. Ce composé est caractérisé par diffraction des RX monocristal.

➤ Cristallographie RX

La diffraction des RX monocristal de ce complexe a été effectuée à 298 K sur un diffractomètre Xcalibur Eos. Les données RX sont rassemblées en utilisant la radiation Mo-K α d'un monochromateur graphite de longueur d'onde $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue par un algorithme double-espace en utilisant le programme *SHELXT* [5], puis affinée avec la méthode de moindres carrés de la matrice totale basée sur $F^2(\text{SHELXL})$ [6]. Tous les atomes non hydrogène sont affinés avec les paramètres de déplacement atomique anisotropique. Tous les atomes d'hydrogène sont inclus dans leurs positions calculées, à l'exception des atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'hydrogène liés à l'azote qui sont introduits dans le modèle structural par l'analyse de carte de la différence de Fourier. Les données cristallographiques et l'affinement de la structure sont résumés dans le tableau II-16.

Tableau II-16. Données cristallographiques, collection des données basiques RX et affinement de structure de complexe de thorium (IV).

Paramètres	Valeur
Formule chimique	C ₃₃ H ₄₇ N ₅ O ₁₅ Th
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	985.79
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	11.7758(6)
b (Å)	12.1559(5)
c (Å)	14.8705(8)
α (°)	89.643(4)
β (°)	80.639(4)
γ (°)	66.987(4)
V (Å ³)	1929.29(17)
Z	2
Densité calculé (g.cm ⁻³)	1.697
Dimensions du cristal (mm)	0.4 × 0.3 × 0.3
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	3.939
Collection des données	
θ max (°)	64.608
h min/h max	-15/17
k min/ k max	-17/18
l min/l max	-22/18
Nombre de réflexions mesurés	23972
Nombre de réflexions indépendants	12198
Nombre de réflexions observés [I>2σ(I)]	12198
Affinement	
Rint	0.0490
R[F ₂ >2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.0531, 0.1046, 1.082
Δρmax, Δρmin (eÅ ⁻³)	2.12, -2.66

➤ *Description de la structure cristalline*

Le schéma numéroté le long des atomes non hydrogène avec les ellipsoïdes vibrationnels thermiques de ce complexe est donné dans la figure II-13. Les valeurs des principales distances et des principaux angles sont résumés dans le tableau II-17. Les liaisons hydrogène sont rapportés dans le tableau II-18.

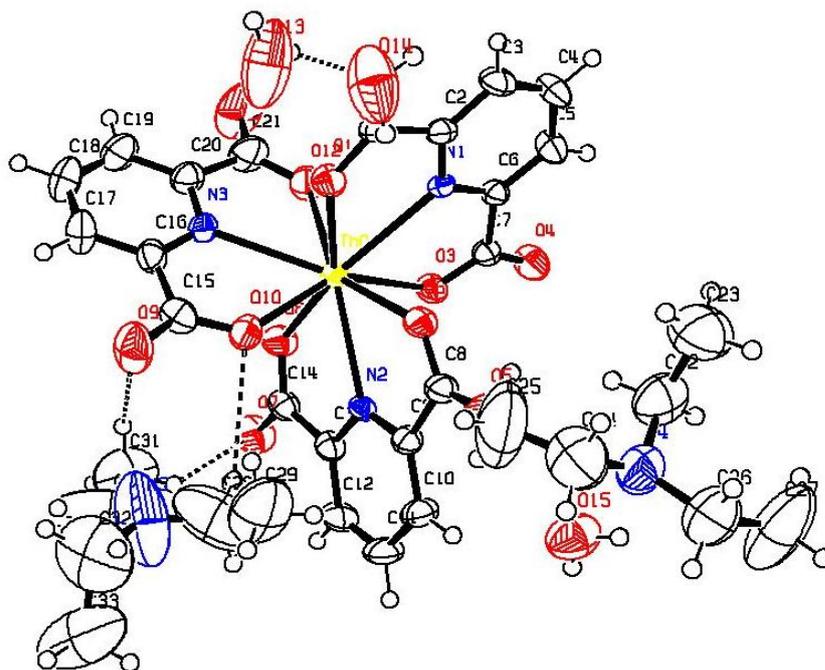


Figure II-13. Ortep de l'unité cristalline du complexe de thorium (IV).

L'unité asymétrique comprend un anion $[\text{Th}(\text{dpa})_3]^{2-}$, deux contre-ion triéthylamine protoné et trois molécules d'eau. Le thorium est présenté dans son état d'oxydation +4 et coordonné avec trois ligands tridentés dans leurs forme anioniques (dpa^{2-}), pour former un complexe anionique nanocoordiné $[\text{Th}(\text{dpa})_3]^{2-}$. L'angle dièdre entre le ligand comprenant N2 et le ligand comprenant N3 de $80.38(14)^\circ$, L'angle dièdre entre le ligand comprenant N3 et le ligand comprenant N1 de $79.73(13)^\circ$. L'angle dièdre entre le ligand comprenant N2 et le ligand comprenant N2 de $83.07(13)^\circ$.

Les ligands sont pratiquement plans, les déviations indiquent une légère rotation de chaque groupement carboxylate de son ligands respectif, avec des angles de torsion

de 0.9(10) ° pour le groupement C21, 2.8(7)° pour le groupement C15, 1.6(9)° pour le groupement C8 et 3.2(9)° pour le groupement C14, 2.3(7)° pour le groupement C1, 0.6(7)° pour le groupement C7.

Tableau II-17. Distances(Å) et angle (°) de la structure de complexe de thorium (IV).

Distance	Valeur (Å)
Th01–O8	2.387(4)
Th01–O12	2.387(4)
Th01–O6	2.405(4)
Th01–O1	2.436(3)
Th01–O10	2.441(4)
Th01–O3	2.462(4)
Th01–N2	2.595(4)
Th01–N3	2.602(4)
Th01–N1	2.614(4)
Angle	Valeur (°)
O8–Th01–O6	124.53(13)
O12–Th01–O10	124.27(14)
O1–Th01–O3	124.20(13)
N2–Th01–N3	121.70(13)
N2–Th01–N1	118.75(12)
N3–Th01–N1	119.51(13)
O8–Th01–N2	62.50(13)
O8–Th01–N3	77.31(14)
O8–Th01–N1	136.19(15)

La présence de l'ion triéthylammonium conduit à la formation d'un ion apparié, complexe thorium (IV) dans lequel le cation et l'anion sont impliqués dans un réseau tridimensionnel extensif de liaison hydrogène (Tableau II-18).

Tableau II-18. Les valeurs des liaisons hydrogène de complexe de thorium (IV).

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	∠(DHA) (°)
O15-H15A...N4	0.85	2.39	2.871(10)	116
O15-H15B...O3 ^{#1}	0.85	2.11	2.962(7)	178
O14-H14B...O4 ^{#2}	0.87	2.06	2.843(10)	151
O13-H13A...O12	0.87	2.00	2.790(12)	149
C4-H4...O6 ^{#2}	0.93	2.58	3.203(7)	125
C5-H5...O14 ^{#2}	0.93	2.60	3.482(10)	159
C11-H11...O2 ^{#3}	0.93	2.59	3.196(7)	123
C27-H27A...O11 ^{#4}	0.96	2.38	3.135(18)	136

Codes de symétrie : #1 : 1-x, -y, 1-z ; #2 : 1-x, 1-y, 1-z ; #3 : x, -1+y, z ; #4 : -1+x, y, 1+z.

En plus de la liaison hydrogène, d'autres interactions non-covalentes entre les molécules adjacentes (Cg(N1-C2-C3-C4-C5-C6)...Cg(N1-C2-C3-C4-C5-C6) = 3.963(3) Å, Cg(N2-C9-C10-C11-C12-C13)...Cg(N2-C9-C10-C11-C12-C13) = 4.686(4) Å, Cg(N3-C16-C17-C18-C19-C20)...Cg(N3-C16-C17-C18-C19-C20) = 4.100(4) Å), C31-H31A...Cg(N3-C16-C17-C18-C19-C20) = 2.98 Å et C8-O5)...Cg(N2-C9-C10-C11-C12-C13) = 3.793(6) Å) collaborent à la stabilisation de la structure supramoléculaire 3D.

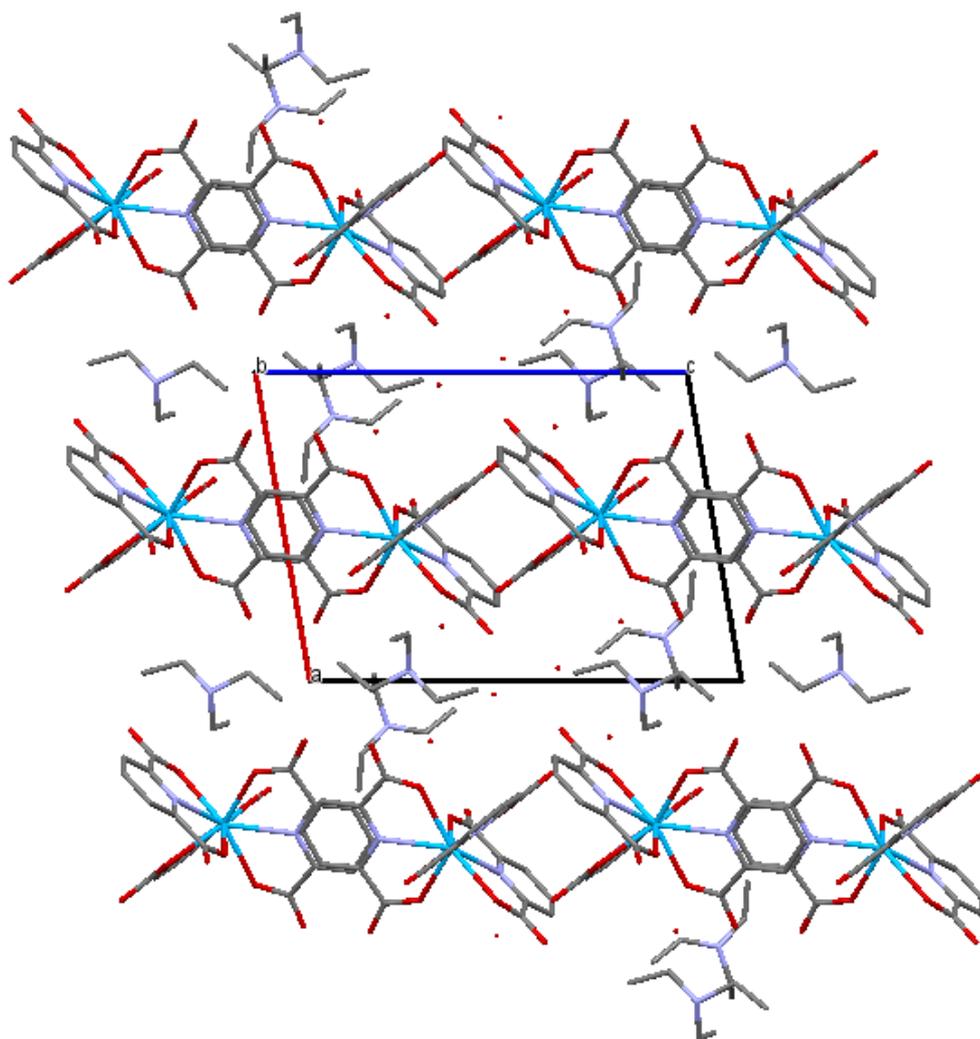


Figure II-13. Disposition du complexe $[\text{Th}(\text{dpa})_3 \cdot 2\text{NHEt}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ dans la maille.

Références :

- [1] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, 5^{ème} édition, Kluwer Academic Pub, Dordrecht, (2005) 912.
- [2] A. D. Mighell, V. L. Himes et J.R. Rodgers, *Acta Cryst. A*, 39 (1983) 737.
- [3] R. Ouahes, « *Eléments de radiocristallographie* », Office des publications universitaire, 1995.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 71 (2015) 3-8.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, 71 (2015) 3-8.
- [6] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Shamsipur, M. Saeedi, , M. Ardalani, A. Bauza, J. T. Mague, A. Frontera, M. Habibi, *RSC Adv.*, 5 (2015) 72923.
- [7] M. Tabatabaee, M. Dadkhodae, B. M. Kukovec, *Polyhedron*, 51 (2013) 316.
- [8] I. A. Ansari, F. Sama, M. Shahid, R. Uddin, R. Arif, M. Khalid, Z. A. Siddiqi, *RSC Adv.*, 6 (2016) 11088.
- [9] J. Soleimannejad, H. Aghabozorg, Y. Mohammadzadeh, M. Nasibipour, S. Sheshmani, A. Shokrollahi, E. Karami, M. Shamsipur, *J. Iran. Chem. Soc*, 8(1) (2011) 247.
- [10] H. Eshtiagh-Hosseiniy, M. Mirzaei, Z. Yousefiy, H. Puschmannz, A. Shokrollahix, R.Aghaei, *J. Coord. Chem.*, 64(22) (2011) 3969.
- [11] J. Soleimannejad, M. Solimannejad, Z. Derikvand, E. Nazarnia, F. Hosseinabadi, *J. Chem. Crystallogr.*, 42 (2012) 1152-1161.
- [12] L. Yang, D. C. Crans, S. M. Miller, A. la Cour, O. P. Anderson, P. M. Kaszynski, M. E. Godzala, L. T. D. Austin, G. R. Willsky, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4859-4871.
- [13] H. X. Liu, J. Z. Xiao, H. M. Guo, Q. H. Zhang, Z. X. Yu, G. Zeng, K. Q. Ye, *Adv. Mat. Res.* 739 (2013) 30-33.
- [14] T. W. Murinzi, E. Hosten, G. M. Watkins, *Polyhedron* 137 (2017) 188-196.
- [15] R. Q. Fan, P. Wang, J. Y. Ren, G. P. Zhou, Y. L. Yang, *Spectrosc and Spect Anal*, 31(7) (2011)1734-1738.

Chapitre III

Calculs, Résultats et Discussions

I. Introduction

Afin de compléter l'étude expérimentale, nous avons effectuée dans ce chapitre une étude structurale par modélisation moléculaire des complexes dérivés de l'acide dipicolinique. Pour réaliser cette étude on propose une méthode de calcul rigoureuse, la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) se distingue des méthodes *ab-initio* basées sur les équations Hartree-Fock car elle s'appuie sur la notion de densité électronique $\rho(r)$ et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique, elle apparait comme étant la plus fiable du moment.

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnent de bons résultats sur des complexes métalliques tels que M. Bazargan et al. [1] qui ont réussi de modéliser le complexe [(H9a-acr)₃[Fe(pydc)₃].6H₂O] et J. Soleimannejad et al. [2] qui ont utilisés la méthode (NBO) pour analyser les interactions des orbitales occupées et inoccupés de complexe [dmpH [Al(pydc)₂].3H₂O.]. Ces interactions sont très importantes pour le transfert des charges et la formation des complexes.

II. Méthodologie des calculs

Dans notre travail, tous les calculs ont été effectués en utilisant le programme GAUSSIAN09 [3]. Les géométries ont été visualisées avec l'interface graphique du programme de visualisation moléculaire GaussView [4].

Nous avons utilisé la fonctionnelle hybride B3LYP [5] qui est une variante des méthodes DFT. L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes HF (Hartree-Fock) réside dans le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique. D'autre part, cette méthode est moins couteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes tenant compte de la corrélation électronique.

En pratique, plusieurs bases d'orbitales atomiques gaussiennes sont implémentées dans le logiciel de calcul et il appartient à l'utilisateur de sélectionner l'une d'elle lorsqu'il lance un calcul.

Après avoir entré la molécule, à partir des données cristallographiques, nous nous trouvons confrontés à un problème : le choix de la base convenable. Notons que le choix de la base est une étape clé : il s'agit de trouver un compromis entre le temps de calcul et la qualité des résultats. Plusieurs essais nous ont permis de faire notre choix de la base pour ensuite sélectionner les options de calculs désirés et entamer les calculs.

L'optimisation de la géométrie des complexes étudiés en phase gazeuse a été réalisée en utilisant la fonction de base 6-31G(d,p) pour le complexe $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$ et 6-31G(d) pour les deux complexes $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$.

Les fréquences vibrationnelles harmoniques des trois complexes sont calculées en utilisant les structures optimisées obtenues au même niveau de calcul pour les caractériser au minima. L'absence des fréquences imaginaires indique que les structures optimisées sont stable.

Les propriétés globales telles que le potentiel chimique électronique μ [6], la dureté chimique η [6-8] et la nucléophilie N_u ont été calculées en utilisant les orbitales frontières HOMO et LUMO. D'autre paramètre de réactivité qui peut également être calculé à partir du potentiel chimique électronique et la dureté chimique, est l'électrophilie globale ω .

Les indices de Fukui et les nucléophilies locales ont été calculés en utilisant les populations électroniques calculées avec l'analyse de population de Mulliken (MPA), l'analyse de population qui utilise des charges dérivant du potentiel électrostatique (MK) [9] et l'analyse de population naturelle (NPA) [10].

III. Application aux complexes anioniques $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$

III.1. Description des structures optimisées

Les géométries optimisées des complexes $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$ sont représentées dans les figures III-1, III-2 et III-3 respectivement. La numérotation des atomes est donnée dans la figure III-4.

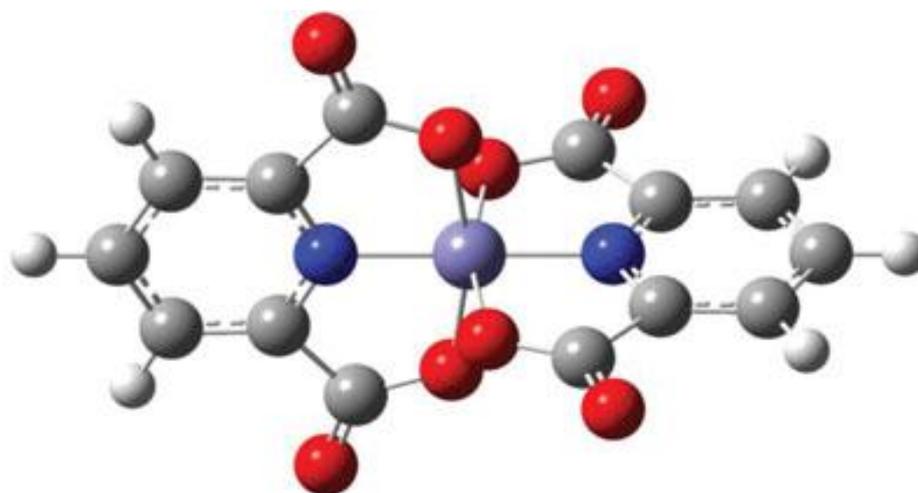


Figure III-1. Géométrie optimisée de complexe $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$ au niveau théorique B3LYP/6-31G(d,p)

Les couleurs assignées à chaque atome : rouge, oxygène ; bleu, azote ; bleu claire, fer ; gris, carbone et blanc, hydrogène.

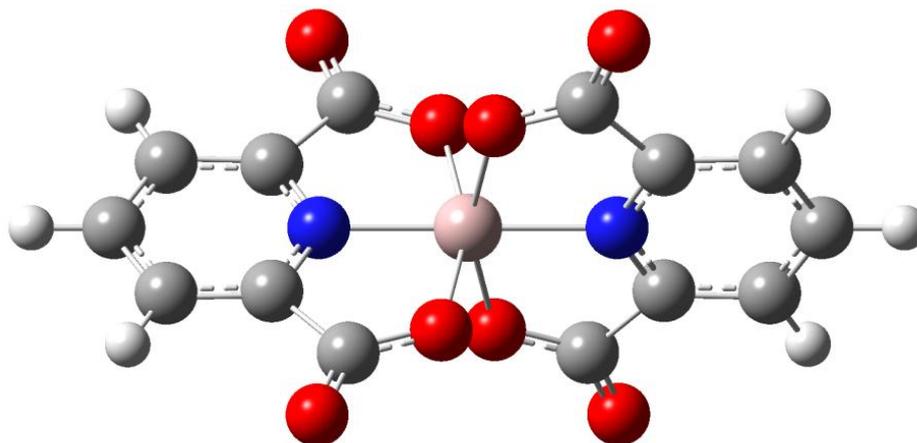


Figure III-2. Géométrie optimisée de complexe $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$ au niveau théorique B3LYP/6-31G(d).

Les couleurs assignées à chaque atome : rouge, oxygène ; bleu azote ; rose, aluminium ; gris, carbone et blanc, hydrogène.

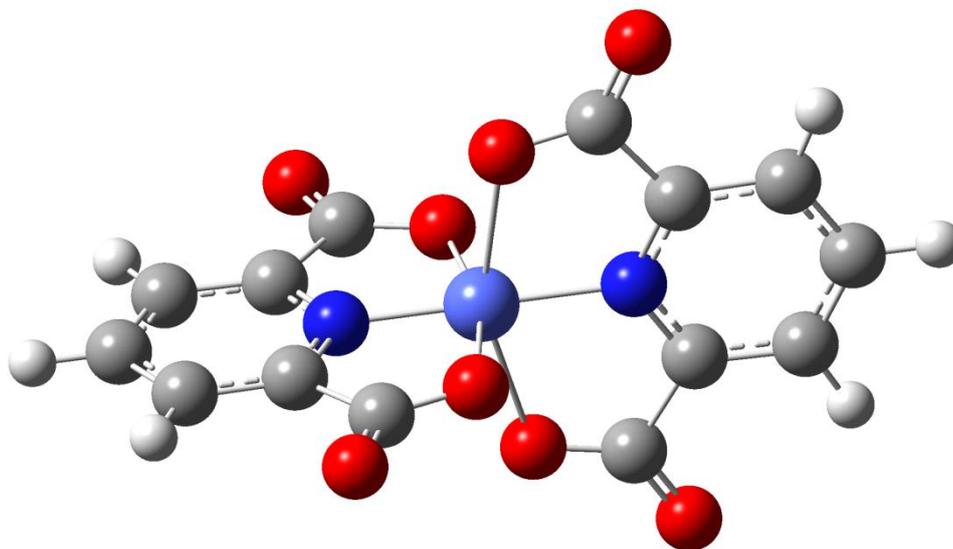


Figure III-3. Géométrie optimisée de complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$ au niveau théorique B3LYP/6-31G(d).

Les couleurs assignées à chaque atome : rouge, oxygène ; bleu azote ; bleu claire, Cobalt; gris, carbone et blanc, hydrogène.

Les paramètres géométriques des complexes étudiés sont regroupés respectivement dans les tableaux III-1, III-2 et III-3. Un bon accord est obtenu en comparant les résultats cristallographiques expérimentaux et les résultats théoriques.

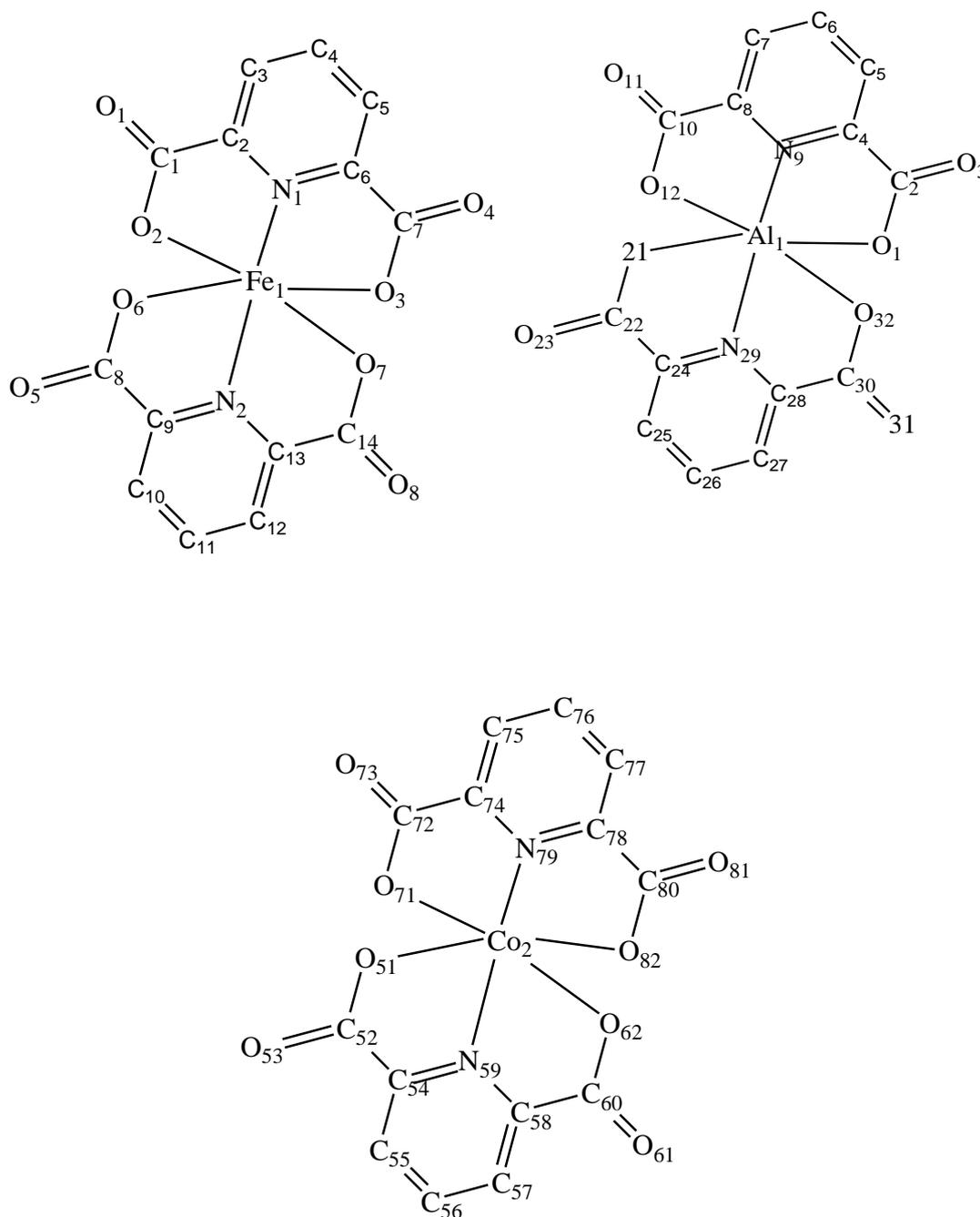


Figure III-4. Schéma des complexes étudiés avec numérotation des atomes

Tableau III-1. Paramètres géométriques expérimentaux (RX) et calculés (B3LYP/6-31G(d,p) de complexe [Fe(pdc)₂]⁻.

Distance (Å)	RX	B3LYP/6-31G(d,p)
Fe1–O3	2.0346(11)	1.93061
Fe1–O2	2.0077(11)	1.93061
Fe1–O7	2.0223(11)	1.93046
Fe1–O6	2.0081(11)	1.93046
Fe1–N1	2.0599(12)	1.86578
Fe1–N2	2.0753(12)	1.86607
O3–C7	1.2907(19)	1.31155
O2–C1	1.2989(18)	1.31155
N1–C6	1.3299(19)	1.33179
N1–C2	1.3282(18)	1.33179
C7–C6	1.510(2)	1.52476
C1–C2	1.514(2)	1.52476
C7–O4	1.2269(19)	1.22367
C1–O1	1.2252(19)	1.22367
Angle (°)	RX	B3LYP/6-31G(d,p)
O2–Fe1–O6	92.99(5)	90.873
O7–Fe1–O3	90.64(5)	90.873
O2–Fe1–N1	76.29(5)	82.918
O6–Fe1–N1	97.59(5)	97.102
O3–Fe1–N1	75.73(5)	82.918
O6–Fe1–N2	75.67(5)	82.898
O7–Fe1–N2	75.30(4)	82.898
C2–N1–Fe1	118.56(10)	117.607
C6–N1–Fe1	119.21(10)	117.607
C7–O3–Fe1	120.00(9)	115.516
O4–C7–O3	124.76(14)	126.984
O3–C7–C6	114.00(13)	112.583

N1–C6–C7	111.05(13)	111.376
C1–O2–Fe1	120.33(10)	115.516
O1–C1–O2	125.40(14)	126.984
O2–C1–C2	113.44(12)	112.583
N1–C2–C1	111.25(12)	111.376
Angle de torsion (°)	RX	B3LYP/6-31G(d,p)
Fe1–O3–C7–O4	176.92(12)	180.00
Fe1–O3–C7–C6	0.53(17)	0.00
C2–N1–C6–C7	178.07(12)	180.00
Fe1–N1–C6–C7	0.23(15)	0.00
O4–C7–C6–N1	177.37(14)	180.00
O3–C7–C6–N1	0.19(18)	0.00
Fe1–O2–C1–O1	177.52(12)	180.00
Fe1–O2–C1–C2	3.32(17)	0.00
C6–N1–C2–C1	176.01(12)	180.00
Fe1–N1–C2–C1	1.85(15)	0.00
O1–C1–C2–N1	179.95(14)	180.00
O2–C1–C2–N1	0.86(18)	0.00
O6–Fe1–N1–C2	88.52(12)	90.00
O6–Fe1–O3–C7	97.10(12)	97.048

Tableau III-2. Paramètres géométriques expérimentaux (RX) et calculés (B3LYP/6-31G(d) de complexe $[Al(pdc)_2]^-$.

Distance (Å)	RX	B3LYP/6-31G(d)
Al1–O1	1.901(4)	1.93782
Al1–O12	1.926(4)	1.93781
Al1–O21	1.920(4)	1.93780
Al1–O32	1.921(4)	1.93783
Al1–N9	1.920(5)	1.96494
Al1–N29	1.913(5)	1.96494

O1–C2	1.303(7)	1.29809
O12–C10	1.301(7)	1.29810
N9–C4	1.316(7)	1.33001
N9–C8	1.353(6)	1.33000
C2–C4	1.528(7)	1.53179
C8–C10	1.506(7)	1.53179
C2–O3	1.212(7)	1.22565
C10–O11	1.223(6)	1.22565
Angle (°)	RX	B3LYP/6-31G(d)
O1–A11–O32	91.14(18)	91.88048
O12–A11–O21	90.08(17)	91.88511
O1–A11–N9	80.95(18)	79.55628
O12–A11–N9	80.38(19)	79.55644
O32–A11–N29	80.92(19)	79.55609
O21–A11–N29	80.31(19)	79.55667
O1–A11–N29	100.32(19)	100.44665
C4–N9–A11	118.20(4)	117.68391
C8–N9–A11	117.90(3)	117.68376
C2–O1–A11	118.20(3)	119.66311
O1–C2–O3	126.90(5)	128.73657
O1–C2–C4	112.30(4)	111.82500
N9–C4–C2	110.40(4)	111.27171
C10–O12–A11	118.10(3)	119.66327
O12–C10–O11	124.90(5)	128.73633
O12–C10–C8	113.00(4)	111.82487
N9–C8–C10	110.20(4)	111.27166
Angle de torsion (°)	RX	B3LYP/6-31G(d)
A11–O1–C2–O3	179.90(5)	179.99912
A11–O1–C2–C4	1.30(6)	0.00458
C4–N9–C8–C10	176.40(5)	179.99954

A11–N9–C4–C2	2.10(6)	0.00000
O3–C2–C4–N9	179.00(5)	179.99787
O1–C2–C4–N9	2.10(6)	0.00276
A11–O12–C10–O11	171.20(4)	179.99834
A11–O12–C10–C8	6.40(6)	0.00210
C8–N9–C4–C2	176.10(4)	180.00000
A11–N9–C8–C10	2.30(5)	0.00074
O11–C10–C8–N9	175.10(5)	179.99957

Tableau III-3. Paramètres géométriques expérimentaux (RX) et calculés (B3LYP/6-31G(d) de complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$.

Distance (Å)	RX	B3LYP/6-31G(d)
Co2–O51	2.1355(18)	1.99644
Co2–O62	2.1324(18)	1.99645
Co2–O71	2.1630(17)	2.23200
Co2–O82	2.2113(18)	2.23201
Co2–N59	2.028(2)	1.83186
Co2–N79	2.024(2)	1.92060
O51–C52	1.261(3)	1.28801
O62–C60	1.269(3)	1.28801
N59–C54	1.336(3)	1.34276
N59–C58	1.336(3)	1.34276
C52–C54	1.522(4)	1.52457
C58–C60	1.520(3)	1.52457
C52–O53	1.247(3)	1.23876
C60–O61	1.240(3)	1.23876
Angle (°)	RX	B3LYP/6-31G(d)
O51–Co2–O71	98.22(7)	91.876
O62–Co2–O82	95.13(7)	91.878
O51–Co2–N59	76.55(7)	81.945

O62– Co2–N59	76.56(7)	81.944
O71– Co2–N79	76.84(7)	78.258
O82– Co2–N79	75.51(7)	78.257
O51– Co2–N79	109.26(7)	98.055
C54–N59– Co2	119.12(17)	118.663
C58–N59– Co2	119.10(16)	118.663
C52–O51–Co2	116.18(16)	115.265
O51–C52–O53	126.30(2)	128.735
O51–C52–C54	116.00(2)	112.099
N59–C54–C52	112.20(2)	112.028
C60–O62–Co2	115.81(15)	115.265
O62–C60–O61	124.50(2)	128.735
O62–C60–C58	115.80(2)	112.099
N59–C58–C60	112.10(2)	112.028
Angle de torsion (°)	RX	B3LYP/6-31G(d)
Co2–O51–C52–O53	178.60(2)	179.861
Co2–O51–C52–C54	0.50(3)	0.072
C54–N59–C58–C60	179.20(2)	179.971
Co2–N59–C54–C52	0.40(3)	0.003
O53–C52–C54–N59	178.60(2)	179.890
O51–C52–C54–N59	0.60(3)	0.051
Co2–O62–C60–O61	173.37(19)	179.958
Co2–O62–C60–C58	7.60(3)	0.117
C58–N59–C54–C52	177.70(2)	179.994
Co2–N59–C58–C60	2.70(3)	0.031
O61–C60–C58–N59	177.50(2)	179.969

Les interactions intermoléculaires dans l'état solide ont influés sur certaines distances et angles. En comparant les valeurs théoriques (DFT) avec celles de l'expérience (RX), des faibles déviations sont observées.

Pour le complexe de fer(III), la plus grande différence des distances est trouvée pour la liaison Fe1–N2 (0.20923 Å), cependant la plus grande variation des angles est pour O7–Fe1–N2 avec une différence de 7.598°. D'ailleurs, La plus grande déviation trouvée pour les angles de torsion est dans C6–N1–C2–C1 avec une valeur de 3.99°.

Pour le complexe d'aluminium (III), la grande différence des distances, des angles et des angles de torsion entre les résultats expérimentaux et théoriques sont à Al1–N29, O12–C10–O11 et Al1–O12–C10–O11, avec des valeurs 0.05194 Å, 3.83633° et 8.79834°, respectivement.

En comparant les paramètres géométriques théoriques à celle de l'expérience pour le complexe de cobalt (II), la plus grande différence des distances, des angles et des angles de torsion sont pour Co2–N59, O51– Co2–N79 et Co2–O62–C60–C58, avec des valeurs 0.19634 Å, 11.212° et 7.486° respectivement.

Cette comparaison indique que malgré l'existence de quelques différences des paramètres géométriques entre les résultats cristallographiques et théoriques, les géométries optimisées ressemblent à celles des structures cristallines des complexes étudiés. D'autre part les fonctions de bases choisies donnent des bons résultats.

III.2. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

Nous proposons à justifier théoriquement la coordination de métal au ligand observée expérimentalement par différents approches théoriques en utilisant les descripteurs de la réactivité basée sur les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tel que le potentiel chimique électronique μ , la dureté chimique η , l'électrophilie ω , la nucléophilie N_u et les indices de Fukui.

III.2.1. Indices globaux de réactivité

Les indices globaux de nucléophilie N_u et de l'électrophilie ω des trois complexes sont résumés dans le tableau III-4. Autres propriétés globales comme le potentiel électronique chimique μ , la dureté chimique η , sont également inclus.

Tableau III-4. Energies *HOMO* et *LUMO*, énergie gap (E_{GAP}), potentiel électronique chimique (μ), dureté (η), électrophilie (ω) et nucléophilie (N_u).

Complexe	<i>HOMO</i> (au)	<i>LUMO</i> (au)	E_{GAP} (au)	μ (au)	η (au)	ω (eV)	N_u^* (eV)
[Fe(pdc) ₂] ⁻	- 0,13305	0,03629	0.16934	- 0,04838	0,16934	0,18805	5.49810
[Al(pdc) ₂] ⁻	- 0.13838	0.02995	0.16833	-0.054215	0.16833	0.23757	5.35306
[Co(pdc) ₂] ²⁻	0.05025	0.16044	0.11019	0.105345	0.11019	1.370.28	10.48599

*L'énergie *HOMO*, pour le système de référence(TCE) - 0.3351 (au) a été calculée au même niveau de calcul [11,12].

Les orbitales Frontières HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée) sont extrêmement responsables de la stabilité et de la réactivité chimique du système moléculaire [13,14]. La théorie de densité frontière d'électron de la réactivité chimique introduite par Fukui [15] a expliqué l'importance de ces orbitales dans les réactions chimiques. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie frontière d'électron de réactivité chimique peut être rationalisée par DFT [16].

HOMO est souvent associé à la capacité d'une molécule à donner un électron, où la valeur élevée de l'énergie HOMO indique la tendance de la molécule à donner des électrons [17], contrairement au LUMO, qui renseigne sur le caractère accepteur d'électron de la molécule, est reliée à l'affinité électronique [18].

Les orbitales frontières HOMO et LUMO des complexes [Fe(pdc)₂]⁻, [Al(pdc)₂]⁻ et [Co(pdc)₂]²⁻ sont représentées dans les figures III-5, III-6 et III-7 respectivement.

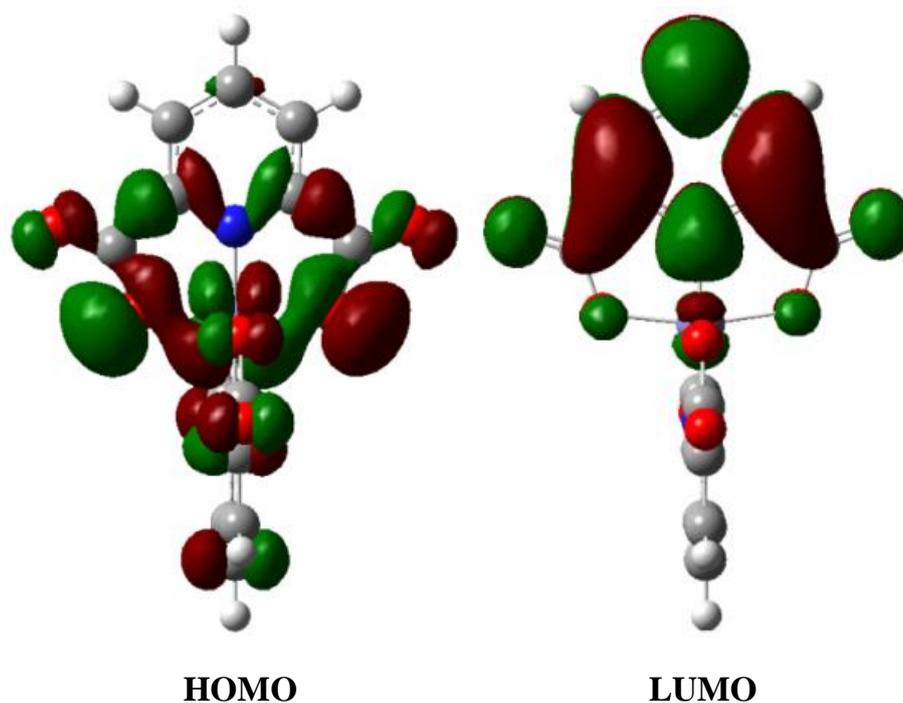


Figure III-5. Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du complexe $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$.

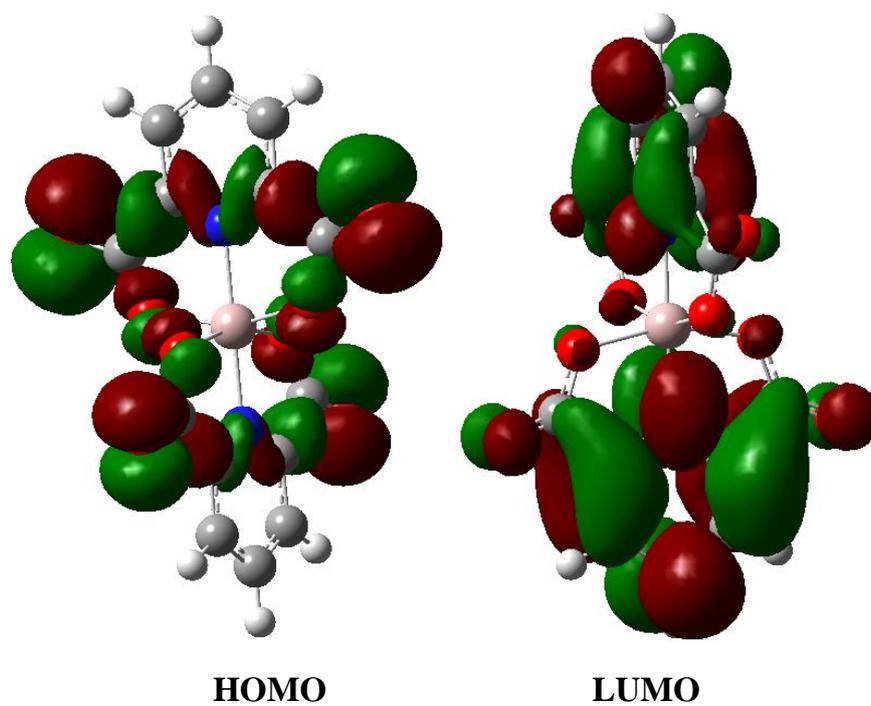


Figure III-6. Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du complexe $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$.

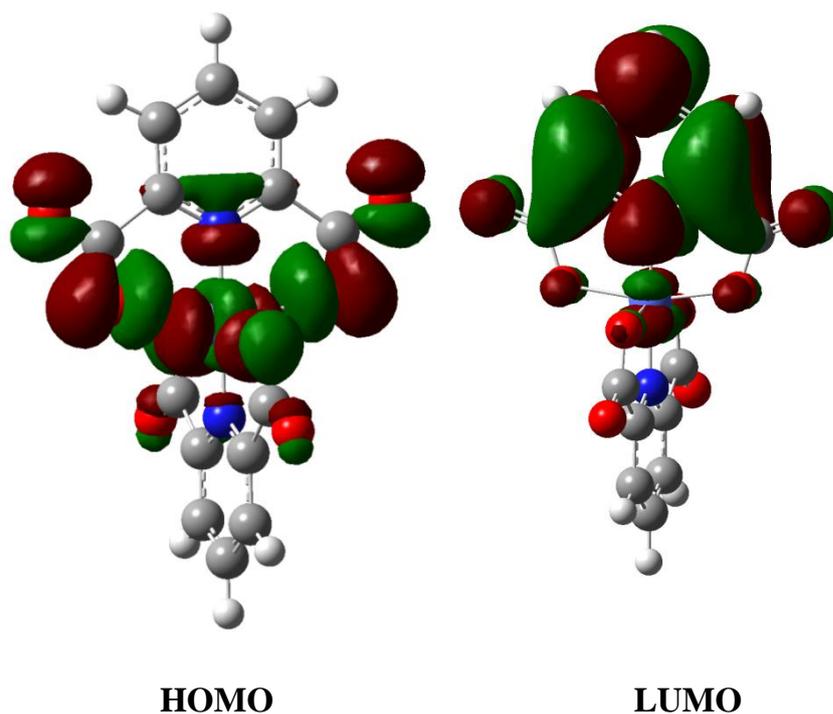


Figure III-7. Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO du complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$.

Après la visualisation des orbitales moléculaires frontières, on peut observer que la densité électronique HOMO est fortement localisée sur les atomes donnant des sites nucléophiles (N1, O2 et O3 pour le complexe de fer, N9, O1 et O12 pour le complexe d'aluminium et N59, O51 et O62 pour le complexe de cobalt) qui peuvent être attaqué par des sites électrophiles (Fe, Al et Co). La densité électronique LUMO est plus importante sur les autres atomes.

La dureté chimique est associée à la stabilité et la réactivité d'un système chimique. La signification physique de la dureté devient ainsi très claire, c'est la résistance au transfert de charge. Sur la base des orbitales moléculaires frontières, la dureté chimique correspond à l'écart entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse inoccupée. Plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable ou moins réactive [19]. Le tableau 4 contient les valeurs calculées de la dureté chimiques pour les trois complexes.

Le potentiel chimique représente la tendance d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons. Les valeurs négatives de potentiel chimique électronique de complexes de fer et d'aluminium représenté dans le tableau III-4 indiquent que ces complexes sont plus stables que le complexe de cobalt qui possède une valeur positive de potentiel chimique [20-22]

L'indice d'électrophilie globale mesurant de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une charge électronique supplémentaire d'une autre espèce [23].

III.2.2. Indices locaux de réactivité

Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales N_{uk} des complexes étudiés sont représentés dans les tableaux III-5, III-6 et III-7.

Tableau III-5. Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales (N_{uk}) de $[\text{Fe}(\text{pdc})_2]^-$ calculés en utilisant différentes analyses populaires.

Atome		N1	O1	O2	O3	O4
Indices locales MPA	f_k^-	0.02180	-0.07781	-0.04574	-0.04574	-0.07781
	N_{uk}	0.11983	-0.42780	-0.25150	-0.25150	-0.42780
Indices locales MK	f_k^-	0.07463	-0.09856	-0.07081	-0.07081	-0.09856
	N_{uk}	0.41031	-0.54190	-0.38933	-0.38933	-0.54190
Indices locales NPA	f_k^-	-0.00623	-0.04175	-0.03869	-0.03869	-0.04175
	N_{uk}	-0.03425	-0.22955	-0.21272	-0.21272	-0.22955

Tableau III-6. Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales (N_{uk}) calculés en utilisant différentes analyses populaires pour le complexe $[\text{Al}(\text{pdc})_2]^-$.

Atome		N9	O1	O3	O11	O12
Indices locales	f_k^-	0,01140	-0,01764	-0,10704	-0,10703	-0,01763
MPA	N_{uk}	0,06102	-0,09443	-0,57298	-0,57292	-0,09440
Indices locales	f_k^-	-0,03420	-0,12396	-0,14947	-0,14947	-0,12394
MK	N_{uk}	-0,18307	-0,66354	-0,80013	-0,80014	-0,66346
Indices locales	f_k^-	-0,29148	-0,42986	-0,50912	-0,50909	-0,42986
NPA	N_{uk}	-1,56031	-2,30107	-2,72535	-2,72519	-2,30107

Tableau III-7. Les indices de Fukui f_k^- et les nucléophilies locales (N_{uk}) calculés en utilisant différentes analyses populaires pour le complexe $[\text{Co}(\text{pdc})_2]^{2-}$.

Atome		N59	O51	O53	O61	O62
Indices locales	f_k^-	0,01602	-0,01611	-0,05909	-0,05909	-0,01611
MPA	N_{uk}	0,16796	-0,16891	-0,61966	-0,61966	-0,16889
Indices locales	f_k^-	0,02607	-0,08451	-0,08476	-0,08477	-0,08459
MK	N_{uk}	0,27341	-0,88619	-0,88874	-0,88892	-0,88705
Indices locales	f_k^-	-0,01018	-0,01720	-0,03627	-0,03627	-0,01721
NPA	N_{uk}	-0,10675	-0,18036	-0,38033	-0,38033	-0,18046

Les paramètres locaux de réactivité les plus importants sont les fonctions de Fukui (f_k^-) introduites par Parr et Yang [15,16]. Une valeur élevée de f_k^- signifie que l'atome k présente un caractère nucléophile, indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque électrophile sur ce site.

L'analyse des indices locaux de réactivité donnés dans les tableaux III-5, III-6 et III-7 pour les trois complexes montre que les valeurs les plus élevées de la

nucléophilie locale N_{uk} et de l'indice de Fukui (f_k^-) sont celles des atomes N1, O2 et O3 (pour le complexe de fer(III)), N9, O1 et O12 (pour le complexe d'aluminium(III)) et N59, O51 et O62 (pour le complexe de cobalt(II)). Ceci signifie que l'attaque électrophile serait préférentielle sur ces sites, ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Références :

- [1] M. Bazargan, M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, J.T. Mague, A. Bauzá, A. Frontera, *Inorg. Chim. Acta*, 449 (2016) 44-51.
- [2] J. Soleimannejad, M. Solimannejad, Z. Derikvand, E. Nazarnia, F. Hosseinabadi, *J. Chem. Crystallogr.*, 42 (2012) 1152-1161.
- [3] M J. Frisch, G W. Trucks, H B. Schlegel, G E. Scuseria, M A. Robb, J R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H P. Hratchian, A F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L.Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr. J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M.Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian .Inc . Wallingford.CT, (2009).
- [4] R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView 5.0, Wallingford CT, 2009.
- [5] (a) A. D Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (7) (1993) 5648-5652.
(b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, P. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98 (45) (1994) 11623.
(c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (2) (1988) 785-789.
- [6] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York (1989).
- [7] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 3801.
- [8] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7512.
- [9] (a) B. H. Besler, P. A. Kollman, K. M. Merz Jr., *J. Comput. Chem.*, 11 (1990) 431.
(b) U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, 5 (1984) 129.
- [10] A. E. Reed, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 78 (1983) 4066.

- [11] L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, *J. Org. Chem.*, 73 (2008) 4615.
- [12] P. Jaramillo, L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Perez, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 865 (2008) 68.
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 735.
- [14] K. Fukui, T. Yonezaw, A. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 722.
- [15] K. Fukui, *Science*, 218 (1982) 747.
- [16] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4049.
- [17] A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. A. B. Rahoma, H. Mesmari, *J. Mol. Struct.*, 969 (2010) 233.
- [18] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 1793.
- [19] G. Gece, S. Bilgic, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1876.
- [20] P. Perez, A. Toro-Labbé, R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 5527.
- [21] J. Olah, F. De Proft, T. Veszpremi, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1608.
- [22] R. K. Roy, V. Usha, J. Paulovic, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 4601-4606.
- [23] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1922.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le travail réalisé au cours de cette thèse, nous avons synthétisé une série des complexes métalliques avec des métaux de transition (Cobalt, Fer), métal pauvre (Aluminium), Lanthanides (Dysprosium, Terbium) et actinide (Thorium), dérivés d'acide dipicolinique (dpa). Tous les composés obtenus ont été caractérisés par la diffraction des RX-monocristal. Les ions Fe^{III} et Al^{III} se trouvent dans une géométrie octaédrique déformée, tandis que les ions Dy^{III} et Tb^{III} sont octacoordinés. L'ion Th^{IV} est coordonné à trois dipicolinates tridentés. Le cobalt est coordonné de deux manières différentes : la manière classique c'est-à-dire un complexe mononucléaire $[\text{Co}(\text{dpa})_2]^{2-}$ et un complexe binucléaire $[\text{Co}(\text{dpa})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]$. Tous les complexes ont cristallisé avec le groupement triethylamonium comme contre-ion. Les résolutions structurales ont représenté une source d'informations considérable sur la géométrie des complexes en trois dimensions, et seront largement utilisées ultérieurement dans la partie calculs DFT.

D'un autre côté, nous avons mené une étude théorique des propriétés structurales de quelques complexes synthétisés en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de densité qui apparaît comme étant la plus fiable du moment et donne de bons résultats sur des complexes métalliques. L'étude structurale consiste à déterminer les géométries les plus stables et les comparer avec les structures cristallines identifiées par DRX monocristal.

Dans le contexte de cette étude théorique de la structure électronique et moléculaire des complexes, nous avons utilisé la méthode hybride B3LYB qui présente l'avantage de tenir compte de la corrélation électronique d'une part et d'être moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes tenant compte de la corrélation électronique.

Les méthodes de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYB/6-31G(d) semblent être adéquats pour l'optimisation des géométries de complexes $[\text{Fe}(\text{dpa})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{dpa})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{dpa})_2]^{2-}$, étant donné que les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de liaison, et angles de torsion) calculés pour les systèmes étudiés sont en bon

accord avec celles des structures cristallines. Ceci, nous a permis de valider notre approche DFT en vue de l'analyse de la structure électronique de l'état fondamental.

Les descripteurs globaux de la réactivité tels que le potentiel chimique électronique (μ), la dureté chimique (η), l'électrophilie (ω) et la nucléophilie (N_u) ont également été déterminés et utilisés pour identifier les propriétés de la réactivité et de la stabilité des composés.

L'étude des propriétés de la réactivité consiste à prédire les sites d'attaque nucléophiles en utilisant les approches de la réactivité chimique. L'analyse de population de Mulliken (MPA), l'analyse de population qui utilise des charges dérivant du potentiel électrostatique (MK) et l'analyse de population naturelle (NPA) s'avèrent être la plus fiables des méthodes de calcul des charges atomiques pour le calcul des indices de Fukui et des nucléophilies locales. L'atome d'azote et les atomes d'oxygène pour les deux groupements carboxyliques ont été confirmés comme étant les plus préférés pour former des liaisons avec l'ion métallique en fournissant des électrons au métal.

Les indices de réactivité locales et globales dérivant de la DFT sont très fiables pour la prédiction des sites d'attaques électrophile ou nucléophile à condition d'utiliser des méthodes performantes (B3LYP) pour les calculs énergétiques et géométriques des complexes et des analyses adéquates pour les charges et les populations électroniques (MPA, MK et NPA).

En conclusion, les bons résultats théoriques obtenus en comparant avec ceux de l'expérience nous invitent à mettre l'accent sur le fait que les approches théoriques, proposées dans ce travail, permettent de prédire, confirmer et rationaliser les résultats expérimentaux.

Comme perspectives à notre travail, cette étude constitue une base de données indispensable pour les études ultérieures et nous encourage à élargir notre étude à d'autres complexes apparentés non cristallisés.

Annexe

Les coordonnées atomiques fractionnelles ($\times 10^4$) et les paramètres de déplacement isotopique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) de complexe de fer (III).

Atome	x	y	z	U(eq)
Fe1	5292.6(3)	4757.4(2)	2485.7(2)	12.15(7)
N1	6886.3(16)	4065.6(12)	3756.0(9)	11.6(2)
C2	9043(2)	3156.0(17)	5408.5(12)	20.7(3)
O11	4715.4(15)	6498.4(11)	2952.7(8)	18.2(2)
C12	5515(2)	6422.6(15)	3742.9(11)	16.1(3)
O13	5311.2(17)	7424.6(12)	4060.3(9)	25.7(3)
C14	6827.9(19)	4973.7(15)	4246.0(11)	13.4(3)
C15	7914(2)	4566.4(17)	5086.2(11)	17.7(3)
O21	6760.3(14)	2753.9(11)	2563.9(8)	16.6(2)
C22	7870(2)	1963.1(15)	3314.6(11)	15.1(3)
O23	8781.0(16)	718.6(12)	3447.7(9)	25.4(3)
C24	7982.3(19)	2732.3(15)	4040.6(11)	12.9(3)
C25	9086(2)	2216.4(16)	4888.2(11)	18.3(3)
N31	3324.4(15)	5637.0(12)	1352.6(9)	11.6(2)
C32	755(2)	6735.3(17)	-128.9(12)	19.7(3)
O41	6477.5(13)	5655.0(11)	1299.7(8)	16.3(2)
C42	5590.8(19)	6375.4(15)	464.3(11)	13.6(3)
O43	6151.9(15)	7033.7(13)	-274.4(9)	23.2(3)
C44	3688.1(19)	6344.9(15)	467.3(11)	12.3(3)
C45	2421(2)	6927.3(16)	-310.2(11)	16.2(3)
O51	3192.5(14)	4220.7(11)	3100.7(8)	17.2(2)
C52	1683(2)	4638.1(17)	2608.3(12)	18.6(3)
O54	314.1(17)	4422.6(17)	2929.1(10)	37.2(3)
C54	1741.1(19)	5465.2(15)	1540.9(11)	14.6(3)
C55	391(2)	6009.7(17)	804.2(12)	18.8(3)
N61	4223.4(18)	9816.3(14)	2365.1(11)	19.8(3)
C62	3318(2)	9794.9(19)	1473.5(13)	24.7(3)
C63	1600(2)	9457(2)	1693.0(16)	30.9(4)
C64	3145(3)	11032.3(19)	2741.3(15)	32.3(4)
C65	3673(3)	10809(2)	3797.2(15)	34.5(4)
C66	6077(2)	9873.0(19)	2141.4(16)	30.4(4)
C67	7345(3)	8599(2)	1892.3(18)	38.9(5)

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotopique équivalent (\AA^2) de complexe d'aluminium (III).

Atome	x	y	z	U(eq)
Al1	0.24186(13)	-0.00781(17)	0.14393(8)	0.0122(3)
O1	0.2402(3)	0.1379(4)	0.2173(2)	0.0161(8)
C2	0.1464(4)	0.1933(6)	0.2304(3)	0.0145(10)
O3	0.1305(4)	0.2865(5)	0.2748(3)	0.0274(10)
C4	0.0513(4)	0.1249(5)	0.1833(3)	0.0129(9)
C5	-0.0607(4)	0.1465(6)	0.1856(3)	0.0154(10)
H5	-0.087957	0.213903	0.217134	0.018
C6	-0.1301(4)	0.0633(6)	0.1388(3)	0.0179(10)
H6	-0.205156	0.075881	0.139044	0.021
C7	-0.0902(4)	-0.0383(6)	0.0914(3)	0.0161(10)
H7	-0.137174	-0.092850	0.059903	0.019
C8	0.0217(4)	-0.0552(5)	0.0931(3)	0.0113(9)
N9	0.0876(4)	0.0284(5)	0.1383(3)	0.0121(8)
C10	0.0888(5)	-0.1599(5)	0.0529(3)	0.0145(10)
O11	0.0469(4)	-0.2526(4)	0.0127(2)	0.0208(9)
O12	0.1934(3)	-0.1434(4)	0.0679(2)	0.0157(7)
O21	0.2423(3)	-0.1508(4)	0.2205(2)	0.0164(8)
C22	0.3341(4)	-0.2134(6)	0.2404(3)	0.0160(10)
O23	0.3480(4)	-0.3073(5)	0.2874(3)	0.0303(10)
C24	0.4287(4)	-0.1577(5)	0.1995(3)	0.0136(10)
C25	0.5369(5)	-0.1967(6)	0.2047(3)	0.0191(11)
H25	0.562377	-0.268121	0.237262	0.023
C26	0.6076(4)	-0.1252(6)	0.1592(3)	0.0209(11)
H26	0.681158	-0.149433	0.161585	0.025
C27	0.5693(4)	-0.0198(6)	0.1111(3)	0.0181(11)
H27	0.616212	0.026424	0.080557	0.022
C28	0.4601(4)	0.0165(5)	0.1089(3)	0.0156(10)
N29	0.3939(3)	-0.0544(5)	0.1520(2)	0.0126(8)
C30	0.3958(4)	0.1267(5)	0.0635(3)	0.0143(10)
O31	0.4424(4)	0.2140(5)	0.0258(2)	0.0229(9)
O32	0.2913(3)	0.1205(4)	0.0701(2)	0.0167(8)
N101	0.2341(4)	0.5597(5)	-0.0082(3)	0.0212(10)
H101	0.182579	0.633314	0.004042	0.025
C102	0.1678(6)	0.4429(7)	-0.0448(4)	0.0300(14)

H10A	0.120536	0.404218	-0.008514	0.036
H10B	0.216364	0.368758	-0.059146	0.036
C103	0.0991(6)	0.4920(8)	-0.1141(4)	0.0329(15)
H10C	0.057334	0.572655	-0.101366	0.049
H10D	0.050519	0.418094	-0.131809	0.049
H10E	0.145808	0.516507	-0.153185	0.049
C104	0.3112(5)	0.6245(7)	-0.0599(4)	0.0264(12)
H10F	0.355173	0.694206	-0.031690	0.032
H10G	0.268878	0.672847	-0.100509	0.032
C105	0.3874(6)	0.5196(7)	-0.0948(4)	0.0297(14)
H10H	0.411691	0.451084	-0.057434	0.044
H10I	0.449406	0.568439	-0.111826	0.044
H10J	0.348940	0.473344	-0.137028	0.044
C106	0.2935(6)	0.5143(8)	0.0661(4)	0.0318(14)
H10K	0.335892	0.430666	0.057376	0.038
H10L	0.344106	0.587705	0.083546	0.038
C107	0.2182(7)	0.4840(9)	0.1273(4)	0.0390(17)
H10M	0.260208	0.473521	0.174930	0.058
H10N	0.178692	0.398831	0.115402	0.058
H10O	0.167626	0.560210	0.130462	0.058

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotopique équivalent (\AA^2) de complexe de cobalt (II).

Atome	x	y	z	U(eq)
Co1	0.81911(3)	0.30648(2)	-0.07933(2)	0.01262(9)
O1	0.71788(17)	0.20513(13)	-0.02808(12)	0.0192(4)
C2	0.7734(2)	0.11369(19)	-0.04979(16)	0.0161(5)
O3	0.72552(18)	0.04817(15)	-0.04397(13)	0.0259(5)
C4	0.9135(2)	0.08495(19)	-0.08684(16)	0.0141(5)
C5	0.9990(3)	-0.0129(2)	-0.10468(17)	0.0196(6)
H5	0.972128	-0.069954	-0.094316	0.024
C6	1.1246(3)	-0.0257(2)	-0.13801(18)	0.0216(6)
H6	1.185234	-0.092101	-0.149536	0.026
C7	1.1613(3)	0.0592(2)	-0.15440(18)	0.0201(6)
H7	1.246623	0.052006	-0.177638	0.024
C8	1.0707(2)	0.15422(19)	-0.13611(16)	0.0139(5)
N9	0.95106(19)	0.16514(15)	-0.10170(13)	0.0132(4)
C10	1.0931(2)	0.2556(2)	-0.15383(17)	0.0165(5)
O11	1.20060(18)	0.25246(15)	-0.18988(13)	0.0269(5)
O12	0.99817(17)	0.33424(13)	-0.12910(12)	0.0177(4)
O21	0.80002(16)	0.35735(13)	0.04281(11)	0.0164(4)
C22	0.7280(2)	0.45026(18)	0.05378(16)	0.0117(5)
O23	0.70788(16)	0.49700(13)	0.11593(11)	0.0138(4)
C24	0.6581(2)	0.50739(18)	-0.01654(15)	0.0103(5)
C25	0.5655(2)	0.60557(18)	-0.01504(16)	0.0122(5)
H25	0.543185	0.644371	0.031519	0.015
C26	0.5065(2)	0.64535(18)	-0.08328(16)	0.0134(5)
H26	0.443492	0.712478	-0.084096	0.016
C27	0.5396(2)	0.58681(18)	-0.15069(16)	0.0121(5)
H27	0.500254	0.613140	-0.197952	0.014
C28	0.6315(2)	0.48912(18)	-0.14672(15)	0.0108(5)
N29	0.68911(18)	0.45221(15)	-0.08126(13)	0.0107(4)
C30	0.6737(2)	0.41192(18)	-0.21089(16)	0.0123(5)
O31	0.62211(16)	0.43425(13)	-0.27309(11)	0.0154(4)
O32	0.75905(17)	0.32641(13)	-0.19548(12)	0.0178(4)
Co2	0.63273(3)	0.75283(2)	0.61257(2)	0.01097(8)
O51	0.64328(17)	0.69687(13)	0.49828(11)	0.0173(4)

C52	0.7213(2)	0.60708(19)	0.48591(16)	0.0139(5)
O53	0.74354(19)	0.56107(14)	0.42288(12)	0.0242(5)
C54	0.7958(2)	0.55129(18)	0.55473(16)	0.0123(5)
C55	0.8896(2)	0.45390(19)	0.55475(17)	0.0156(5)
H55	0.910475	0.412169	0.510335	0.019
C56	0.9519(2)	0.41940(19)	0.62172(17)	0.0165(6)
H56	1.017644	0.353675	0.622754	0.020
C57	0.9188(2)	0.48034(19)	0.68739(17)	0.0145(5)
H57	0.960662	0.456943	0.733580	0.017
C58	0.8234(2)	0.57589(18)	0.68340(16)	0.0109(5)
N59	0.76573(18)	0.60912(15)	0.61793(13)	0.0104(4)
C60	0.7719(2)	0.65436(19)	0.74764(16)	0.0123(5)
O61	0.81917(17)	0.63603(13)	0.81063(11)	0.0171(4)
O62	0.67990(16)	0.73532(13)	0.73234(11)	0.0162(4)
O71	0.75221(16)	0.84231(13)	0.56251(12)	0.0161(4)
C72	0.6965(2)	0.93943(18)	0.56647(16)	0.0128(5)
O73	0.74687(17)	1.00496(14)	0.55209(12)	0.0205(4)
C74	0.5537(2)	0.97648(18)	0.59233(15)	0.0114(5)
C75	0.4724(2)	1.07856(18)	0.59146(16)	0.0141(5)
H75	0.504320	1.132747	0.573944	0.017
C76	0.3434(2)	1.10005(19)	0.61670(17)	0.0163(5)
H76	0.285909	1.169397	0.616564	0.020
C77	0.2987(2)	1.01935(19)	0.64220(17)	0.0166(5)
H77	0.210827	1.032576	0.660093	0.020
C78	0.3853(2)	0.91955(18)	0.64085(16)	0.0116(5)
N79	0.50886(19)	0.89995(15)	0.61614(13)	0.0108(4)
C80	0.3535(2)	0.82303(19)	0.66830(16)	0.0132(5)
O81	0.23976(16)	0.83410(14)	0.69350(12)	0.0205(4)
O82	0.44645(16)	0.73848(13)	0.66347(12)	0.0183(4)
Co3	0.78856(3)	0.44769(3)	0.22526(2)	0.01295(9)
O91	0.86069(18)	0.29471(15)	0.19484(13)	0.0172(4)
H91A	0.828(3)	0.258(2)	0.225(2)	0.021
H91B	0.849(3)	0.294(2)	0.152(2)	0.021
O92	0.95042(18)	0.47392(17)	0.15136(13)	0.0217(4)
H92A	1.016(3)	0.441(2)	0.164(2)	0.026
H92B	0.953(3)	0.530(3)	0.139(2)	0.026
O93	0.87334(19)	0.39665(16)	0.33213(13)	0.0205(4)
H93A	0.910(3)	0.345(2)	0.359(2)	0.025

H93B	0.848(3)	0.435(2)	0.368(2)	0.025
O94	0.71272(18)	0.59687(15)	0.26168(13)	0.0170(4)
H94A	0.742(3)	0.638(2)	0.242(2)	0.020
H94B	0.710(3)	0.600(2)	0.309(2)	0.020
O95	0.61932(18)	0.43478(15)	0.29926(13)	0.0167(4)
H95A	0.553(3)	0.476(2)	0.2941(19)	0.020
H95B	0.610(3)	0.385(2)	0.312(2)	0.020
N101	0.7179(2)	0.83622(17)	0.87228(15)	0.0181(5)
H101	0.726(3)	0.791(2)	0.8471(19)	0.022
C102	0.7476(3)	0.9122(2)	0.80251(18)	0.0239(6)
H10A	0.742847	0.972598	0.827206	0.029
H10B	0.682413	0.936487	0.767662	0.029
C103	0.8762(3)	0.8697(2)	0.74633(18)	0.0238(6)
H10C	0.941620	0.863657	0.775926	0.036
H10D	0.880867	0.916208	0.694794	0.036
H10E	0.889410	0.801585	0.731877	0.036
C104	0.8146(3)	0.7951(2)	0.92863(19)	0.0244(6)
H10F	0.900319	0.771325	0.893061	0.029
H10G	0.807622	0.851950	0.958917	0.029
C105	0.7986(3)	0.7069(3)	0.9924(2)	0.0331(7)
H10H	0.726791	0.734162	1.038162	0.050
H10I	0.875474	0.671147	1.015324	0.050
H10J	0.783142	0.658596	0.964972	0.050
C106	0.5871(3)	0.8802(2)	0.9222(2)	0.0283(7)
H10K	0.581361	0.937349	0.951592	0.034
H10L	0.569740	0.826457	0.965460	0.034
C107	0.4868(3)	0.9204(3)	0.8681(2)	0.0366(8)
H10M	0.488120	0.985719	0.836367	0.055
H10N	0.403398	0.931241	0.904278	0.055
H10O	0.504520	0.869914	0.828784	0.055
N111	0.6915(2)	0.23937(17)	0.66442(14)	0.0161(5)
H111	0.685(3)	0.290(2)	0.6854(19)	0.019
C112	0.5715(3)	0.2167(2)	0.7046(2)	0.0275(7)
H11A	0.501467	0.266562	0.678146	0.033
H11B	0.584288	0.146955	0.692361	0.033
C113	0.5337(3)	0.2220(2)	0.79753(19)	0.0277(7)
H11C	0.602238	0.172792	0.824389	0.042
H11D	0.457530	0.204985	0.819008	0.042

H11E	0.516393	0.291817	0.810199	0.042
C114	0.8033(3)	0.1482(2)	0.6866(2)	0.0298(7)
H11F	0.815114	0.090048	0.656085	0.036
H11G	0.784550	0.127093	0.747527	0.036
C115	0.9255(3)	0.1682(2)	0.6660(2)	0.0267(7)
H11H	0.949605	0.182374	0.604988	0.040
H11I	0.992095	0.107500	0.685854	0.040
H11J	0.913860	0.227742	0.693750	0.040
C116	0.7027(3)	0.2632(2)	0.57126(19)	0.0302(7)
H11K	0.691241	0.208226	0.548552	0.036
H11L	0.789092	0.262082	0.545919	0.036
C117	0.6090(3)	0.3658(2)	0.54463(19)	0.0296(7)
H11M	0.523443	0.364617	0.563068	0.044
H11N	0.627799	0.379107	0.483249	0.044
H11O	0.615034	0.420419	0.570272	0.044
OW1	0.92461(19)	0.06614(17)	0.42522(14)	0.0246(5)
HW1A	0.889(3)	0.038(3)	0.463(2)	0.030
HW1B	0.882(3)	0.091(3)	0.392(2)	0.030
OW2	0.98815(18)	0.23223(15)	0.43844(13)	0.0211(4)
HW2A	1.060(3)	0.212(2)	0.436(2)	0.025
HW2B	0.972(3)	0.180(2)	0.433(2)	0.025

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotopique équivalent (\AA^2) de complexe de dysprosium (III).

Atome	x	y	z	U(eq)
Dy1	0.72904(2)	0.49787(2)	0.22311(2)	0.01349(9)
O1	0.6613(4)	0.6246(4)	0.1365(3)	0.0177(8)
C2	0.5404(5)	0.6041(5)	0.1060(3)	0.0160(10)
O3	0.5066(4)	0.6668(4)	0.0568(3)	0.0214(8)
C4	0.4313(5)	0.4985(5)	0.1340(3)	0.0146(9)
C5	0.2932(6)	0.4719(6)	0.1146(4)	0.0229(12)
H5	0.260786	0.514909	0.078623	0.028
C6	0.2050(6)	0.3792(7)	0.1505(4)	0.0271(13)
H6	0.112081	0.359672	0.139286	0.032
C7	0.2571(6)	0.3158(6)	0.2035(4)	0.0230(12)
H7	0.199557	0.253503	0.228194	0.028
C8	0.3964(5)	0.3472(6)	0.2188(3)	0.0168(10)
N9	0.4810(4)	0.4372(5)	0.1844(3)	0.0148(8)
C10	0.4664(6)	0.2860(6)	0.2754(4)	0.0199(11)
O11	0.3928(4)	0.2009(5)	0.3079(3)	0.0312(10)
O12	0.5940(4)	0.3289(4)	0.2833(3)	0.0216(8)
O21	0.6760(4)	0.6407(4)	0.3405(3)	0.0220(8)
C22	0.7490(6)	0.7664(6)	0.3827(4)	0.0209(11)
O23	0.7243(5)	0.8434(5)	0.4441(3)	0.0327(10)
C24	0.8814(5)	0.8264(6)	0.3509(4)	0.0188(10)
C25	0.9745(6)	0.9616(6)	0.3873(4)	0.0231(11)
H25	0.957834	1.021964	0.433618	0.028
C26	1.0929(6)	1.0056(6)	0.3538(4)	0.0271(13)
H26	1.156338	1.095823	0.377040	0.033
C27	1.1150(6)	0.9126(6)	0.2848(4)	0.0251(12)
H27	1.193782	0.938632	0.261406	0.030
C28	1.0159(5)	0.7794(6)	0.2517(4)	0.0178(10)
N29	0.9018(4)	0.7376(5)	0.2841(3)	0.0142(8)
C30	1.0266(5)	0.6707(6)	0.1765(3)	0.0187(10)
O31	1.1295(4)	0.6985(5)	0.1430(3)	0.0281(9)
O32	0.9240(4)	0.5557(4)	0.1529(3)	0.0190(8)
N41	0.9108(4)	0.3747(5)	0.2863(3)	0.0198(9)
O42	0.9054(4)	0.4885(4)	0.3311(3)	0.0216(8)
O43	0.8321(4)	0.3152(4)	0.2143(3)	0.0232(8)

O44	0.9905(5)	0.3243(6)	0.3117(4)	0.0377(12)
O51	0.6581(4)	0.3289(4)	0.0806(3)	0.0181(7)
H51A	0.717(7)	0.314(7)	0.046(5)	0.022
H51B	0.614(7)	0.349(7)	0.037(5)	0.022
N101	0.7232(5)	0.9215(5)	0.1028(3)	0.0250(11)
H101	0.642578	0.835598	0.081385	0.030
C102	0.7317(9)	0.9699(7)	0.1992(5)	0.0415(18)
H10A	0.803510	1.061013	0.222299	0.050
H10B	0.755598	0.905738	0.225291	0.050
C103	0.5996(11)	0.9790(9)	0.2244(6)	0.056(2)
H10C	0.585008	1.055776	0.209264	0.084
H10D	0.604528	0.993309	0.285819	0.084
H10E	0.525649	0.893818	0.194157	0.084
C104	0.8424(6)	0.8824(7)	0.0797(6)	0.0364(16)
H10F	0.828892	0.844149	0.017293	0.044
H10G	0.846366	0.810172	0.105773	0.044
C105	0.9772(8)	1.0056(10)	0.1099(7)	0.059(3)
H10H	0.972992	1.078766	0.085879	0.088
H10I	1.048975	0.976260	0.090873	0.088
H10J	0.994609	1.039501	0.172098	0.088
C106	0.6992(7)	1.0236(6)	0.0591(4)	0.0296(13)
H10K	0.780648	1.107080	0.073789	0.036
H10L	0.626391	1.050198	0.080783	0.036
C107	0.6622(7)	0.9641(7)	-0.0390(4)	0.0317(14)
H10M	0.736473	0.943461	-0.061274	0.047
H10N	0.643869	1.031232	-0.063723	0.047
H10O	0.582909	0.880187	-0.053950	0.047
N111	0.6912(6)	0.3318(7)	0.5398(4)	0.0329(12)
H111	0.618328	0.240316	0.514898	0.039
C112	0.7977(9)	0.3360(11)	0.4851(6)	0.049(2)
H11A	0.765892	0.345426	0.429739	0.059
H11B	0.878520	0.417540	0.513145	0.059
C113	0.8330(14)	0.2118(13)	0.4700(8)	0.075(4)
H11C	0.855542	0.196344	0.524561	0.113
H11D	0.909649	0.224849	0.440802	0.113
H11E	0.757100	0.132477	0.434789	0.113
C114	0.7349(8)	0.3406(11)	0.6315(5)	0.048(2)
H11F	0.772506	0.437884	0.665557	0.058

H11G	0.806148	0.302755	0.634387	0.058
C115	0.6193(7)	0.2620(9)	0.6708(5)	0.0396(17)
H11H	0.550254	0.301844	0.670570	0.059
H11I	0.652892	0.268830	0.729315	0.059
H11J	0.581425	0.165684	0.637245	0.059
C116	0.6287(9)	0.4414(9)	0.5297(6)	0.049(2)
H11K	0.578280	0.411547	0.471089	0.059
H11L	0.564417	0.442470	0.568985	0.059
C117	0.7249(11)	0.5822(11)	0.5461(7)	0.063(3)
H11M	0.779731	0.611275	0.602473	0.095
H11N	0.676731	0.643780	0.543679	0.095
H11O	0.782180	0.585171	0.502911	0.095
OW1	0.8925(4)	0.3160(5)	0.0277(3)	0.0247(9)
HW1A	0.917(8)	0.400(9)	0.057(5)	0.030
HW1B	0.898(8)	0.318(9)	-0.018(6)	0.030
OW2	0.4590(5)	0.1154(6)	0.4468(4)	0.0387(12)
HW2A	0.408(10)	0.148(10)	0.476(6)	0.046
HW2B	0.451(9)	0.141(10)	0.404(7)	0.046

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotopique équivalent (\AA^2) de complexe de terbium (III).

Atome	x	y	z	U(eq)
Tb1	0.50003(2)	0.26917(2)	0.77919(2)	0.01218(3)
O1	0.35336(15)	0.32101(14)	0.66104(9)	0.0202(3)
C2	0.2280(2)	0.2468(2)	0.61713(13)	0.0198(4)
O3	0.15207(18)	0.26841(18)	0.55276(10)	0.0331(4)
C4	0.1657(2)	0.1163(2)	0.64834(12)	0.0168(4)
C5	0.0287(2)	0.0246(2)	0.61119(13)	0.0225(4)
H5	-0.032755	0.040596	0.563067	0.027
C6	-0.0171(2)	-0.0909(2)	0.64548(14)	0.0237(4)
H6	-0.110884	-0.154549	0.621512	0.028
C7	0.0756(2)	-0.1122(2)	0.71520(13)	0.0201(4)
H7	0.047034	-0.190807	0.739573	0.024
C8	0.2113(2)	-0.01586(19)	0.74850(12)	0.0148(4)
N9	0.25506(17)	0.09636(16)	0.71597(10)	0.0134(3)
C10	0.3217(2)	-0.02683(19)	0.82459(12)	0.0161(4)
O11	0.29026(17)	-0.12767(15)	0.85862(10)	0.0256(3)
O12	0.43942(14)	0.07210(14)	0.84740(9)	0.0183(3)
O21	0.67234(15)	0.40547(14)	0.72257(9)	0.0205(3)
C22	0.7073(2)	0.5332(2)	0.72683(13)	0.0190(4)
O23	0.78635(18)	0.60583(16)	0.69135(11)	0.0315(4)
C24	0.6445(2)	0.60286(19)	0.78174(12)	0.0163(4)
C25	0.6713(2)	0.7419(2)	0.79490(14)	0.0227(4)
H25	0.732099	0.799993	0.769037	0.027
C26	0.6080(3)	0.7944(2)	0.84643(15)	0.0271(5)
H26	0.625204	0.889156	0.856502	0.033
C27	0.5190(2)	0.7067(2)	0.88328(14)	0.0220(4)
H27	0.475311	0.740407	0.919351	0.026
C28	0.49582(19)	0.56890(19)	0.86591(12)	0.0144(4)
N29	0.55794(16)	0.51867(16)	0.81639(10)	0.0138(3)
C30	0.39344(19)	0.45978(19)	0.89509(12)	0.0141(4)
O31	0.33322(15)	0.49398(14)	0.94491(9)	0.0187(3)
O32	0.37185(14)	0.33890(13)	0.86398(9)	0.0161(3)
O41	0.51358(15)	0.09266(15)	0.67333(9)	0.0216(3)
N42	0.62853(18)	0.08520(17)	0.71894(11)	0.0185(3)
O43	0.68607(15)	0.16218(15)	0.79059(9)	0.0207(3)
O44	0.68122(19)	0.00599(17)	0.69484(11)	0.0334(4)
O51	0.67075(15)	0.33846(15)	0.92039(9)	0.0165(3)

H51A	0.660(3)	0.382(3)	0.9565(16)	0.020
H51B	0.686(3)	0.270(3)	0.9418(15)	0.020
N101	0.08175(18)	0.27154(18)	0.90193(11)	0.0198(4)
H101	0.168(3)	0.345(3)	0.9205(16)	0.024
C102	0.0297(2)	0.2583(3)	0.80699(15)	0.0332(6)
H10A	-0.065105	0.186182	0.784811	0.040
H10B	0.094689	0.229933	0.781820	0.040
C103	0.0202(3)	0.3889(4)	0.77934(19)	0.0500(8)
H10C	-0.060211	0.405887	0.791918	0.075
H10D	0.006583	0.380928	0.718188	0.075
H10E	0.107933	0.464584	0.809989	0.075
C104	0.1239(3)	0.1529(2)	0.92620(17)	0.0292(5)
H10F	0.162474	0.167880	0.988778	0.035
H10G	0.200677	0.149765	0.902350	0.035
C105	0.0037(3)	0.0169(3)	0.8959(2)	0.0494(8)
H10H	-0.070696	0.017137	0.921720	0.074
H10I	0.039345	-0.055495	0.912497	0.074
H10J	-0.035482	0.001127	0.834002	0.074
C106	-0.0219(2)	0.2962(2)	0.94376(14)	0.0243(4)
H10K	-0.105154	0.211431	0.931327	0.029
H10L	-0.055292	0.366632	0.919300	0.029
C107	0.0414(3)	0.3414(2)	1.03872(15)	0.0282(5)
H10M	0.071014	0.270370	1.063624	0.042
H10N	0.029472	0.357857	1.062718	0.042
H10O	0.123855	0.425400	1.051472	0.042
N111	0.6932(4)	0.3040(2)	0.46071(18)	0.0583(9)
H111	0.746(4)	0.385(4)	0.486(2)	0.070
C112	0.7747(7)	0.2804(7)	0.3981(4)	0.0285(13)
H11A	0.731447	0.185843	0.366232	0.034
H11B	0.875252	0.298043	0.429056	0.034
C113	0.7619(3)	0.3861(3)	0.33511(18)	0.0430(7)
H11C	0.811474	0.376559	0.293613	0.064
H11D	0.661697	0.367465	0.305386	0.064
H11E	0.804647	0.478998	0.367836	0.064
C212	0.7075(10)	0.2705(8)	0.3729(5)	0.047(2)
H21A	0.770702	0.216938	0.377071	0.057
H21B	0.613059	0.212194	0.334331	0.057
C213	0.7619(3)	0.3861(3)	0.33511(18)	0.0430(7)
H21C	0.767151	0.354673	0.279214	0.064

H21D	0.698722	0.438796	0.328794	0.064
H21E	0.856755	0.443552	0.371640	0.064
C114	0.7568(7)	0.2279(6)	0.5383(4)	0.0391(6)
H11F	0.861511	0.259636	0.553805	0.047
H11G	0.730585	0.251187	0.589293	0.047
C115	0.6944(6)	0.0735(6)	0.5072(4)	0.0391(6)
H11H	0.731116	0.028253	0.552208	0.059
H11I	0.590888	0.042655	0.492407	0.059
H11J	0.721438	0.051080	0.457020	0.059
C214	0.6482(6)	0.1906(6)	0.5001(4)	0.0391(6)
H21F	0.572009	0.112730	0.459152	0.047
H21G	0.615180	0.214149	0.548147	0.047
C215	0.7787(6)	0.1625(6)	0.5291(4)	0.0391(6)
H21H	0.762113	0.084478	0.558209	0.059
H21I	0.809618	0.141784	0.480282	0.059
H21J	0.852377	0.242235	0.568428	0.059
C116	0.5622(7)	0.2805(7)	0.4381(4)	0.0424(7)
H11K	0.513776	0.187664	0.403839	0.051
H11L	0.542751	0.344734	0.400624	0.051
C117	0.4971(6)	0.2911(7)	0.5083(4)	0.0424(7)
H11M	0.395101	0.270879	0.483679	0.064
H11O	0.512309	0.225808	0.545007	0.064
H11P	0.541375	0.383370	0.541782	0.064
C216	0.5306(7)	0.3319(7)	0.4229(4)	0.0424(7)
H21K	0.546790	0.413627	0.396131	0.051
H21L	0.462082	0.253265	0.379097	0.051
C217	0.4694(6)	0.3511(7)	0.4925(4)	0.0424(7)
H21M	0.380118	0.366200	0.469470	0.064
H21N	0.451615	0.269667	0.518482	0.064
H21O	0.536272	0.429932	0.535506	0.064
OW1	0.31675(17)	0.89599(17)	0.02627(11)	0.0243(3)
HW1A	0.394(3)	0.922(3)	0.0562(18)	0.029
HW1B	0.318(3)	0.893(3)	-0.0257(19)	0.029
OW2	0.8653(2)	0.54781(19)	0.55265(12)	0.0331(4)
HW2A	0.845(3)	0.562(3)	0.597(2)	0.040
HW2B	0.854(3)	0.604(3)	0.523(2)	0.040



Insights into the structure of triethylammoniumbis(pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)): Crystallographic and theoretical study

Karima Benhamed, Boulanouar Messaoudi, Samira Louhibi, Thierry Roisnel & Leila Boukli-Hacene

To cite this article: Karima Benhamed, Boulanouar Messaoudi, Samira Louhibi, Thierry Roisnel & Leila Boukli-Hacene (2017) Insights into the structure of triethylammoniumbis(pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)): Crystallographic and theoretical study, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 658:1, 140-152, DOI: [10.1080/15421406.2017.1405667](https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1405667)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15421406.2017.1405667>



Published online: 08 Mar 2018.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Insights into the structure of triethylammoniumbis (pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)): Crystallographic and theoretical study

Karima Benhamed^a, Boulanouar Messaoudi^b, Samira Louhibi^a, Thierry Roisnel^c, and Leila Boukli-Hacene^a

^aLaboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algérie;

^bLaboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algérie; ^cInstitut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226), Université de Rennes 1, France

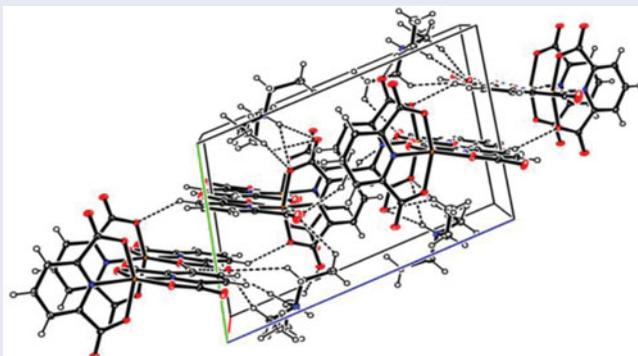
ABSTRACT

A synthesis of Fe(III) dipicolinate complex leads to a new crystalline structure of triethylammonium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)). This latter has been determined by single crystal X-ray diffraction analysis, and FT-IR spectroscopy. The title compound crystallizes in space group P-1 of triclinic system with cell parameters: $a = 7.9288(6) \text{ \AA}$, $b = 10.5262(9) \text{ \AA}$, $c = 14.2351(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.552(3)^\circ$, $\beta = 86.769(3)^\circ$, $\gamma = 70.266(3)^\circ$. The asymmetric unit contains an $[\text{Fe}(\text{pydc})_2]$ (pydc = pyridine-2,6-dicarboxylate) anion and a protonated triethylamine as a counter-ion. Fe ion is coordinated to two perpendicular tridentate ligands in their dianionic form (pydc^{2-}). In addition, the cation and the anion are involved in an extensive three-dimensional hydrogen-bond network which collaborates to the stabilization of the 3D supramolecular structure. The molecular structure was calculated using DFT/B3LYP method at 6–31G(d,p) basis set. The calculated results show that the optimized geometry reproduces well the crystal structure. Electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η), electrophilic (ω) and nucleophilic (N_v) descriptors of the title molecule have also been determined. Finally, Fukui functions (f_k^+ and f_k^-) and local nucleophilicity (N_{uk}) indexes were calculated and have been then evaluated.

KEYWORDS

Crystal structure; DFT calculations; dipicolinic acid; Fe(III) complex; Fukui function

GRAPHICAL ABSTRACT



CONTACT Leila Boukli-hacene  L_bouklihacene@mail.univ-tlemcen.dz; lilibou25@yahoo.fr  Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algérie.

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gmcl.

The asymmetric unit consist of $[\text{Fe}(\text{pydc})_2]$ anion and a protonated triethylamine as a counter-ion. Fe ion is present in +3 oxidation state. The two dipicolinate ligands are transmeridional with respect to each other displaying a dihedral angle of $92.46(6)^\circ$. The cohesion of the structure is stabilized by a three-dimensional network of hydrogen bonding interactions ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$).

1. Introduction

Polycarboxylate ligands have attracted much interest in coordination chemistry. Such importance is based on their ability to give stable chelates with different coordination modes. Among the polycarboxylic acids, the derivative of pyridine: pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H_2pydc) also known as dipicolinic acid, has a particular interest due to its biological functions and potential pharmacological activities. It is a natural compound involved in various metal chelation reactions related to the thermal resistance of certain bacteria spores [1–4] as well as activation [5] or inhibition [6, 7] of some metallo-enzymes. It is a desirable ligand because of its low toxicity and amphiphilic nature [8, 9]. It displays a large number of coordination modes due to the relative position of its carboxylate groups and nitrogen atom, with the potential to act as a bidentate, tridentate and/or bridging ligand [10, 11].

Recently, a large number of complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid has been extensively synthesized [12–20], but few articles have been reported on theoretical investigation of dipicolinic Fe complexes [21–23]. To the best of our knowledge, no calculations on reactivity descriptors of the studied complex have been reported.

In this perspective, we report here synthesis, new single X-ray structure and DFT calculations of triethylammonium bis (pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)). In this study, the IR spectra of the title compound are presented both experimentally and theoretically. In addition, the optimized geometry calculated by means of the density functional theory using B3LYP hybrid functional was compared with crystallographic data and the experimental vibrational modes were assigned with the calculated frequencies. The electronic chemical potential (μ) and chemical hardness (η) have been calculated using the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Finally, the Fukui functions were also determined.

2. Experimental section

2.1. General procedures

All reagents were purchased commercially (Sigma-Aldrich) and used without further purification. IR spectrum was recorded in the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ on a Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer using a KBr pellet.

2.2. Synthesis

The synthesis of the complex was carried out by a modified methodology based on that proposed by Soleimannejad et al. [24]. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid (36 mg, 0.22 mmol) and triethylamine (0.09 mL) were dissolved in 20 mL water and stirred for 1 h. To this solution, iron (II) nitrate nanohydrate (18 mg, 0.11 mmol) in 10 mL water was added with stirring

Table 1. Crystallographic parameters and summary of data collection for the titled compound.

Parameters	Value
Chemical formula	C ₁₄ H ₆ FeN ₂ O ₈ ·C ₆ H ₁₆ N
Mr	488.25
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Temperature (K)	150
a, b, c (Å)	7.9288(6), 10.5262(9), 14.2351(12)
α, β, γ (°)	72.552(3), 86.769(3), 70.266(3)
V (Å ³)	1065.50(15)
Z	2
No. of measured, independent and observed [I > 2σ(I)] reflections	14439, 4880, 4434
Rint	0.031
R[F ₂ > 2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.030, 0.078, 1.06
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.33, -0.50

for 30 mn at 60 °C. This solution was left evaporate slowly at room temperature. After three months, green crystals were obtained. This complex was characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and single crystal X-ray diffraction.

2.3. X-ray crystallography

Single crystal X-ray diffraction of the titled compound was performed at 150 K on a D8 VENTURE Bruker AXS diffractometer. X-ray data was collected using graphite monochromated Mo-Kα radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). (see Table 1 for basic X-ray data).

The structure was solved by direct methods using the *SHELXT* program [25], and then refined with full-matrix least-square methods based on F^2 (*SHELXL-2014*) [26]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. Except nitrogen linked hydrogen atom that was introduced in the structural model through Fourier difference maps analysis, H atoms were finally included in their calculated positions.

A summary of the crystallographic data and the structure refinement is given in Table 1. Further crystallographic parameters have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. 1496220; deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

3. Computational details

Among the theoretical quantum-chemical methods, the Density Functional Theory (DFT) [27–31] is currently the most widely used in the study of structure and reactivity of molecular systems [28, 32–34]. In this perspective, all calculations were carried out using the GAUSSIAN09 software package [35] and Gauss view 5.08 molecular visualization program [36]. The B3LYP (Becke three parameter Lee-Yang-Parr) hybrid functional [37–39] was used for the geometry optimization in the gas phase. The calculations were performed using the 6–31G(d,p) basis set. The harmonic vibrational frequencies were calculated using the optimized structure at the same theoretical level to characterize them as minima; no imaginary frequencies were found indicating that the optimized structure was stable. The 6–31G(d) basis set has been not only used to investigate stability and reactivity but also electronic structure properties of the model molecule. The global properties such as the electronic chemical potential μ [27, 40], the chemical hardness η [27, 41] and the chemical softness S [27] were obtained in terms of the electron energies of the frontier molecular orbitals HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), at the ground state

using the following equations:

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

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

$$S = 1/\eta \quad (3)$$

Using the electronic chemical potential and chemical hardness definitions, the global electrophilicity index (ω), measures the stabilization of energy when the molecular system acquires an additional electronic charge from the environment, was then given by Parr [42] as:

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (4)$$

Therefore, the global nucleoflicity index (N_u) for a given system, was defined [43–45] as:

$$N_u = E_{HOMO(N_u)} - E_{HOMO(TCE)} \quad (5)$$

where $E_{HOMO(N_u)}$ is the HOMO energy of the nucleophile within the Kohn-Sham scheme [44, 46] and $E_{HOMO(TCE)}$ is the HOMO energy of the tetracyanoethylene (TCE) taken as reference because it presents the lowest HOMO energy in a large series of molecules [43, 44].

Recently, the Fukui functions have been widely used for the prediction of chemical reactivity of molecules [37, 47–49]. Yang and Mortier had proposed the condensed Fukui functions f_k^+ , f_k^0 and f_k^- in a molecule with N electrons independent calculations are to be made for corresponding $N - 1$, N and $N + 1$ electron systems with the same molecular geometry [50]. These quantities were calculated with the Mulliken population analysis (MPA), Merz-Kollman scheme for fitting to electrostatic potentials (MK) and natural population analysis (NPA) using:

$$f_k^+ = q_k(N - 1) - q_k(N) \quad (\text{for nucleophilic attack}) \quad (6)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (\text{for electrophilic attack}) \quad (7)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} (q_k(N + 1) - q_k(N - 1)) \quad (\text{for radical attack}) \quad (8)$$

where q_k is the electronic population of atom k in a molecule.

Local electrophilicity ω_k and local nucleophilicity N_{uk} are defined by the equations:

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (9)$$

$$N_{uk} = N_u f_k^- \quad (10)$$

where ω and N_u are the global electrophilicity and nucleophilicity indexes.

In addition, the local softness [51] used to describe the reactivity of atoms in molecule was defined as:

$$s_k^+ = S f_k^+ \quad (11)$$

$$s_k^- = S f_k^- \quad (12)$$

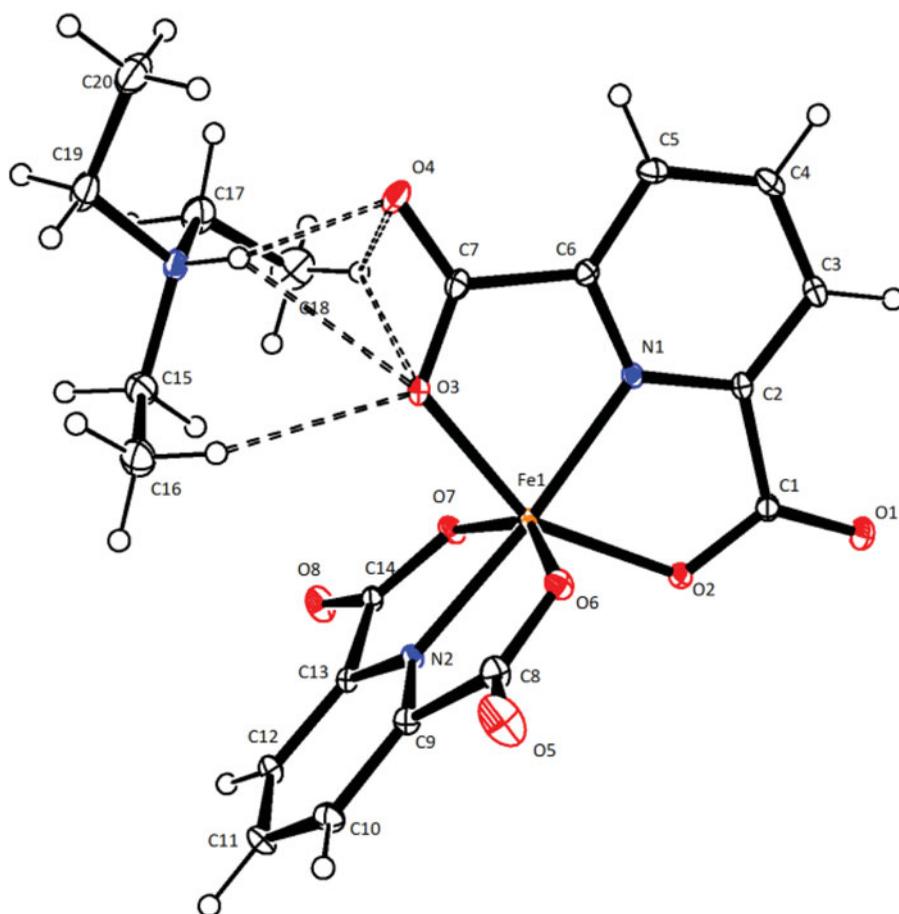


Figure 1. View of the title compound showing atomic labeling scheme and 30% probability level displacement ellipsoids.

4. Results and discussion

4.1. Description of the structure

The numbering scheme of non-hydrogen atoms along with the thermal vibrational ellipsoids of the compound are shown in Figure 1. Selected bond lengths and angles are given in Table 2. Hydrogen bonds are listed in Table 3.

The asymmetric unit contains an $[\text{Fe}(\text{pydc})_2]$ ($\text{pydc} = \text{pyridine-2,6-dicarboxylate}$) anion and a protonated triethylamine as a counter-ion. Fe ion is present in +3 oxidation state and is coordinated to two perpendicular tridentate ligands in their dianionic form (pydc^{2-}), resulting in a monoanionic complex. The two dipicolinate ligands are transmeridional with respect to each other displaying a dihedral angle of $92.46(6)^\circ$.

Fe ion has distorted octahedral coordination geometry due to the structural requirements of the ligand. The axial positions are occupied by pyridine nitrogen atoms N1 and N2, while the equatorial plane is formed by four carboxylic groups (O2, O3, O6 and O7). N1-Fe1-N2 angle deviate from linear to $169.54(5)^\circ$, confirming the distorted octahedral geometry. This distortion is more pronounced in O2-Fe1-O3, O6-Fe1-O7 angles which are $151.68(5)^\circ$ and $150.88(5)^\circ$ respectively, indicating that the four oxygen atoms of the carboxylic groups of two

Table 2. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for the titled compound.

Bond lengths (Å)	X-ray
Fe1–O3	2.0346(11)
Fe1–O2	2.0077(11)
Fe1–O7	2.0223(11)
Fe1–O6	2.0081(11)
Fe1–N1	2.0599(12)
Fe1–N2	2.0753(12)
O3–C7	1.2907(19)
O2–C1	1.2989(18)
N1–C6	1.3299(19)
N1–C2	1.3282(18)
C7–O4	1.2269(19)
C1–O1	1.2252(19)
Bond angles (°)	X-ray
O2–Fe1–O6	92.99(5)
O7–Fe1–O3	90.64(5)
O2–Fe1–N1	76.29(5)
O6–Fe1–N1	97.59(5)
O3–Fe1–N1	75.73(5)
O6–Fe1–N2	75.67(5)
O7–Fe1–N2	75.30(4)
C2–N1–Fe1	118.56(10)
C6–N1–Fe1	119.21(10)
C7–O3–Fe1	120.00(9)
C1–O2–Fe1	120.33(10)

pydc²⁻ moieties are not planar. Moreover, the ligands are nearly planar with the largest deviations from planarity are observed in the positions of the carboxylic atoms (C1 and C7) for one ligand and (C8 and O5) for the second ligand. These deviations indicate a slight rotation of each carboxylate group from its respective ligand, with torsional angles of 4.45(12)° for the C1 group, 3.41(14)° for the C7 group, 3.18(15)° for the C8 group and 3.81(14)° for the C14 group.

Fe–O and Fe–N bond lengths are comparable to similar compounds [52–56]. Fe–O distances range from 2.0077(11) Å to 2.0223(6) Å, and Fe–N distances are 2.0600(13) Å and 2.0753(12) Å.

The presence of the triethylammonium leads to the formation of an ion-pairing, metal-organometallic Fe(III) complex in which the cation and the anion are involved in an extensive three-dimensional hydrogen-bond network (see Figure 2 and Table 3).

Table 3. Hydrogen bonds for the titled compound.

D–H···A	d(D–H) (Å)	d(H···A) (Å)	d(D···A) (Å)	∠(DHA) (°)
N(3)–H(3A)···O(3)	0.84(2)	2.57(2)	3.2270(19)	135.7(18)
N(3)–H(3A)···O(4)	0.84(2)	2.02(2)	2.8337(19)	163.(2)
C(3)–H(3)···O(1) ^{#1}	0.95	2.43	3.248(2)	144
C(5)–H(5)···O(6) ^{#2}	0.95	2.38	3.166(2)	140
C(10)–H(10)···O(7) ^{#3}	0.95	2.31	3.262(2)	177
C(12)–H(12)···O(2) ^{#4}	0.95	2.38	3.1770(19)	141
C(15)–H(15B)···O(8) ^{#5}	0.99	2.54	3.418(2)	147
C(16)–H(16A)···O(3)	0.98	2.55	3.312(2)	134
C(17)–H(17)···O(1) ^{#6}	0.99	2.51	3.403(2)	150

Symmetry codes: #1: 2-x, -y, 1-z; #2: 1-x, 1-y, -z; #3: -1+x, y, z; #4: 1-x, 2-y, -z; #5: 1-x, 2-y, -z; #6: x, 1+y, z

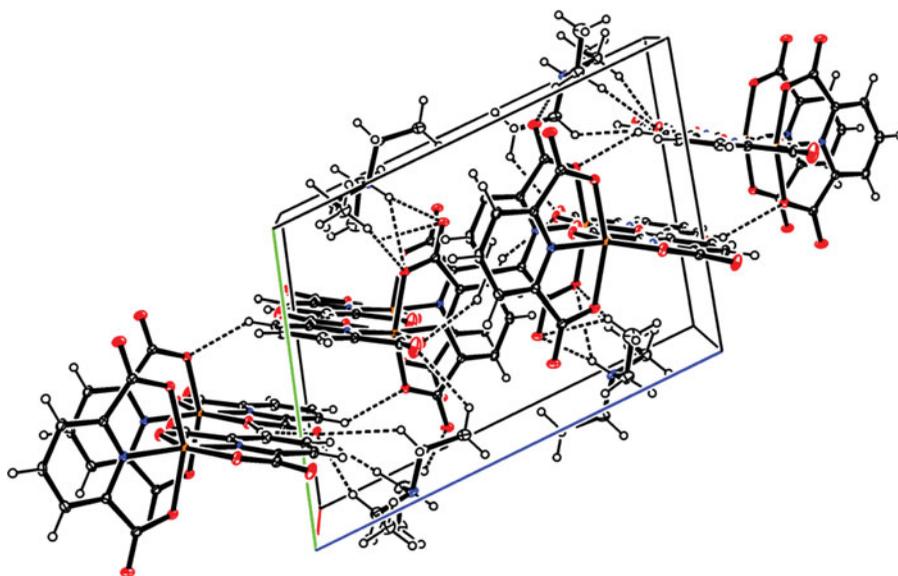


Figure 2. Cristal packing diagram showing hydrogen bond interactions.

In addition to hydrogen bonding, other non-covalent interactions between adjacent molecules ($C8-O5 \cdots Cg(N1-C2-C3-C4-C5-C6) = 3.0103(16) \text{ \AA}$ and $C14-O8 \cdots Cg(N2-C9-C10-C11-C12-C13) = 3.3802(15) \text{ \AA}$) collaborate to the stabilization of the 3D supramolecular structure.

4.2. Theoretical calculations

4.2.1. IR spectroscopy

Theoretical spectrum for the title complex was calculated by DFT/B3LYP method at 6-31G(d,p) basis set. Both theoretical and experimental spectra have been determined and presented in Figure 3.

The experimental iron (III) complex spectrum is not similar with that of the ligand [57]. All the bands involving O–H motions of the carboxylate ground state disappeared, and were transformed into the asymmetric ν_{asCOO^-} at 1674 cm^{-1} (1690 cm^{-1} in the theoretical spectrum) and the symmetric ν_{sCOO^-} at 1334 cm^{-1} (1324 cm^{-1} in the theoretical spectrum) of $[Fe(pydc)_2]$ respectively, indicating that both carboxylic groups took part in coordination. The difference between ν_{asCOO^-} and ν_{sCOO^-} is used to determine the coordination mode in the complex obtained [58, 59]. Thus the value of $\Delta(\nu_{asCOO^-} - \nu_{sCOO^-})$ is higher than 200 cm^{-1} indicating that the carboxylate group coordinated to Fe(III) ion is in the unidentate mode. Moreover, two new absorption peaks were observed at about 439 cm^{-1} and 591 cm^{-1} , which were attributed to the stretching of N–Fe and O–Fe bond respectively [60], which confirms the formation of the complex.

4.2.2. Structural analysis

A perspective view of the studied compound, geometry optimization shown in Figure 4 have been performed at B3LYP/6-31G(d,p) level of theory and the calculated results are listed in Table 4. Thus, the comparisons between the experimental crystallographic values and the given calculations can be straighter forward.

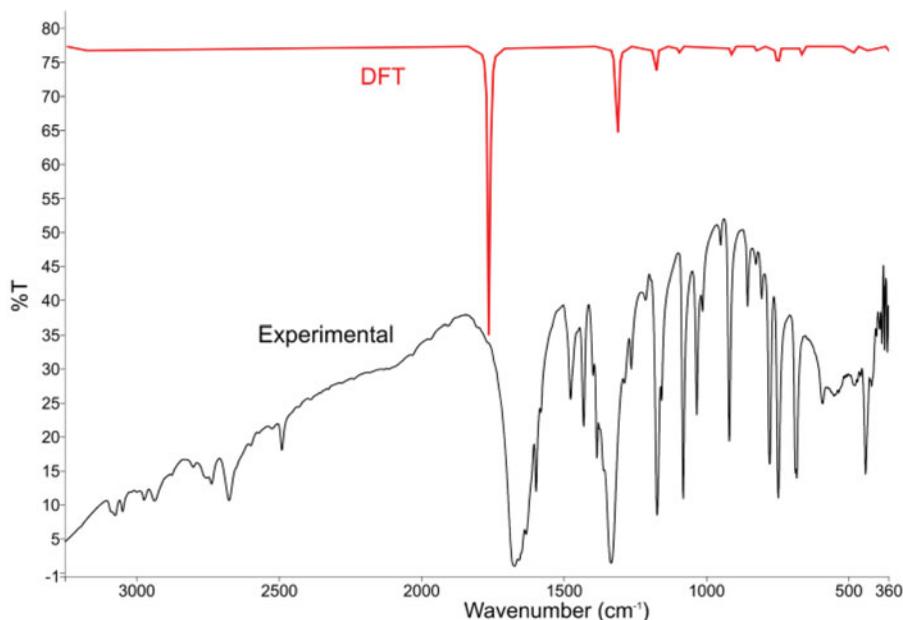


Figure 3. Experimental and calculated FT-IR spectra for the titled compound.

The intermolecular interactions in the solid state have evident influences on some bond lengths and angles. Comparing the predicted values with the experimental ones, it can be found that the biggest difference in bond length occurs at bond Fe1–N2 with a difference of 0.20923 Å. When coming to the bond angles, the biggest variation between the experimental and predicted values can be noticed at the bond angle O7–Fe1–N2 with the difference being 7.598°. Moreover, the biggest difference found for torsion angles is at the C6–N1–C2–C1 with a value of 3.99°. Deep comparisons indicate that, although the existence of some geometrical parameters differences between experiments and predictions, the optimized geometry of complex resembles very closely to its corresponding crystal structure and then B3LYP/6-31G(d,p) level of theory can provide satisfying calculational precision for the system studied here even though, calculations pertain to the gas phase, and the experimental data are for the solid state.

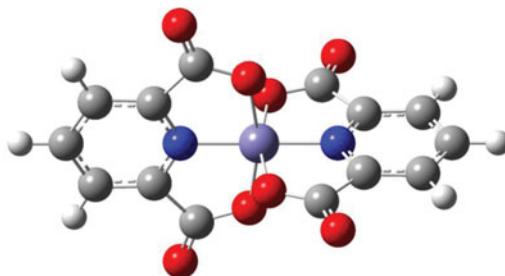


Figure 4. Optimized geometry of the title complex at B3LYP/6-31G(d,p) theoretical level in the gas phase. Colors assigned to each element: red, oxygen; light blue, iron; blue, nitrogen; gray, carbon and white, hydrogen.

Table 4. Bond lengths (Å), bond angles (°) and torsion angles (°) by X-ray data and by theoretical calculations at the DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

Bond lengths (Å)	X-ray	B3LYP/6-31G(d,p)
Fe1–O3	2.0346(11)	1.93061
Fe1–O2	2.0077(11)	1.93061
Fe1–O7	2.0223(11)	1.93046
Fe1–O6	2.0081(11)	1.93046
Fe1–N1	2.0599(12)	1.86578
Fe1–N2	2.0753(12)	1.86607
O3–C7	1.2907(19)	1.31155
O2–C1	1.2989(18)	1.31155
N1–C6	1.3299(19)	1.33179
N1–C2	1.3282(18)	1.33179
C7–C6	1.510(2)	1.52476
C1–C2	1.514(2)	1.52476
C7–O4	1.2269(19)	1.22367
C1–O1	1.2252(19)	1.22367
Bond angles (°)	X-ray	B3LYP/6-31G(d,p)
O2–Fe1–O6	92.99(5)	90.873
O7–Fe1–O3	90.64(5)	90.873
O2–Fe1–N1	76.29(5)	82.918
O6–Fe1–N1	97.59(5)	97.102
O3–Fe1–N1	75.73(5)	82.918
O6–Fe1–N2	75.67(5)	82.898
O7–Fe1–N2	75.30(4)	82.898
C2–N1–Fe1	118.56(10)	117.607
C6–N1–Fe1	119.21(10)	117.607
C7–O3–Fe1	120.00(9)	115.516
O4–C7–O3	124.76(14)	126.984
O3–C7–C6	114.00(13)	112.583
N1–C6–C7	111.05(13)	111.376
C1–O2–Fe1	120.33(10)	115.516
O1–C1–O2	125.40(14)	126.984
O2–C1–C2	113.44(12)	112.583
N1–C2–C1	111.25(12)	111.376
Torsion angles (°)	X-ray	B3LYP/6-31G(d,p)
Fe1–O3–C7–O4	176.92(12)	180.00
Fe1–O3–C7–C6	0.53(17)	0.00
C2–N1–C6–C7	178.07(12)	180.00
Fe1–N1–C6–C7	0.23(15)	0.00
O4–C7–C6–N1	177.37(14)	180.00
O3–C7–C6–N1	0.19(18)	0.00
Fe1–O2–C1–O1	177.52(12)	180.00
Fe1–O2–C1–C2	3.32(17)	0.00
C6–N1–C2–C1	176.01(12)	180.00
Fe1–N1–C2–C1	1.85(15)	0.00
O1–C1–C2–N1	179.95(14)	180.00
O2–C1–C2–N1	0.86(18)	0.00
O6–Fe1–N1–C2	88.52(12)	90.00
O6–Fe1–O3–C7	97.10(12)	97.048

4.2.3. Frontier orbitals analysis and related molecular properties

We propose to justify theoretically the coordination of metal with the ligand observed experimentally by different theoretical approaches using descriptors reactivity based on functional density theory (DFT) such as electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η), electrophilicity (ω), nucleophilicity (N_u) and Fukui indexes. The Fukui indexes f_k^\pm of the title compound are summarized in Table 5. The ω and the N_u are reported in Table 6.

In the following population analysis, the Mulliken method, the electrostatic potential based MK and the natural population analysis NPA were considered.

Table 5. Fukui indexes (f_k^+ and f_k^-) and local nucleophilicity N_{uk} calculated by Mulliken Population Analysis(MPA), Merz-Singh-Kollman (MK), and Natural Population Analysis(NPA).

Atoms		N1	O1	O2	O3	O4
Local	f_k^+	0.01020	-0.06255	-0.00054	-0.00054	-0.06255
indexes	f_k^-	0.02180	-0.07781	-0.04574	-0.04574	-0.07781
MPA	N_{uk}	0.11983	-0.42780	-0.25150	-0.25150	-0.42780
Local	f_k^+	0.08236	-0.08768	-0.05883	-0.05883	-0.08768
indexes	f_k^-	0.07463	-0.09856	-0.07081	-0.07081	-0.09856
MK	N_{uk}	0.41031	-0.54190	-0.38933	-0.38933	-0.54190
Local	f_k^+	0.00366	-0.03899	-0.00645	-0.00645	-0.03899
indexes	f_k^-	-0.00623	-0.04175	-0.03869	-0.03869	-0.04175
NPA	N_{uk}	-0.03425	-0.22955	-0.21272	-0.21272	-0.22955

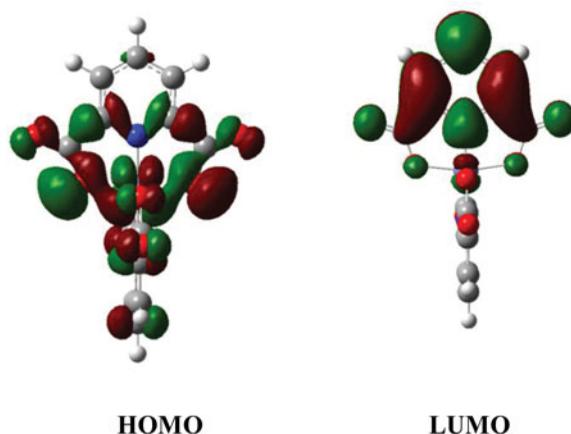
Table 6. HOMO and LUMO energies, energy gap, electronic chemical potential μ , chemical hardness η , global electrophilicity ω and global nucleophilicity N_u .

HOMO (au)	LUMO(au)	E_{GAP} (au)	μ (au)	η (au)	ω (eV)	N_u^a (eV)
-0.13305	0.03629	0.16934	-0.04838	0.16934	0.18805	5.49810

^aThe HOMO energy of the reference system tetracyanoethylene is -0.3351 eV calculated at the same level of theory.

The electronic frontier orbitals are extremely responsible for chemical reactivity and stability of a given molecular system [61–63]. Parr and Yang demonstrated that most of the electron frontier theory of chemical reactivity can be derived from DFT [64]. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for the complex are shown in Figure 5. The HOMO energy is often associated with the electron donating ability of a molecule; such that high energy values of HOMO are likely to indicate a tendency of the molecule to donate electrons [65]. The LUMO energy is related to the electron affinity [33]. The molecule having the higher energy gap is more stable, less reactive and is also termed as hard molecule and vice versa [66]. The negatives values of HOMO energy and chemical potential indicate that the complex under study is a stable compound.

In Figure 5, we can see that the electronic density (HOMO) is very important on the atoms showing nucleophilic sites (O2, O3 and N1) that would be attacked by the electrophile; the

**Figure 5.** Frontier molecular orbital representation.

iron atom in this case. However, it is clearly shown that the electronic density is very pronounced on the other atoms that have nothing to do with iron (in terms of complexation) when looking at the LUMO molecular orbital.

The most important local reactivity parameter is without doubt the Fukui function that was introduced by Parr and Yang [61, 64]. High value of f_k^+ and f_k^- implies high capacity of the atom to accept and donate electrons, respectively. Highly nucleophilic atoms are those presenting noticeable values of f_k^- index and, consequently, could be attacked by an electrophile. Conversely, atoms having large values of f_k^+ are highly electrophilic and then could more likely be attacked by a nucleophile.

The analysis of the values of local reactivity descriptors given in Table 5, show that O2, O3 and N1 atoms show the highest values of the local nucleophilicity N_{uk} and Fukui function values f_k^- for each privileged attack site of the molecule and this is found at all the three-population analysis used in this study. We have to note that the values of Fukui indices for O1(O4) and O2(O3) are relatively close but O2 (O3) is more reactive than O1(O4) that is blocked by the steric hindrance.

5. Conclusion

The mononuclear complex, triethylammonium bis (pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)) has been synthesized and characterized by X-ray single crystal diffraction and IR spectroscopic, and theoretically optimized using the density functional theory (DFT) with the B3LYP hybrid functional at 6-31G(d,p) basis set. Crystal structure analysis revealed an asymmetric unit containing $[\text{Fe}(\text{pydc})_2]$ anion and a protonated triethylamine as a counter-ion. Fe ion is present in +3 oxidation state and is coordinated to two perpendicular tridentate ligands in their dianionic form (pydc^{2-}) resulting in a six-coordinate geometry of the iron center. A comparison between the experimental and calculated structure showed a good agreement. The determination of preferred sites attack using local nucleophilicity indexes through Fukui functions shows that the studied compound possesses many active nucleophilic centers. The areas containing the oxygen atom for both carboxylic functions (O2 and O3) and nitrogen of the ligand have more opportunity to form bonds with the metal ion surface, by donating electrons to the metal. However, sites N1, O2 and O3 are most favorable for electrophilic attack. Global descriptors, such as electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η), electrophilicity (ω) and nucleophilicity (N_u) of the title molecule have also been determined and used to identify the stability and reactivity properties.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research.

References

- [1] Church, B. S., & Halvorson, H. (1959). *Nature*, 183, 124.
- [2] Chung, L., Rajan, K. S., Merdinger, E., & Crez, N. (1971). *Biophys. J.*, 11, 469.
- [3] Okabe, N., & Oya, N. (2000). *Acta Cryst. C*, 56, 1416.
- [4] Slieman, T. A., & Nicholson, W. L. (2001). *Appl. Environ. Microbiol.*, 67(3), 1274.
- [5] Martin, B. L. (1997). *Arch. Biochem. Biophys.*, 345, 332.
- [6] Pocker, Y., & Fong, C. T.O. (1980). *Biochem. J.*, 19, 2045.
- [7] Scapin, G., Reddy, S. G., Zheng, R., & Blanchard, J. S. (1997). *Biochem. J.*, 36, 15081.

- [8] Norkus, E., Stalnionienė, I., & Crans, D. C. (2002). *Chemija (Vilnius)*, 13(4), 194.
- [9] Khan, S., Nami, S. A. A., Siddiqi, K. S., Husain, E., & Naseem, I. (2009). *Spectrochim. Acta A*, 72, 421.
- [10] Chatterjee, M., Maji, M., Ghosh, S., & Mak, T. C. W. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 21, 3641.
- [11] Yang, L., Crans, D. C., Miller, S. M., la Cour, A., Anderson, O. P., Kaszynski, P. M., Godzala, M. E., Austin, L. D., & Willsky, G. R. (2002). *Inorg. Chem.*, 41, 4859.
- [12] Moon, D., & Choi, J. H. (2015). *Acta Cryst. E*, 71, 210.
- [13] Xu, C., Tian, G., Teat, S. J., & Rao, L. (2013). *Inorg. Chem.*, 52, 2750.
- [14] Aghabozorg, H., Roshan, L., Firoozi, N., Ghadermazi, M., & Bagheri, S. (2008). *Acta Cryst. E*, 64, m1208.
- [15] Tamer, O., Sariboga, B., Uçar, I., & Buyukgungor, O. (2011). *Spectrochim. Acta Part A*, 84, 168.
- [16] Soleimannejad, J., Aghabozorgb, H., & Sheshmanic, S. (2010). *Acta Cryst. E*, 66, m411.
- [17] Mistri, S., Zangrando, E., & Manna, S. C. (2013). *Inorg. Chim. Acta.*, 405, 331.
- [18] Uçar, I., Tamer, O., Sariboga, B., & Büyükgüngör, O. (2013). *Solid State Sci.*, 15, 7.
- [19] Ibotomba, U., Singh, R. K., Singh, B., Borah, M. J., Jasinski, J. P., & Golen, J. A. (2013). *J. Struct. Chem.*, 54(1), 116.
- [20] Tabatabaee, M., Abbasi, F., Kukovec, B. M., & Nasirizadeh, N. (2011). *J. Coord. Chem.*, 64(10), 1718.
- [21] La Porta, F. A., Giacoppo, J. O. S., Ramos, P. H., Guerreiro, M. C., & Ramalho, T. C. (2012). *Am. J. Chem.*, 2(5), 255.
- [22] Arabieh, M., & Platas-Iglesias, C. (2016). *Comput. Theor. Chem.*, 1090, 134.
- [23] La Porta, F. A., Ramos, P. H., de Resende, E. C., Guerreiro, M. C., Giacoppo, J. O. S., Ramalho, T. C., Sambrano, J. R., Andrés, J., & Longo, E. (2014). *Inorg. Chim. Acta.*, 416, 200.
- [24] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Hooshmand, S., Ghanbari, M., Manteghi, F., & Shamsipur, M. (2010). *J. Iran. Chem. Soc.*, 7(2), 405.
- [25] Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. A*, 71, 3.
- [26] Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. C*, 71, 3.
- [27] Parr, R. G. et al. (1989). *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York.
- [28] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev.*, 136(3), B864.
- [29] Dreizler, R. M. et al. (1990). *Density Functional Theory*, Springer: New York.
- [30] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46, 701.
- [31] Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). *J. Phys. Chem.*, 100, 12974.
- [32] Chermette, H. (1999). *J. Comput. Chem.*, 20, 129.
- [33] Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). *Chem. Rev.*, 103, 1793.
- [34] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). *Phys. Rev.*, 140(4), A1133.
- [35] Frisch, M. J. et al. (2009). *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
- [36] Dennington II, R. D. et al. (2009). *GaussView 5.08*, Wallingford CT.
- [37] Becke, A. D. (1993). *J. Chem. Phys.*, 98(7), 5648.
- [38] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, P. J. (1994). *J. Phys. Chem.*, 98(45), 11623.
- [39] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). *Phys. Rev. B*, 37(2), 785.
- [40] Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., & Palke, W. E. (1978). *J. Chem. Phys.*, 69, 3801.
- [41] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7512.
- [42] Parr, R. G., Szentpaly, L., & Liu, S. (1999). *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1922.
- [43] Domingo, L. R., Chamorro, E., & Pérez, P. (2008). *J. Org. Chem.*, 73, 4615.
- [44] Jaramillo, P., Domingo, L. R., Chamorro, E., & Pérez, P. (2008). *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 865, 68.
- [45] Domingo, L. R., & Pérez, P. (2011). *Org. Biomol. Chem.*, 9, 7168.
- [46] Schlegel, H. B. (1982). *J. Comput. Chem.*, 3, 214.
- [47] Pearson, R. G. (1999). *J. Chem. Educ.*, 76(2), 267.
- [48] Chandra, A. K., & Nguyen, M. T. (2002). *Int. J. Mol. Sci.*, 3, 310.
- [49] Chandrakumar, K. R. S., & Pal, S. (2002). *Int. J. Mol. Sci.*, 3, 324.
- [50] Yang, W. T., & Mortier, W. J. (1986). *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5708.
- [51] Yang, W., & Parr, R. G. (1985). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 82, 6723.
- [52] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Shamsipur, M., Saeedi, M., Ardalani, M., Bauzá, A., Mague, J. T., Frontera, A., & Habibi, M. (2015). *RSC Adv.*, 5, 72923.

- [53] Tabatabaee, M., Dadkhodaee, M., & Kukovec, B. M. (2013). *Polyhedron*, 51, 316.
- [54] Ansari, I. A., Sama, F., Shahid, M., Uddin, R., Arif, R., Khalid, M., & Siddiqi, Z. A. (2016). *RSC Adv*, 6, 11088.
- [55] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Mohammadzadeh, Y., Nasibipour, M., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Karami, E., & Shamsipur, M. (2011). *J. Iran. Chem. Soc.*, 8(1), 247.
- [56] Eshtiagh-Hosseiniy, H., Mirzaei, M., Yousefiy, Z., Puschmannz, H., Shokrollahix, A., & Aghaei, R. (2011). *J. Coord. Chem.*, 64(22), 3969.
- [57] Kolomenskii, A. A., & Schuessler, H. A. (2005). *Spectrochim. Acta A*, 61, 647.
- [58] Deacon, G. B., & Phillips, R. J. (1980). *Coord. Chem. Rev.*, 33, 227.
- [59] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B* 6th ed, JohnWiley & Sons: Hoboken.
- [60] Ferraro, J. R. (1971). *Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*, Plenum Press: New York.
- [61] Fukui, K. (1982). *Science*, 218, 747.
- [62] Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). *J. Chem. Phys.*, 83, 735.
- [63] Fukui, K., Yonezaw, T., & Shingu, A. (1952). *J. Chem. Phys.*, 20, 722.
- [64] Parr, R. G., & Yang, W. (1984). *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4049.
- [65] Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Rahoma, A. A. B., & Mesmari, H. (2010). *J. Mol. Struct.*, 969, 233.
- [66] Gece, G., Bilgic, S. (2009). *Corros. Sci.*, 51, 1876.

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse sont basés sur une double démarche confrontant l'expérience à la théorie. Dans un premier temps et partant de l'acide dipicolinique nous avons pu synthétiser une série des complexes métalliques présentant un intérêt biologique important. Toutes les structures reportées dans ce manuscrit ont été caractérisées par la diffraction des RX-monocristaux.

Une étude comparative a été effectuée aux moyens de calculs quantiques en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de programme GAUSSIAN09. Les calculs DFT nous ont permis de donner une image très complète de la structure et de la stabilité de nos complexes.

Dans cette étude les résultats des calculs théoriques ont été systématiquement comparés aux données expérimentales et une bonne concordance a été observée.

Mots clés: acide dipicolinique, ions métalliques, complexes, Diffraction des RX, DFT.

Abstract

In this work, two approaches are involved, where experimental results are compared to theoretical calculations. Starting from dipicolinic acid as ligand, series of metallic complexes of significant biological interest have been successfully synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction. A comparative study has been carried out by means of quantum calculations of density functional theory (DFT) method via the program GAUSSIAN09. DFT calculations provide a comprehensive depiction of complexes' structure including their stability.

In this study, the results of the theoretical calculations were systematically compared to the experimental data and a good agreement was observed.

Keywords: dipicolinic acid, metallic ions, complexes, Ray-X diffraction, DFT.

ملخص

يستند العمل المنجز في هذه الرسالة إلى مقارنة مزدوجة بين التجربة والنظرية. في البداية، و انطلاقاً من حمض الديبيكولينيك، تمكنا من تحضير سلسلة من المركبات المعدنية ذات الأهمية البيولوجية. كل البنيات المحصل عليها تم اخضاعها وتمييزها بواسطة الأشعة السينية أجريت دراسة مقارنة الحسابات الكمية لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستعمال برنامج GAUSSIAN09. لقد سمحت لنا حسابات DFT بإعطاء صورة كاملة عن بنية المركبات واستقرارها. في هذه الدراسة تمكنا من الحصول على مقارنة جيدة بين الحسابات النظرية والبيانات التجريبية.

كلمات مفتاحية: حمض الديبيكولينيك، شوارد معدنية، مركبات، الأشعة السينية، DFT.

Résumé de Thèse de Doctorat en Sciences de BENHAMED Karima
Université Abou-Bekr BELKAID - Tlemcen
Faculté des Sciences-Département de Chimie

Thème : Synthèse et étude structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire de complexes métalliques dérivés d'acide dipicolinique

Ce travail de thèse s'insère dans l'idée de « construire des ponts » entre l'expérience et la modélisation. Il se positionne dans une démarche globale visant, à moyen terme, à utiliser abondamment les résultats de la diffraction des rayons X (monocristal), qui demeure la première source d'informations sur la structure des molécules à trois dimensions, pour caractériser nos complexes synthétisés. Néanmoins, il nous est apparu très vite indispensable de déterminer des outils performants et fiables d'interprétations des résultats expérimentaux. C'est dans cette double démarche confrontant l'expérience et la théorie que s'inscrivent les résultats que nous allons présenter.

Au cours de cette thèse nous nous sommes principalement intéressés à synthétiser de nouveaux complexes métalliques dérivés d'acide dipicolinique (dpa), à les caractériser par la diffraction des rayons X monocristal et à les modéliser par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette thèse s'organise suivant trois chapitres principaux accompagnés d'une introduction, d'une conclusion générale et des perspectives envisagées avec en annexe des résultats cristallographique supplémentaires et l'article publié.

Après une introduction générale qui présente essentiellement les motivations et le contexte de ce travail, le premier chapitre servant de rappel bibliographique, comprend un aperçu sur l'importance de l'acide dipicolinique et ses complexes métalliques dans le domaine chimique, biologique, pharmaceutique et médicinal. La

capacité à donner des chélates stables à différents mode de coordination a justifié le choix de l'acide dipicolinique comme ligand. Ainsi que les méthodes quantiques utilisées pour l'étude théorique, à savoir les méthodes de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des ions métalliques, ainsi qu'une présentation des approches théoriques de la réactivité chimique telles que le potentiel chimique électronique, la dureté chimique, la nucléophilie, l'électrophilie et les fonction de Fukui.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté un aperçu théorique sur la cristallographie qui reste jusqu'à l'heure actuelle la première source d'informations sur les structures tridimensionnelles des molécules, ainsi nous avons pu synthétiser, une série des complexes métalliques avec des métaux de transition (Cobalt, Fer), métal pauvre (Aluminium), Lanthanides (Dysprosium, Terbium) et actinide (Thorium), dérivés de l'acide dipicolinique (dpa). Tous les composés obtenus ont été caractérisés par la diffraction des RX-monocristaux.

Deux aspects dans l'étude cristallographique sont remarquables :

- la détermination de la nature du solide.
- L'analyse de la symétrie : caractérisation de la maille, réseau, groupe ponctuel, groupe spatial.

L'objectif de notre investigation est la recherche des positions atomiques dans la maille. Ce repérage des atomes va conduire à l'architecture des molécules. On accédera ainsi aux longueurs des liaisons et aux valeurs des angles qu'elles forment. Cette étude qui conduit à déterminer la structure de la matière à l'échelle atomique est appelée : *Résolution structurale*. Après la résolution, la structure doit être affinée; cela consiste à rechercher les positions atomiques les plus précises possibles.

Les ions Fe^{III} et Al^{III} se trouvent dans une géométrie octaédrique déformée, tandis que les ions Dy^{III} et Tb^{III} sont octacoordinés. L'ion Th^{III} est coordonné à trois dipicolinates tridentés. Le cobalt est coordonné de deux manières différentes : la

manière classique c'est-à-dire un complexe mononucléaire $[\text{Co}(\text{dpa})_2]^{2-}$ et un complexe binucléaire $[\text{Co}(\text{dpa})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]$. Tous les complexes ont cristallisé avec le groupement triéthylammonium comme contre-ion. Les résolutions structurales ont représenté une source d'informations considérable sur la géométrie des complexes en trois dimensions, et seront largement utilisées ultérieurement dans la partie calculs DFT.

A la lumière du premier chapitre et afin de compléter l'étude expérimentale, le troisième est consacré à l'étude théorique des propriétés structurales de quelques complexes synthétisés en utilisant les méthodes de la théorie de fonctionnelle de la densité, qui apparaît comme étant la plus fiable du moment et donne de bons résultats sur des complexes métalliques. L'étude structurale consiste à déterminer les géométries les plus stables et les comparer avec les structures cristallines identifiées par la diffraction des RX-monocristaux.

Dans le contexte de cette étude théorique de la structure électronique et moléculaire des complexes, tous les calculs ont été effectués en utilisant le programme GAUSSIAN09. Les géométries ont été visualisées avec l'interface graphique du programme de visualisation moléculaire Gauss-View.

Nous avons utilisé la méthode hybride B3LYB qui présente l'avantage de tenir compte de la corrélation électronique d'une part et d'être moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes tenant compte de la corrélation électronique. Les niveaux de calcul B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYB/6-31G(d) semblent être adéquats pour l'optimisation des géométries de complexes $[\text{Fe}(\text{dpa})_2]^-$, $[\text{Al}(\text{dpa})_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{dpa})_2]^{2-}$, étant donné que les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de liaison, et angles de torsion) calculés pour les systèmes étudiés sont en bon accord avec celles des structures cristallines. Ceci, nous a permis de valider notre approche DFT en vue de l'analyse de la structure électronique de l'état fondamental.

Les fréquences vibrationnelles harmoniques des trois complexes sont calculées en utilisant les structures optimisées obtenues au même niveau de calcul pour les

caractériser au minima. L'absence des fréquences imaginaires indique que les structures optimisées sont stable.

Les descripteurs globaux de la réactivité tels que le potentiel chimique électronique (μ), la dureté chimique (η), l'électrophilie (ω) et la nucléophilie (Nu) ont également été déterminés et utilisés pour identifier les propriétés de la réactivité et de la stabilité des composés.

L'étude des propriétés de la réactivité consiste à prédire les sites d'attaque de l'électrophile (métal) en utilisant les approches de la réactivité chimique. L'analyse de population de Mulliken (MPA), l'analyse de population qui utilise des charges dérivant du potentiel électrostatique (MK) et l'analyse de population naturelle (NPA) s'avèrent être la plus fiables des méthodes de calcul des charges atomiques pour le calcul des indices de Fukui et des nucléophilies locales. L'atome d'azote et les atomes d'oxygène pour les deux groupements carboxyliques ont été confirmés comme étant les plus préférés pour former des liaisons avec l'ion métallique en fournissant des électrons au métal.

Les indices de réactivité locales et globales dérivant de la DFT sont très fiables pour la prédiction des sites d'attaques électrophile ou nucléophile à condition d'utiliser des méthodes performantes (B3LYP) pour les calculs énergétiques et géométriques des complexes et des analyses adéquates pour les charges et les populations électroniques (MPA, MK et NPA).

Notre étude théorique a pour but, en plus d'améliorer la compréhension de la structure des composés, analyser les propriétés de la réactivité globales et déterminer les sites potentiels de coordination de métal avec le ligand.

En conclusion, les bons résultats théoriques obtenus en comparant avec ceux de l'expérience nous invitent à mettre l'accent sur le fait que les approches théoriques proposées dans ce travail, permettent de prédire, confirmer et rationaliser les résultats expérimentaux.

Comme perspectives à notre travail, cette étude constitue une base de données indispensable pour les études ultérieures et nous encourage à élargir notre étude à d'autres complexes apparentés.

En annexe, je présente des résultats cristallographiques supplémentaires (les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotropique équivalent des complexes étudiés).

Une partie de notre travail a fait l'objet d'une publication dans *Molecular Crystals and Liquid Crystals* :

Karima Benhamed, Boulanouar Messaoudi, Samira Louhibi, Thierry Roisnel, and Leila Boukli-Hacene, Insights into the structure of triethylammoniumbis (pyridine-2,6-dicarboxylato-iron(III)): Crystallographic and theoretical study. *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS*, 2017, VOL 658, 140-152.