

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur

En Chimie

Spécialité : Physique Chimie Théorique, Chimie Informatique

Par SADI Achour

Thème

Prédictions structurelles de nouveaux ligands : anions $1X$ -tri- $R-\sigma^3\lambda^3$ -phosphacyclohexadiényles et leurs polyions par la méthode DFT et l'analyse NBO

Soutenue publiquement le 14 juillet 2021 devant le jury

M. AMARA Mourad	Professeur	l' U.S.T.H.B	Bab Ezzouar	Président
Mme. OUAMERALI Ourida	Professeur	l' U.S.T.H.B	Bab Ezzouar	Directrice de thèse
M. KELLOU Abdelhafid	Professeur	l'U.S.T.H.B	Bab Ezzouar	Examineur
M. ELKECHAI Aziz	Professeur	l'U.M.M.T.O	Tizi-Ouzou	Examineur
M. RAHMOUNI Ali	Professeur	l'UTM	Saida	Examineur
M. BOUFERGUENE Ahmed	Professeur	l' U. Alberta	Canada	Examineur

À mes chers parents

À mes frères et à mes sœurs

À mes proches et à mes amis (es)

« La philosophie est écrite dans ce très grand livre qui se trouve continuellement ouvert devant nos yeux (je veux parler de l'univers), mais il ne peut se comprendre si auparavant on n'a pas appris à comprendre la langue et à discerner les caractères dans lesquels il est écrit. Il est écrit en langue mathématique et les caractères en sont des triangles, des cercles et autres figures géométriques, sans le moyen desquels il est impossible d'en comprendre humainement aucune parole ; sans eux on erre vainement dans un labyrinthe obscur ». Galilée Galileo

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse, présenté dans ce manuscrit, a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique, Computationnelle et Photonique (LCTCP, Faculté de Chimie, USTHB) sous la direction scientifique de Madame Ourida OUAMERALI, Professeure à l'USTHB de Bab Ezzouar.

Je tiens avant tout à exprimer ma profonde reconnaissance à ma Directrice de thèse, Pr O. OUAMERALI, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir guidé avec ses lectures attentives, ses conseils judicieux et sa permanente disponibilité durant toutes ces années. Je la remercie respectueusement pour m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience et de ses connaissances dans le domaine de la Chimie Théorique.

Je tiens à remercier respectueusement et à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Mourad AMARA, professeur à l'USTHB de Bab Ezzouar, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur Abdelhafid KELLOU, Professeur à l'USTHB de Bab Ezzouar, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

Mes vifs et sincères remerciements vont à Monsieur Aziz ELKECHAI, professeur à l'UMMTO de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur Ali RAHMOUNI, Professeur à l'UTM de Saida, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

Mes vifs et sincères remerciements vont à Monsieur Ahmed BOUFERGUENE, Professeur à l'U. Alberta, d'Edmonton (CANADA), pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

J'adresse mes sincères et chaleureux remerciements à tous mes collègues du Laboratoire LCTCP ainsi qu'à tous mes ami(es) de la Faculté de Chimie sans oublier tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier respectueusement Monsieur Amar SAAL, Maitre de conférences à l'UMMTO de Tizi-Ouzou, pour avoir contribué, au tout début de ce travail de thèse, à la réalisation d'une partie de mes calculs.

Enfin, je tiens à remercier et à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille pour avoir été à mes côtés tout au long de mes études.

SOMMAIRE :

INTRODUCTION GÉNÉRALE :	2
Les phosphinines :	2
Anions phosphacyclohexadiényles :	3
Anions multiplement chargés :	4
Description du sujet :	5
Références :	7
CHAPITRE (I) : APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE	
I.1 INTRODUCTION :	11
I.2 CHIMIE COMPUTATIONNELLE :	11
I.2.1 QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE :	12
a) La chimie quantique :	12
b) La mécanique moléculaire :	13
c) Les méthodes semi-empiriques :	13
d) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	14
e) Les méthodes de simulation :	14
I.3 LA MÉCANIQUE QUANTIQUE (MQ) :	14
I.3.1 Repères historiques de la mécanique quantique :	15
I.3.2 Naissance de la Chimie Quantique (CQ) :	17
I.4 LA MÉCANIQUE MOLECULAIRE (MM) :	19
I.4.1 Les champs de force :	20
I.4.2 La Dynamique Moléculaire Classique (DMC) :	20
1.5 AUTRES MÉTHODES :	21
I.5.1 La méthode de Monte Carlo (MC) :	22
I.5.2 La méthode hybride ONIOM :	22
I.6 CONCLUSIONS :	23

Références :	24
CHAPITRE (II): MÉTHODES DE CALCUL UTILISÉES :	26
II.1 Rappel sur la méthode HFR :	27
II.1.1 Procédure itérative du champ autocohérent (SCF) :	28
II.1.2 Corrélacion électronique :	29
II.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :	29
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	30
II.2.2 Formalisme de Kohn-Sham :	31
II.2.3 Familles de fonctionnelles :	33
II.2.3.1 Fonctionnelles LDA (Approximation de densité locale) :	33
II.2.3.2 Fonctionnelles NLD (Approximation de densité non locale) :	34
II.2.3.2.1 Approximation du gradient généralisé :	34
II.2.3.2.2 Fonctionnelles d'échange GGA :	35
II.2.3.2.3 Fonctionnelles de corrélation GGA :	36
II.2.3.3 Fonctionnelles hybrides :	37
II.3 Le choix de la base :	39
II.3.1 Bases d'orbitales de Slater (STO, Orbitale de Type Slater) :	39
II.3.2 Bases d'orbitales gaussiennes (GTO, Orbitale de Type Gaussien) :	40
II.3.3 Autres bases :	40
II.3.4 Fonction contractées :	41
II.3.5 Fonctions de polarisation :	42
II.3.6 Fonctions diffuses :	42
II.4 ANALYSE DES POPULATIONS ÉLECTRONIQUES NBO :	42
II.4.1 Analyse de population naturelle :	47
II.4.2 Perturbation au second ordre et énergie de délocalisation (de stabilisation) $E^{(2)}$:	48
II.5 DFT CONCEPTUELLE (DFTC) ET DESCRIPTEURS DE RÉACTIVITÉ :	48

II.5.1 Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique :	48
II.5.2 Le potentiel chimique électronique et l'électronégativité :	49
II.5.3 La dureté et la mollesse :	50
II.5.4 L'indice d'électrophilie :	50
II.6 POLARISABILITÉ MOLÉCULAIRE (effets d'optique non linéaire ONL) :	51
II.7 LE MODÈLE CONTINUUM POLARISABLE (CPCM) :	51
Références :	55
CHAPITRE III : APPLICATION (1), PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-HYDROXY-$\lambda^3\sigma^3$-TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIENYLES	59
III.1. INTRODUCTION :	60
III.1.2 Détails Calculatoires :	60
III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :	61
III.2.1 Spectres Infra Rouge :	61
III.2.2 Paramètres géométriques :	63
III.2.2.1 Anions ayant des groupements méthyles (A1, A2 et B):	64
III.2.2.1.1 Longueur des liaisons des anions substitués en Méthyle :	64
III.2.2.1.2 Angles de valence des anions substitués en Méthyle :	65
III.2.2.1.3 Angles de torsion :	66
III.2.2.2 Anions ayant des groupements tertio-butyles :	67
III.2.2.2.1 Longueurs des liaisons :	67
III.2.2.2.2 Angles de valence :	68
III.2.2.2.3 Angle de torsion :	69
III.2.2.3 Conclusion :	70
III.2.3 LES EFFETS DE SOLVANT ET DU CONTRE-ION :	71
III.2.3.1 Aspect géométrique :	71
III.2.3.1.1 Structures A1 et A2 :	71

III.2.3.1.1.a Longueurs des liaisons :	71
III.2.3.1.1.b. Angles de valence :	73
III.2.3.1.1.c. Angle de torsion :	73
III.2.3.1.2 Structures fluorées B et D :	74
III.2.3.1.2.a Longueurs des liaisons :	74
III.2.3.1.2.b Angle de valence :	75
III.2.3.1.2.c Angles de torsion :	76
III.2.3.1.3 Structure C1 et C2 :	76
III.2.3.1.3.a. Longueurs des liaisons :	76
III.2.3.1.3.b. Angles de valence :	78
III.2.3.1.3.c. Angles de torsion :	78
III.2.3.2. ASPECT ÉNERGÉTIQUE :	79
III.2.3.2.1. Comparaisons de l'énergie $E_{(SCF)}$ dans différents milieux :	79
III.2.3.2.2. Comparaisons de l'énergie entre isomères $\Delta E_{(iso)}$ dans différents milieux :	80
III.2.3.3. Conclusion :	81
III.2.4. ANALYSE DES POPULATIONS PAR LA MÉTHODE NBO :	81
III.2.4.1. Introduction :	81
III. 2.4.2. Les composés substitués en méthyle (A1, A2 et B) :	81
III.2.4.2.a. Occupation des NBOs en densité électronique :	82
III.2.4.2.b. Hybridation des NBOs :	83
III.2.4.2.c Transfert intramoléculaire de charge :	84
III.2.4.2.d. Charges atomiques NBO (charges partielles) :	85
III.2.4.3. Les composés substitués en tertio-butyle (C1, C2 et D) :	86
III.2.4.3.a. Occupation des NBOs en densité électronique :	86
III.2.4.3.b. Hybridation des NBOs :	87
III.2.4.3.c. Transfert intramoléculaire de charge :	88

III.2.4.3.d. Charges partielles NBO :	89
2.4.4. Conclusion :	91
III.2.5. ANALYSE HOMO/LUMO ET DESCRIPTEURS DE RÉACTIVITÉ:	91
III.2.5.1 Introduction :	91
III.2.5.2 Énergies des orbitales frontières (HOMO/LUMO et Gap) :	91
III.2.5.3 Descripteurs de réactivité :	92
III.2.5.4 Conclusion :	93
III.2.6. SUSCEPTIBILITÉS ÉLECTRIQUES :	93
2.6.1 Introduction :	93
III.2.6.2 Résultats obtenus :	94
III.2.6.2.a Dipôles électriques :	94
III.2.6.2.b Polarisabilité moyenne :	94
III.2.6.2.c Première hyperpolarisabilité statique :	94
III.2.6.3 Conclusion :	95
III.3. CONCLUSIONS:	95
Références :	97
 CHAPITRE (IV), APPLICATION (2) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES SYSTÈMES MULTICHARGÉS (A1 &A2)	
IV.1 INTRODUCTION.....	100
IV.1.2 Détails calculatoires.....	100
IV.2 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	102
IV2.1 Paramètres géométriques.....	102
IV.2.1.1 Introduction.....	102
IV.2.1.2 Longueurs des liaisons des systèmes multichargés.....	102
IV.2.1.3 Angle de valence.....	104
IV.2.1.4 Angle de torsion.....	106

IV.2.1.5. Conclusion	110
IV.2.2. ANALYSE DES POPULATIONS ÉLECTRONIQUES (NBO).....	110
IV.2.2.1. Introduction.....	110
IV.2. 2.2 Systèmes neutres A1 & A2.....	111
IV.2.2.2.1 Population électronique et hybridation des NBOs dans les systèmes Neutre.....	111
IV.2.2.2.1.a Résultats obtenus par les spin-orbitales alpha.....	112
IV.2.2.2.1.b Résultats obtenus par les spin-orbitales béta	113
IV.2.2.2.2. Énergie de perturbation au second ordre $E_{(2)}$ des systèmes neutres....	113
IV.2.2.3 Systèmes dicationiques A1 & A2.....	115
IV.2.2.3.1 Population électronique et hybridation des NBOs dans les Dications	115
IV.2.2.2.1.a Résultats obtenus par les spin-orbitales alpha.....	115
IV.2.2.2.1.b Résultats obtenus par les spin-orbitales béta.....	116
IV.2.2.2.2. Énergie de perturbation au second ordre $E_{(2)}$ des systèmes neutres....	117
IV.2.2.4 Systèmes dianioniques A1 & A2 :.....	118
IV.2.2.4.1 Population électronique et hybridation des NBOs dans les dianions.....	118
IV.2.2.4.1.a Résultats obtenus par les spin-orbitales alpha.....	119
IV.2.2.4.1.b Résultats obtenus par les spin-orbitales béta.....	120
IV.2.2.4.2. Énergie de perturbation au second ordre $E_{(2)}$ des systèmes dianioniques.....	121
IV.2.2.5 Systèmes tricationiques A1 & A2.....	121
IV.2.2.5.1 Population électronique et hybridation des NBOs dans les trications.....	121
IV.2.2.5.2 Énergie de perturbation au second ordre $E_{(2)}$ des trications.....	123
IV.2.2.6 Systèmes monoanioniques A1 & A2.....	124
IV.2.2.6.1 Population électronique et hybridation des NBOs dans les monoanions.....	124

IV.2.2.6.2	Énergie de perturbation au second ordre $E_{(2)}$ des monoanions.....	125
IV.2.2.7	Systèmes monocationiques A1 & A2.....	127
IV.2.2.7.1	Population électronique et hybridation des NBOs dans les monocations.....	127
IV.2.2.7.2	Énergie de perturbation au second ordre $E_{(2)}$ des monocations.....	128
IV.2.2.8	Reconstitution des structures étudiées en utilisant les NBOs occupées.....	129
IV.2.2.9	Charges atomiques des systèmes multichargés.....	131
IV.2.2.10	Conclusion.....	132
IV.2.3	ASPECT ÉNERGÉTIQUE.....	133
IV.2.3.1	Introduction.....	133
IV.2.3.2	Comparaisons des énergies $E_{(SCF)}$, $E_{(HOMO)}/E_{(LUMO)}$ entre les deux formes	133
IV.3	CONCLUSION.....	135
	Références.....	136
	CONCLUSIONS GÉNÉRALE ET PERSPECTIVE.....	138
	ANNEXE.....	140

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-1 : principales longueurs des liaisons des anions A1 , A2 et B calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	64
Tableau III-2 : principaux angles de valence des anions A1 , A2 et B calculés au niveau théorique 6-311+G (d, p).....	65
Tableau III-3 : principaux angles de torsion des anions A1 , A2 et B calculés au niveau théorique 6-311+G (d, p).....	66
Tableau III-4 : principales longueurs des liaisons des anions C1 , C2 et D calculées au niveau théorique RB3LYP6-311+G (d, p).....	67
Tableau III-5 : angles de valence des anions C1 , C2 et D calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	69
Tableau III-6 : principaux angles de torsion des anions C1 , C2 et D calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	70
Tableau III-7 : comparaison des paramètres géométriques des anions A1 et A2 dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	72
Tableau III-8 : comparaison des paramètres géométriques des anions B et D dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	75
Tableau III-9 : comparaison des paramètres géométriques des anions C1 et C2 dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	77
Tableau III-10 : énergie $E_{(SCF)}$, des anions étudiés dans différentes phases, calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p) et les $\Delta E_{(SCF)}$ correspondantes comparées à l'état gazeux.....	80
Tableau III-11 : énergie $\Delta E_{(SCF)}$ entre différents états comparées à l'état gazeux, calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	80

Tableau III-12 : énergie $E_{(SCF)}$ entre isomères, dans différentes phases, calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	81
Tableau III-13 : analyse des populations NBO des anions A1 , A2 et B calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p).....	82
Tableau III-14 transferts de charge et énergies $E^{(2)}$ associées des composés A1 , A2 et B , calculés au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p).....	85
Tableau III-15: charges partielles NBO des anions A1 , A2 et B calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p).....	86
Tableau III-16 : analyse des populations NBO des anions C1 , C2 et D , calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p).....	87
Tableau III-17 transfert de charge et énergies $E^{(2)}$ associée des composés C1 , C2 & D , calculés au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p).....	89
Tableau III-18 : charge partielles NBO des anions C1 , C2 et D calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p).....	90
Tableau III-19 : Énergie $E_{(SCF)}$ des systèmes neutre et (mono, di)-anions.....	92
Tableau III-20 : Analyse HOMO/LUMO et descripteurs de réactivité.....	93
Tableau III-21 : moment électrique, polarisabilité moyenne et première hyperpolarisabilité statique des structures anioniques étudiées.....	95
Tableau IV-1 : description des calculs effectués suivant la charge totale du système.....	101

Tableau IV-2 : longueurs des liaisons des systèmes multichargés, calculées au niveau théorique U/R/ B3LYP/6-31+G (d, p).....	103
Tableau IV-3 : angles de valence, des systèmes multichargés, calculées au niveau théorique U/R/ B3LYP/6-31+G (d, p).....	105
Tableau IV-4 : angles de torsion, des systèmes multichargés, calculées au niveau théorique U/R/ B3LYP/6-31+G (d, p).....	107
Tableau IV-5 : hybridation des systèmes neutres A1 et A2 calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	111
Tableau IV-6 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes neutres A1 et A2 calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	114
Tableau IV-7 : hybridation des systèmes dicationiques A1 et A2 calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	115
Tableau IV-8 : énergie de perturbation, au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes dicationiques A1 et A2 , calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	117
Tableau IV-9 : hybridation des systèmes dianioniques A1 et A2 calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	119
Tableau IV-10 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes dianioniques A1 et A2 , calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	121
Tableau IV-11 : hybridation des systèmes tricationiques A1 et A2 calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p).....	122
Tableau IV-12 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes tricationiques A1 et A2 , calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p).....	123
Tableau IV-13 : hybridation des systèmes monoanioniques A1 et A2 calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p).....	124
Tableau IV-14 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes monoanioniques A1 et A2 , calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p).....	126
Tableau IV-15 : hybridation des systèmes monocationiques A1 et A2 calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p).....	127

Tableau IV-16 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes monocationiques A1 et A2, calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p).....	128
Tableau IV-17 distribution des charges partielles NBO calculées au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p).....	131
Tableau IV-18 : paramètres électroniques et énergétiques des poly-(anions/cations) calculés au niveau théorique U/R/B3LYP/6-311+G (d, p).....	133
Tableau A-1 : paramètres structuraux des anions A1 , A2 et B , calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	141
Tableau A-2 : paramètres géométriques des anions C1 , C2 et D , calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	143
Tableau A-3 : comparaison des paramètres géométriques des anions A1 et A2 dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	145
Tableau A-4 : comparaison des paramètres géométriques des anions B et D dans différents états, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	146
Tableau A-5 : comparaison des paramètres géométriques des anions C1 et C2 dans différents états, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p).....	148
Tableau A-6 : moment électrique, polarisabilité statique moyenne, première hyperpolarisabilité statique des structures anioniques étudiées au niveau théorique RB3LYP/6-31++G (d, p).....	150
Tableau A-7 : paramètres géométriques des polyions A1 de forme ‘cis’ calculés au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d, p).....	151
Tableau A-8 : paramètres géométriques des polyions de forme ‘trans’ calculés au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d, p).....	153

SYMBOLES ET ABBREVIATIONS UTILISÉS :

X^- : Nucléophile

R : Méthyle, Tertio-butyle

s, p, d : orbitales atomiques

Sp^λ : Type d'hybridation (λ : Paramètre d'hybridation)

M^+ : Cation métallique

σ^a : Nombre (a) de liaisons simples de type σ

λ^b : Nombre (b) de liaisons de type σ et de type π

σ : Liaison simple, orbitale liante

σ^* : Orbitale anti-liante

π : Liaison simple, orbitale liante

π^* : Orbitale anti-liante

LP : Orbitale non liante (paire libre)

LP^* : orbitale non liante virtuelle

$E^{(2)}$: Énergie de délocalisation (énergie nécessaire au transfert intramoléculaire de charge)

μ : Moment dipolaire électrique

α : Polarisabilité statique moyenne

β_{tot} : Première hyperpolarisabilité statique

I : Potentiel d'ionisation

A : Affinité électronique

χ : Électronégativité absolue

η : Dureté globale

S : Mollesse

μ_c : Potentiel chimique électronique

ω : Électrophilie

$E_{(SCF)}$: Énergie du champ autocohérent

$\Delta E_{(SCF)}$: Différence d'énergie E_{SCF} entre le système à N-é et le système à (N+1)-é

$\Delta E_{(iso)}$: Différence d'énergie E_{SCF} entre deux isomères

$\Delta E_{(SCF)s}$: Différence d'énergie en valeur absolue d'un même système dans deux milieux différents (gazeux et aqueux)

$\Delta E_{(SCF)c}$: Différence d'énergie en valeur absolue d'un même système dans deux états différents (gazeux et en présence d'un contre-ion)

$\Delta E_{(iso)g}$: Différence d'énergie (E_{SCF}) entre deux isomères à l'état gazeux

$\Delta E_{(iso)s}$: Différence d'énergie (E_{SCF}) entre deux isomères en solution

$\Delta E_{(iso)c}$: Différence d'énergie (E_{SCF}) entre deux isomères en présence d'un contre-ion

E_{HOMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée

E_{LUMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante

ΔE : $E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)}$ (gap)

MQ : Mécanique quantique

CQ : Chimie quantique

MM : Mécanique moléculaire

DM : Dynamique moléculaire

MC : Monte Carlo

ONIOM : méthode hybride, mécanique quantique-mécanique moléculaire

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

CDFT : DFT-conceptuelle

SCF : Champ autocohérent

NBO : Orbitale naturelle de liaison

NAO : Orbitale atomique naturelle

NHO: Orbitale Naturelle hybride

NPA: Analyse des populations naturelles

HF : Hartree Fock

HFR : Hartree-Fock-Roothaan

LCAO: Combinaison linéaire des orbitales atomiques

MPn : Møller-Plesset d'ordre n (n = 2...6)

IC : interaction de configuration

CC : Coupled-Cluster

CAS : Espace actif complet

B3LYP : Fonctionnelle hybride de la DFT

LDA : approximation de la densité locale

LSD : Densité locale de spin

NLD : Approximation de la densité non locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

STO : Orbitale de type Slater

OA : Orbitale atomique

SZ : Simple zêta

DZ : Double zêta

TZ : Triple zêta

GTO : Orbitale de type Gaussien

CGTO : Orbitale contractée de type Gaussien

Cc-pvXz : corrélation Cohérente-Valence polarisée X-zêta

CPCM : modèle continuum polarisable

SCRf : Champ de réaction autocohérent

ONL : optique non linéaire

TIC : transfert intramoléculaire de charge

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les ligands à base de phosphinines sont largement utilisés en chimie organique et organométallique, en chimie des coordinations, en catalyse homogène et en science des matériaux. Le développement de la chimie des phosphinines est étroitement lié à la découverte, à la synthèse ou à la conception de nouveaux ligands capables de fournir un moyen pratique de modifier, d'améliorer ou d'affiner les propriétés des centres métalliques en un temps raisonnable, dans le but d'élaborer des complexes stables, destinés à des fins diverses. Dans ce contexte, la chimie computationnelle est une approche théorique utile et indispensable puisque ses méthodes sont capables de donner accès à des mesures prédictives, à la fois quantitatives et qualitatives des propriétés et des paramètres structuraux de nouvelles espèces chimiques, lesquelles par la suite, peuvent servir à orienter ou à guider les travaux expérimentaux tout en gagnant énormément de temps. En effet, la chimie computationnelle devient de plus en plus partie intégrante de nombreuses études expérimentales concernant l'élaboration de nouvelles molécules destinées à tel ou tel domaine d'application.

Ce travail de thèse est une étude, purement théorique, qui vise à exploiter l'approche computationnelle pour prédire la possibilité d'existence de ligands anioniques, à base de phosphinine, inconnus jusqu'ici. Il s'agit de prédire la structure moléculaire de nouveaux ligands (*anions phosphacyclohexadiényles*) et de leurs ions, par la méthode DFT et l'analyse NBO, dans le but d'apporter une contribution au domaine de la chimie des phosphinines.

LES PHOSPHININES

Les phosphinines et leurs dérivés sont utilisés en tant que ligands, dans diverses applications en chimie et en science des matériaux, en raison de leurs excellentes capacités π -acceptrices. La première phosphinine synthétisée (*2, 4, 6-tri-Phényl- λ^3 -Phosphinine*) a été réalisée par G Märkl en 1966 [1]. Ashe III réalisa la synthèse de la phosphinine parente en 1971 [2].

Les exploits de ces derniers ont ouvert la voie à plusieurs groupes de recherche intéressés par l'étude des phosphinines et leurs dérivés, en se basant sur leurs applications dans divers domaines de la chimie [3-9]. Plusieurs articles et revues scientifiques liés à l'étude des phosphinines ont été publiés, tels que le développement de nouvelles voies de synthèse [10], la préparation et la fonctionnalisation des ligands à base de phosphinine et de leurs complexes de métaux de transition correspondants [11], la génération d'anions de phosphinine [12, 13] et leur application dans la catalyse homogène en servant de ligands stabilisateurs de

nanoparticules d'or [14-17]. Un rapport concis sur la chimie des phosphinines est rapporté dans les revues de Muller/Vogt et Pascal Le Floch [18, 19]. Toutes ces études montrent que ces ligands se comportent comme un excellent π -accepteur [20, 21].

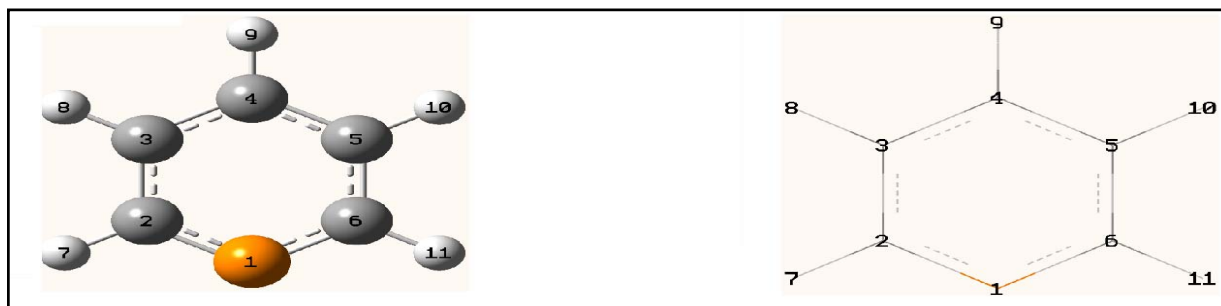


Figure I-1 : structures (bi et tri)-dimensionnelles de la phosphinine simple

À titre d'exemple, la phosphinine parente synthétisée par Asch III (voir fig. I-1) a été étudiée théoriquement, par la suite, en utilisant la méthode DFT/6-311+G (d, p), par O. Piechaczyk et al (O. Piechaczyk, Y. Jean, P Le Floch, *J. Org. Chem.*, **70**(12), 4637-46-42 (2005)).

La λ^3 -phosphinine présente des propriétés électroniques différentes, comparée à la pyridine, au benzène et à d'autres composés phosphorés trivalents en raison de l'électrophilie élevée de l'atome du phosphore par rapport aux autres atomes formant l'hétérocycle.

D'après l'échelle de Pauling, l'électronégativité du phosphore (2.1), du carbone (2.5) et de l'azote (3.0), permet de différencier la réactivité des liaisons P=C, N=C et C=C ; les liaisons P=C sont fortement polarisées.

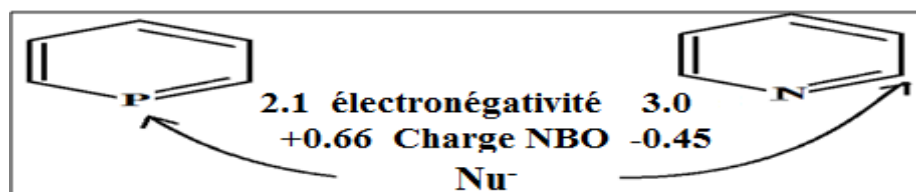


Schéma I-1 : site préférentiel d'une attaque nucléophile dans une pyridine et dans une phosphinine

Des calculs théoriques (P. Le Floch, B3PW91/6-31+G*) ont montré que la charge NBO du phosphore est positive alors que celle de l'azote est négative. En conséquence, un nucléophile attaque la pyridine sur le carbone en α de l'azote ; par contre, la même attaque se produit sur le phosphore de la phosphinine (voir le schéma I-1).

ANIONS PHOSPHACYCLOHEXADIÈNYLES

INTRODUCTION GENERALE

La réactivité des nucléophiles sur les phosphinines a fait l'objet de plusieurs études. À titre d'exemple, Märkl [1-5] et Ashe [6, 7] ont montré que des nucléophiles de nature variée peuvent attaquer le phosphore de la phosphinine pour donner naissance à l'anion phosphacyclohexadiényle correspondant suivant des modes de coordination variés.

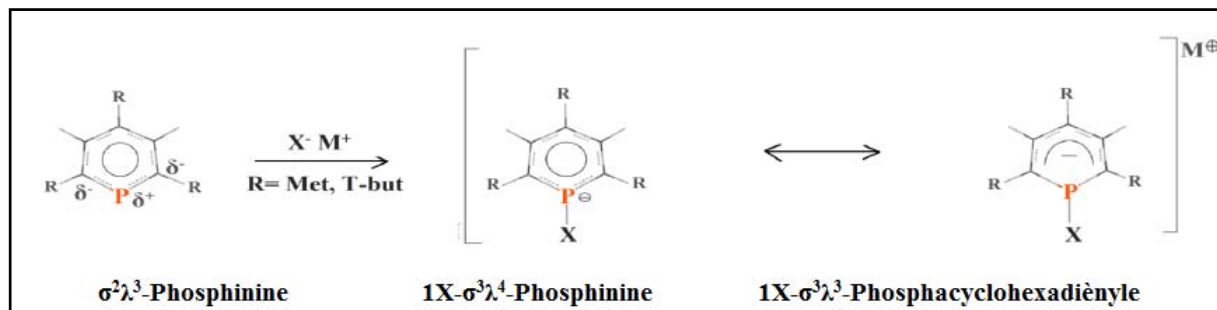


Schéma I-2 : formation d'un anion 1-X-phosphacyclohexadiényle à partir d'une attaque nucléophile sur une phosphinine

Les anions phosphacyclohexadiényles peuvent être distingués, à leur tour, des cyclohexadiényles par leur propriété de donneur ambidentate et leur comportement de coordination versatile [22]. La particularité structurale de ce type d'anions est l'existence d'une liaison covalente phosphore-nucléophile (P-X) et la discontinuité du système aromatique π au niveau de l'hétéroatome.

Les publications portant sur l'étude des anions 1-X-phosphacyclohexadiényles sont rares ; néanmoins, nous avons pu trouver quelques travaux qui traitent de ce type d'anions tel que l'article publié récemment (novembre 2018) par C Muller et al : le complexe de fer halide-phosphacyclohexadiényle substitué [23]. Ce dernier contient une liaison covalente P-X (où X = halogène).

ANIONS MULTIPLEMENT CHARGÉS

L'existence des anions multiplement chargés dans la phase gazeuse a été l'objectif principal des recherches expérimentales et théoriques pendant plusieurs décennies [24-25].

Un intérêt particulier est également porté aux changements de la structure électronique et de la géométrie moléculaire qui s'ensuivent quand le polyanion X^{n-} éjecte un électron pour former un $X^{(n-1)-}$. Ces changements dictent finalement si un tel processus d'éjection d'électrons est spontané et, par conséquent, le X^{n-} est un anion instable et vice-versa. Il existe seulement très peu d'exemples de polyanions stables jusqu'ici. Après l'observation de C_{60}^- , C_{60}^{2-} , et de C_{60}^{3-} en solution [26, 27], Limbach et al [28] ont réussi à détecter l'ion C_{60}^{2-} en phase gazeuse et affirment, avec cette découverte, que les dianions des fullerènes sont des molécules stables.

DESCRIPTION DU SUJET

Il a été bien établi qu'un nucléophile (X^-) attaque une $\sigma^2\lambda^3$ -phosphinine au niveau du phosphore électrophile pour former l'anion correspondant 1- X - $\sigma^3\lambda^3$ -phosphacyclohexadiényle, communément appelé dans la littérature, anion λ^4 -Phosphinine (voir *schéma I-2*). En partant de cette hypothèse, nous avons réalisé une étude purement théorique portant sur la prédiction de la structure moléculaire de nouveaux anions phosphacyclohexadiényles et de leurs ions, lesquels se seraient formés dans une telle attaque nucléophile (voir *schéma I-3*).

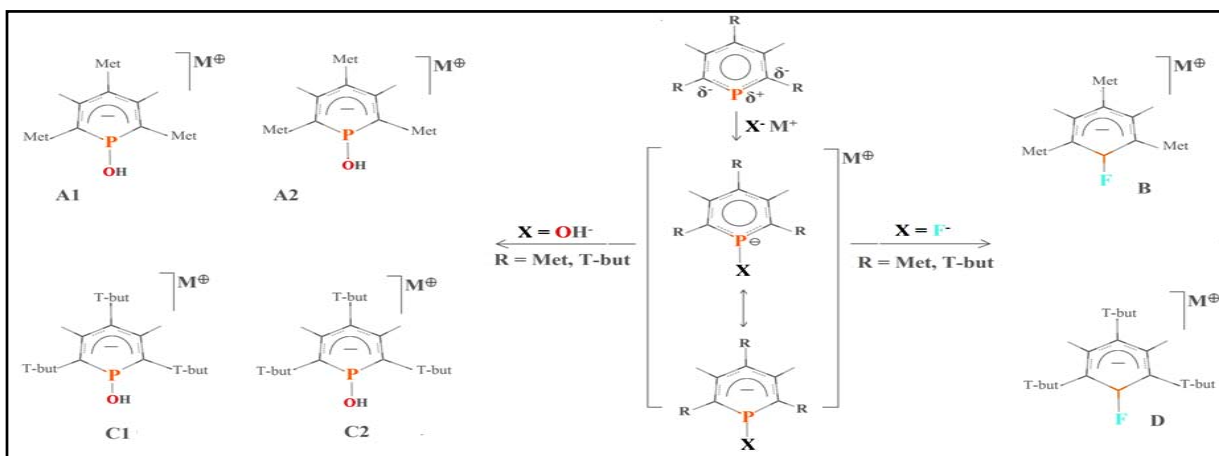


Schéma I-4 : résumé graphique de la formation de différents anions phosphacyclohexadiényles à partir d'une attaque nucléophile sur une phosphinine trisubstituée.

Cette thèse s'inscrit dans le thème entamé durant la formation Magister (de l'école doctorale *Physique Chimie Théorique Chimie Informatique, laboratoire CTCP*) regroupant à la fois les phosphinines et les polyions. Ainsi, le but recherché, à travers ce travail de thèse, est l'exploitation des méthodes computationnelles de chimie théorique dans le sens de la prédiction de la structure moléculaire, de ce type d'anions, afin d'apporter une contribution théorique au domaine de la chimie des phosphinines.

Le manuscrit présente les résultats de deux applications et est composé d'une introduction générale, de 4 chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est un aperçu sur la chimie computationnelle et ses méthodes utilisées dans la modélisation, lesquelles sont, soit strictement basées sur l'un ou l'autre des deux formalismes distincts classique ou quantique, soit des méthodes mixtes comme les méthodes QM/MM ou encore des méthodes semi-empiriques. En outre, un bref rappel historique sur la genèse de la mécanique quantique et la naissance de la chimie quantique a été rapporté.

INTRODUCTION GENERALE

Le chapitre (II) concerne la description des méthodes computationnelle utilisées dans ce travail de thèse, telles que la méthode DFT et l'analyse NBO. Les approches théoriques, ayant mené indirectement aux résultats recherchés, ont été également décrites, telles que la détermination des descripteurs de réactivité découlant de la DFT conceptuelle et l'évaluation de la première hyperpolarisabilité statique.

Le chapitre (III) est consacré à l'application (1) qui concerne l'étude de six nouveaux ligands (*anions phosphacyclohexadiényles*) et couvre plusieurs aspects théoriques : les paramètres géométriques obtenus par la méthode DFT ont été présentés et discutés ; la méthode NBO a été employée dans le but de faire l'analyse des populations électroniques des systèmes étudiés ; l'analyse HOMO/LUMO a été rapportée où, entre autres, les indices de réactivité ont été calculés indirectement en s'appuyant sur la DFT conceptuelle (*DFTC*) ; les effets de solvant (*modèle CPCM*) et du contre-ion sur nos composés ont été étudiés et discutés ; et en dernier, la réponse de ces systèmes à l'optique non linéaire a été étudiée, où entre autres, la première hyperpolarisabilité statique a été évaluée.

Le chapitre (IV) est consacré à l'application (2) qui concerne l'étude des systèmes multichargés relatifs aux deux premiers anions de l'application (1) où, les paramètres géométriques ont été présentés et comparés aux anions parents. Les modes normaux de vibrations ont été évalués et les fréquences imaginaires relevées ont été éliminées en retrouvant les structures d'équilibre correspondantes moyennant des calculs IRC. L'analyse des populations NBO a été rapportée et discutée et enfin, l'aspect énergétique de ces structures polyioniques a été discuté.

La conclusion générale est une synthèse des résultats obtenus et contient quelques projections et perspectives à réaliser à l'avenir dans le même thème.

Les résultats de l'application (1) de cette thèse ont été sanctionnés par une publication internationale dans le journal à comité de lecture (*Journal of Structural Chemistry*) intitulée : *Theoretical Study, NBO Analysis, HOMO/LUMO and First Static Hyperpolarizability for the Structural Prediction of New IX-Tri-R- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadienyl Anion Ligands Using DFT Calculations* (DOI : 10.1134/S002247662002002X). Les résultats de l'application (2) seront également proposés, prochainement, pour publication.

Références :

- [1] G. Markl. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 907 (1966).
- [2] A. J. Ashe III. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293–3295 (1971).
- [3] F. Mathey. *Heteroatom Chem.*, **6**, 1 (1992).
- [4] F. Mathey and P. Le Floch. *Coord. Chem. Rev.*, **771**, 178–180 (1998).
- [5] N. Mezaïlles, F. Mathey, and P. Le Floch. *Prog. Inorg. Chem.*, **49**, 455 (2001).
- [6] F. Mathey. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1578 (2003).
- [7] *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* / Ed. F. Mathey. Elsevier Science Ltd. Oxford, (2001).
- [8] M. Doux, A. Moores, N. Mezaïlles, L. Ricard, Y. Jean, and P. Le Floch. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2407 (2005).
- [9] P. Le Floch. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 627 (2006).
- [10] A. R. Hunter, R. J. Whitby, M. E. Light, and M. B. Hursthouse. *Tetrahedron Lett.*, **45**(41), 7633–7636 (2004).
- [11] J. Grundy and F. Mathey. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**(7), 1082–1084 (2005).
- [12] C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. D. Krom, and J. J. M. Weemers. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 187–202 (2013).
- [13] M. Doux, L. Ricard, and P. Le Floch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**(40), 4940–4944 (2003).
- [14] L. Weber. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 653 (2002).
- [15] F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, and F. Mathey. *Organometallics*, **15**(12), 2713–2719 (2009).
- [16] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, and N. Mézaïlles. *Organometallics*, **22**(9), 1960–1966 (2003).

- [17] G. O. Sorensen, L. Mahler, and N. Rastrup-Anderson. *J. Mol. Struct.*, **20**, 79 (1974).
- [18] C. Muller and D. Vogt. *Dalton Trans.*, 5505 (2007).
- [19] P. Le Floch. *Top Heterocycl. Chem.*, **20**, 147–184 (2009).
- [20] C. Wallis, D. McGuinness, P. D. Newman, R. P. Tooze, and P. G. Edwards. *Dalton Trans.*, 2178–2184 (2009).
- [21] G. Märkl. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **5**, 846–847 (2006).
- [22] C. M. Hoidn and R. Wolf. *Dalton Trans.*, **45**, 8875 (2016).
- [23] C. M. Hoidn, J. Leitl, C. G. P. Ziegler, I. G. Shenderovich, and R. Wolf. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2018), <https://doi.org/10.1002/ejic.201801135>
- [24] **a)** J. Simons, K. D. Jordan, *Chem. ReV.*, **87**, 535 (1987). **b)** J. Kalcher, A. F. Sax, *Chem. ReV.*, **94**, 2291 (1994). **c)** M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science*, **270**, 1160 (1995). **d)** G. R. Freeman, N. H. March, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4331 (1996).
- [25] R. T. Aplin, M. G. Moloney, R. Newby, E. J. Wright, *Mass Spectrom.*, **34**, 60 (1999).
- [26] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. kao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634 (1990).
- [27] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. A. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1050 (1991).
- [28] P. A. Limbach, L. Schweickhard, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marshall, J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6795 (1991).

**CHAPITRE (I) : APERÇU SUR LA CHIMIE
COMPUTATIONNELLE**

CHAPITRE (I) : **APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE**

I.1 INTRODUCTION :

La modélisation moléculaire porte sur le développement de modèles mathématiques, basés à la fois sur la mécanique classique et sur la mécanique quantique. Elle permet de simuler le comportement de la matière à l'échelle de l'infiniment petit. Grâce à l'outil informatique, elle est capable de simuler, de façon relativement précise, des systèmes chimiques dans le but de calculer les grandeurs caractéristiques physiques et d'en prédire les propriétés chimiques.

La précision des simulations est étroitement liée à la qualité des approximations et à l'évolution des machines de calcul (nombre de processeurs, vitesse d'exécution, capacité de mémoire et de stockage et visualisation graphique) et aux performances des logiciels utilisés. Le nombre d'opérations à virgule flottante par seconde et la capacité de mémoire sont d'importants paramètres, lesquels déterminent la capacité de réaliser des simulations, d'un système chimique de plus en plus gros, dans un délai raisonnable. Bien que le support théorique, pour la formulation de modèles, fût déjà prêt dans la première moitié du XX^e siècle, le développement de la modélisation moléculaire atteignant « sa vitesse de croisière » n'est intervenu qu'à la fin de ce dernier, grâce notamment, aux nombreuses percées technologiques dans le domaine de l'informatique où algorithmes, codes, programme, ..., packages à calculs numériques sont devenus la principale norme des activités scientifiques modernes.

I.2 CHIMIE COMPUTATIONNELLE :

Le nom de chimie computationnelle [1] prête souvent à confusion car il n'est pas strictement propre à la chimie théorique, laquelle exploite les lois de la chimie théorique afin d'appréhender et de comprendre le comportement de la matière à l'échelle de l'infiniment petit ; cependant, elle englobe toutes les études relatives à la chimie assistée par ordinateur.

La chimie computationnelle "*Computational Chemistry*" est une discipline de la chimie qui exploite des outils et des méthodes s'appuyant sur l'informatique pour appréhender, de façon théorique, les systèmes chimiques : atomes, molécules, macromolécules...solides. La traduction en français, au sens large, de ce nom peut désigner : la chimie assistée par ordinateur, parfois appelée aussi la chimie numérique ; c'est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différentes

CHAPITRE (I) : **APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE**

natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. L'adjectif "computationnelle", rarement utilisé en français, est tiré de l'anglais (*computational*) désignant les activités scientifiques utilisant l'ordinateur : la science de l'ordinateur ou la science informatique qui est l'équivalent anglais de *computer science* ou *computing science*. A titre d'exemple, la gestion des données chimiques (bases de données), qui ne concerne pas forcément la chimie théorique, peut s'apparenter aussi à la chimie computationnelle au sens numérique du terme.

I.2.1 QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE :

Bien que la chimie computationnelle ait un large sens et touche à plusieurs disciplines de chimie, nous allons nous focaliser sur celle faisant partie de la chimie théorique, laquelle est définie comme la modélisation des systèmes chimiques (modélisation moléculaire). En d'autres termes, c'est l'application d'un tel ou tel modèle théorique adéquat à une telle ou telle problématique.

Un modèle théorique est une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas afin d'aboutir à un modèle moléculaire capable de simuler les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles existants sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et théoriques et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus réaliste.

La chimie computationnelle est considérée, aujourd'hui, comme une nouvelle branche en lien avec les évolutions technologiques des ordinateurs et des logiciels de calcul ; elle est basée sur un ensemble de théories physiques où, les deux formalismes distincts (quantique et classique) fixent les bornes extrêmes des méthodes de modélisation en chimie computationnelle. D'après **F. Wieber et A. Hocquet** (<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02490889>), les méthodes de chimie computationnelles peuvent être classées en quatre grandes approches théoriques et d'après **E. Lewars** (*Computational Chemistry : Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, 2004, Kluwer Academic Publishers New York 2004*), elles peuvent être classées en cinq approches :

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

a) La chimie quantique :

C'est l'application de la mécanique quantique à la chimie et elle se définit comme une représentation quantique des molécules. Elle utilise exclusivement l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La résolution analytique de cette dernière étant impossible, pour les systèmes non hydrogénoïdes, ce qui a orienté les chimistes théoriciens vers la recherche d'approximations afin de la résoudre de manière approchée ou numérique. Ces approximations ont pour but de faciliter les calculs effectués par les ordinateurs, car le coût calculatoire augmente exponentiellement avec la taille de la molécule.

b) La mécanique moléculaire :

Elle s'appuie sur des théories plus simples, que les théories quantiques, et sur une conception classique de la liaison chimique. Elle s'inscrit dans le formalisme classique, dit newtonien, et est associée à l'étude des structures conformationnelles en chimie organique et nécessite une paramétrisation empirique adéquate afin de produire des résultats concordants avec les données expérimentales. Cette paramétrisation *ad hoc*, permet de calculer, en pratique, la structure conformationnelle des molécules les plus fréquentes en chimie organique.

Les deux formalismes, quantique et classique, fixent donc les bornes des méthodes de modélisation en chimie computationnelle.

c) Les méthodes semi-empiriques :

Dans les méthodes semi-empiriques, le protocole de calcul est beaucoup plus simplifié (par rapport à la méthode Hartree-Fock) en appliquant diverses applications complémentaires :

- La contribution des électrons internes est négligée ;
- Les électrons de valence sont représentés par une base minimale de Slater ;
- Certaines intégrales sont évaluées à l'aide de paramètres empiriques ;
- La plupart des intégrales multicentriques sont négligées.

Il existe de nombreuses méthodes semi-empiriques classées selon le nombre de simplifications (types d'interactions négligées) et de la paramétrisation utilisée : CNDO, MNDO, ..., AM1 et PM3.

CHAPITRE (I) : **APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE**

Elles constituent une espèce de voie intermédiaire et elles sont basées sur une formulation quantique de type *ab initio* nécessitant une paramétrisation inspirée de la mécanique classique.

d) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT basée sur la densité électronique. Elle est, de loin, la plus utilisée dans la chimie computationnelle. Basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, elle utilise non pas les fonctions d'ondes propres à chaque électron, comme dans le cas des méthodes *ab initio*, mais la densité électronique globale du système chimique. Cette densité nécessite la définition d'une fonction d'échange-corrélation dont l'expression mathématique doit être paramétrée, ce qui n'est pas le cas avec les méthodes *ab initio*. Cependant, elle est de type *ab initio*, selon ses concepteurs. Plusieurs méthodes basées sur différentes fonctionnelles de densité électronique sont utilisées de nos jours.

e) Les méthodes de simulation :

- ✓ **Dynamique Moléculaire (DM) :** études des molécules en mouvement.
- ✓ **Monte Carlo quantique :** Les méthodes Monte Carlo quantique (*Quantum Monte Carlo, QMC*) sont appliquées au calcul exact ou approché des valeurs moyennes quantiques issues de l'équation de Schrödinger.

I.3 LA MÉCANIQUE QUANTIQUE (MQ) :

La mécanique quantique (physique quantique) est un ensemble de théories physiques et de postulats, née au 20^e siècle, qui décrivent le comportement des atomes et des particules à l'échelle de l'infiniment petit.

La physique quantique a provoqué une révolution conceptuelle, radicalement différente de la physique classique, et ayant des répercussions jusqu'en philosophie puisque elle remet en cause le principe du déterminisme.

De nos jours, plusieurs domaines des sciences l'utilisent largement dans la recherche : en physique (la théorie quantique des champs, la physique de la matière condensée, la physique nucléaire, la physique des particules...et l'astrophysique), en chimie théorique (la chimie quantique) en mathématique (formalisation de la théorie des champs) et,

CHAPITRE (I) : **APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE**

récemment, en informatique (ordinateur quantique et cryptographie quantique). Avec la relativité générale d'Einstein, elle est considérée comme l'une des deux théories majeures du XX^e siècle.

Nombre d'applications technologiques découlent directement des théories quantiques : énergie nucléaire, transistor, diode, laser, circuit intégré, microprocesseur, résonance magnétique nucléaire, microscope électronique, imagerie IRM...etc.

La physique quantique est connue pour être en rupture avec le sens commun et nécessiter un formalisme mathématique complexe et ardu. La principale raison de sa complexité est que l'univers quantique se comporte très différemment de notre environnement (l'échelle macroscopique) en divergeant complètement, parfois même, en allant à l'encontre des lois et principes de la physique classique auxquels nous somme habitué.

La physique quantique est construite sur de nouveaux principes, postulats et concepts tels que, la quantification, la dualité onde-particule, la superposition des états, le principe d'incertitude (d'indétermination) d'Heisenberg, l'influence de la mesure sur le système à mesurer, la non-localité (intrication quantique) et la contra-factualité.

I.3.1 Repères historiques de la mécanique quantique :

À la fin du dix-neuvième siècle, l'état de la physique est considéré, par bon nombre de physiciens, comme globalement satisfaisant. Les physiciens de cette époque ont compris la chute des corps, la trajectoire des objets en mouvement, la thermodynamique, l'électricité et les phénomènes de l'électromagnétisme et de l'optique. Selon certains physiciens de cette époque, il ne reste pratiquement plus rien à découvrir, si ce n'est quelques rares expériences qui résistent aux physiciens et qui demeurent incompréhensibles comme le rayonnement des corps noirs conduisant à « la catastrophe ultraviolette », les raies spectrales observées des composés et l'effet photoélectrique (lesquels demeurent inexplicables par la mécanique classique).

Pendant ce temps, la révolution industrielle ayant déjà fait énormément de progrès depuis l'invention de la machine à vapeur, a atteint son apogée. L'ampoule électrique (inventée aux États-Unis par T. Edison) arrive massivement dans les foyers en Europe. C'est là que le rayonnement des corps noirs, jusque-là inexplicé, refait surface en posant de

CHAPITRE (I) : APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

sérieux enjeux industriels, qui consisteraient à trouver le meilleur filament qui rayonne plus et qui ne fond pas trop vite.

D'après la mécanique classique, l'énergie émise par un corps noir quand il est chauffé, augmente avec la température de façon continue et les prédictions suggèrent donc que ce dernier finira par devenir invisible (en émettant des rayonnements ultra violets) avant d'exploser !! Toutes les tentatives des physiciens pour expliquer cet étrange phénomène, par la physique classique, ont lamentablement échoué.

En 1900, le physicien allemand Max Planck [2] émet l'hypothèse selon laquelle, l'échange d'énergie entre les parois d'un corps noir et la lumière se fait par quantum d'action, (par paquets discrets). Planck propose alors, une formule qui colle parfaitement avec l'interaction lumière et corps noir où il introduit une nouvelle constante appelée **h** (constante de Planck). Dans l'une des étapes intermédiaires de sa démonstration mathématique, Planck écrit $\epsilon = h\nu$, formule qui passera inaperçu pour les physiciens jusqu'en 1905. La constante **h** acquerra le statut de constante universelle puisqu'elle intégrera, au fur et à mesure, tous les concepts quantiques décrivant les particules et leurs interactions.

En 1905, Albert Einstein [3], se penche sur la question de l'effet photoélectrique, qui jusque-là reste inexpliqué, en se basant sur le concept de Planck sur les quanta d'énergie (baptisé plus tard photon) et finit par résoudre le problème, ce qui lui vaudra, en 1921, le prix Nobel de physique. Einstein reprend le concept de Planck ($\epsilon = h\nu$) et met en évidence la nature corpusculaire de la lumière. C'est la dualité onde-particule propre à la lumière.

En 1911, Rutherford [4] démontre que l'atome est composé d'un noyau chargé positivement autour duquel tournent des électrons. Cette découverte pousse les physiciens à se demander pourquoi alors, l'atome ne s'effondre pas instantanément sur lui-même tel que prédit par la physique classique ? D'après les lois de l'électricité, les entités positives et négatives s'attirent mutuellement, et selon les lois de l'électromagnétisme, les électrons dans leurs mouvements autour du noyau émettent des rayonnements synchronons (d'une durée de l'ordre de nanoseconde). Cette émission de rayonnement doit nécessairement provoquer l'effondrement instantané de l'atome sur lui-même.

En 1913, le physicien danois Niels Bohr [5] propose un modèle atomique (qui porte son nom) dans lequel les électrons qui tournent autour du noyau sont coincés dans des orbites

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

quantifiées, ce qui empêche l'effondrement instantané de la matière sur elle-même. Le modèle atomique de Bohr suggère que les électrons ne peuvent passer d'une orbite à une autre qu'en absorbant ou en émettant un rayonnement (un photon d'énergie $h\nu$). Ce modèle permet de reproduire théoriquement les raies de l'atome d'hydrogène, ce qui le rend crédible en quelque sorte. Cependant, il répond à une question et en soulève d'autres.

En 1923, le physicien français L. De Broglie [6] propose d'étendre à la matière, le comportement dual ; c'est le principe de la dualité onde-particule. À partir de cette dernière hypothèse, la physique quantique commence sérieusement à prendre forme. E. Schrödinger [7] vient compléter l'édifice quantique en y ajoutant son équation (équation de Schrödinger) capable de décrire le comportement ondulatoire de la matière en reliant le vecteur d'état (fonction d'onde) à l'énergie associée.

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (1)$$

Contrairement aux équations de Maxwell [8] décrivant l'évolution des ondes électromagnétiques, l'équation de Schrödinger est un postulat et elle est non relativiste. Elle a été supposée correcte après que Davisson & Germer [9] aient confirmé expérimentalement l'hypothèse de Louis de Broglie.

L'équation de Schrödinger est fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste. Elle est comparable à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Cette équation est trop compliquée et admet rarement une solution analytique, de sorte que sa résolution est approchée ou numérique.

L'interprétation physique communément admise de la fonction d'onde de Schrödinger ne fut donnée qu'en 1926 par le physicien allemand Max Born [10] en soulignant son caractère probabiliste. En mécanique quantique, l'état d'un système à l'instant t est décrit par un élément de l'espace d'Hilbert $|\Psi(t)\rangle$. Le carré du module $|\Psi(t)\rangle$ représente les densités de probabilités de résultats de toutes les mesures possibles d'un système.

I.3.2 Naissance de la Chimie Quantique (CQ) :

La chimie quantique est une branche de chimie théorique qui exploite les théories quantiques pour l'obtention de modèles capables de prédire et de comprendre les structures,

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

les propriétés et les interactions moléculaires. La frontière entre la simulation effectuée et systèmes réels est définie par le niveau de précision requis et les théories employées lors de la modélisation.

La chimie quantique est l'application de la physique quantique à la chimie et elle est largement utilisée dans la modélisation moléculaire. Elle permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire, via la chimie quantique, peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Dans le cadre de la chimie quantique, on peut distinguer deux aspects de la modélisation moléculaire :

a) Les recherches menées pour trouver un point de départ pour une voie de synthèse de laboratoire ou pour trouver des explications aux résultats expérimentaux.

b) Les recherches menées afin de prédire la possibilité d'existence pour des systèmes inconnus, jusque-là, ou pour l'exploration des mécanismes réactionnels non accessibles par l'expérience ou encore pour l'élucidation des corrélations liées aux interactions entre électrons de différents atomes.

La chimie quantique se place donc, à la fois, en amont (moyen de prédiction et de prospection) et en aval (moyen d'explication) de l'expérience. Plusieurs secteurs majeurs de cette discipline peuvent être distingués :

- La prédiction de structures moléculaires et les états stables ou métastable de systèmes chimiques par la détermination des forces appliquées afin de trouver les points stationnaires sur l'hyper surface d'énergie (surface de l'énergie potentielle) lorsque la position des atomes et des angles entre les liaisons varient.
- L'accumulation, la recherche et la collecte de données sur des systèmes chimiques (base de données chimiques).
- Les approches numériques d'aide à la synthèse de différents composés.
- Les approches numériques à la conception de systèmes chimiques interagissant de manière spécifique avec d'autres systèmes (comme la conception de médicaments).

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

La conférence de Shelter-Island de 1951 réunissant les plus grands chimistes théoriciens de l'époque (la version chimie théorique de la conférence Solvay de 1927) est, notamment, un événement fondateur de la chimie quantique, cependant, les premiers calculs théoriques en chimie ont été réalisés par W. Heitler et F. London [11] en 1927 en se basant sur les théories de la mécanique quantique. Le développement initial de la chimie à calcul quantique est fortement influencé par les livres suivants :

a. Introduction to Quantum Mechanics- with Applications to Chemistry (Pauling et Wilson 1935).

b. Quantum Chemistry (Eyring, Walter et Kimball 1944).

c. Elementary Wave Mechanics-with Applications to Quantum Chemistry (Heitler 1945).

d. Valence (Coulson 1952).

I.4 LA MÉCANIQUE MOLECULAIRE (MM)

En chimie théorique, les lois de la mécanique classique sont appliquées sur des systèmes moléculaires sous forme de méthodes de modélisation. Ces dernières, appelées méthodes de mécanique moléculaire (méthodes MM [12]), lesquelles consistent en l'utilisation des modèles de la mécanique classique (newtonienne) pour la modélisation moléculaire. Les atomes sont considérés comme des sphères dures et les liaisons comme des ressorts. Les forces internes agissant au sein de la structure modélisée sont décrites par des fonctions mathématiques. À titre d'exemple, les interactions entre liaisons sont décrites par la loi de Hooke [13], où les atomes sont traités comme des sphères dures non élastiques en interagissant selon le potentiel de Lennard-Jones.

Les méthodes MM sont employées dans le but d'analyser les différentes conformations des composés chimiques. Les structures chimiques et leurs propriétés prédites sont des résultats issus des lois de la physique classique. Dans ce contexte, les molécules sont considérées comme un ensemble de masses ponctuelles sur lesquelles ont été attribuées des charges. Des fonctions d'énergie potentielle décrivent alors le système dans lequel interagissent ces masses ponctuelles par l'intermédiaire des forces classiques.

I.4.1 Les champs de force :

L'énergie totale d'un système moléculaire est évaluée sur la base d'un champ de force. Ce dernier représente l'ensemble de relations et de paramètres nécessaires pour décrire l'énergie potentielle d'un système de particules. Ces paramètres peuvent être importés à partir des données expérimentales ou de données issues de calculs ab-initio.

Dans le cadre d'un calcul MM, l'énergie totale s'écrit :

$$E_{totale} = E_{liaison} + E_{flexion} + E_{torsion} + E_{électrostatique} + E_{Van\ der\ Waals} + E_{liaisonH} \quad (2)$$

où les trois premiers termes représentent l'énergie des interactions entre atomes liés et les trois derniers sont l'énergie des interactions entre atome non liés

Afin d'étudier les différentes classes de molécules, plusieurs champs de force ont été développés et améliorés sous forme de mise à jour ou de nouvelles versions. Les champs de force les plus connus sont :

-**AMBER** : destiné pour l'étude des biomolécules (protéines et acides nucléiques). Ce dernier existe en plusieurs versions afin d'inclure un ensemble de paramètres spécifiques aux polysaccharides et aux carbohydrates [14].

-**CHARMM** : c'est un champ de force utilisé spécialement dans les études biologiques et pharmaceutiques [15].

-**MM2** : plusieurs fois révisé et mis à jour suivant un ensemble de paramètres pour l'étude de différentes classes de molécules organiques [16,17]. Parmi ses versions on peut citer MM+, MM3 et MM4

-**OPLS** : c'est un champ de force adapté aux protéines ainsi que à certaines classes de molécules organiques. Il est particulièrement utile pour simuler les interactions non liantes en présence de solvant explicite [18].

I.4.2 La Dynamique Moléculaire Classique (DMC) :

La dynamique moléculaire classique [19-22] est utilisée pour simuler le comportement structural en fonction du temps, d'un système réel, dans des conditions spécifiées : pression,

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

température et volume (*à ne pas confondre avec la dynamique quantique ou dynamique ab-initio qui utilise les premiers principes de la mécanique quantique*).

Les différentes configurations successives du système simulé sont générées par intégration des équations de la mécanique classique de Newton. Le principe de la **DMC** est de déterminer la trajectoire des N particules d'un système moléculaire en suivant l'évolution de la position \mathbf{r}_i et de la vitesse \mathbf{v}_i de chaque particule au cours du temps. L'intégration des équations du mouvement de la mécanique classique et plus particulièrement l'équation différentielle, dérivée de la seconde loi de Newton :

$$\mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i(t) \quad (3)$$

Laquelle décrit le mouvement d'une particule i de masse m_i , selon la force \mathbf{F}_i appliquée sur cette particule dans la direction \mathbf{x} .

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 \quad (4)$$

Pour cela, il faut avoir connaissance des positions \mathbf{r}_i , des vitesses \mathbf{v}_i et des masses m_i de chaque particule i du système pour $i = 1, \dots, N$.

En discrétisant le temps en intervalles Δt il devient possible de résoudre le système :

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_j \left\{ \left\{ \vec{r}_i \right\} \right\} = -\nabla V \left\{ \left\{ \vec{r}_i \right\} \right\} \quad j=1,2,\dots,N \quad (5)$$

où V est le potentiel décrivant les interactions entre les N atomes du système et \vec{F}_j représente la force appliquée sur l'atome j et provoquée par les $N-1$ autres particules i . La connaissance du potentiel V est la clé pour la résolution des équations de Newton et est donc indispensable pour toute simulation de dynamique moléculaire classique. Plusieurs modèles ont été développés afin de décrire de façon réaliste les interactions entre particules lors des simulations.

1.5 AUTRES MÉTHODES

I.5.1 La méthode de Monte Carlo (MC) :

La méthode Monte Carlo [23], consiste en la simulation de problèmes mathématiques où des nombres aléatoires sont employés pour trouver une solution non aléatoire. Les méthodes MC utilisent des procédures stochastiques qui consistent à générer une série de conformations où les propriétés thermodynamiques et structurelles sont obtenues par approximation moyenne. Contrairement aux méthodes ab-initio et les méthodes semi empiriques, qui minimisent l'énergie, l'approche Monte Carlo échantillonne un ensemble d'états moléculaires avec des états énergétiques dépendant de la température.

La procédure d'échantillonnage fonctionne en s'appuyant sur un générateur de nombres pseudo-aléatoires où un atome choisi au hasard est déplacé dans une direction aléatoire, suivant un des axes cartésiens choisi au hasard, à son tour, suivant les coordonnées polaires. L'énergie d'une configuration obtenue à un moment donné est calculée, ensuite un algorithme dit *Metropolis* [24] détermine si la nouvelle configuration est retenue ou non.

Le postulat de base des méthodes dites « d'échantillonnage » est que la moyenne d'une grandeur obtenue sur un grand nombre de structures d'une même molécule représente cette même grandeur ; ce concept obéit aux notions de mécanique statistique.

I.5.2 La méthode hybride ONIOM :

La méthode ONIOM [25], développée par Morokuma et *col* [26,27], est une version complète de ses deux modèles précédents IMOMM [28] et IMOMO [29], lesquels combinent le concept des orbitales moléculaires et le champ de force MM3. Cette méthode hybride opère en partageant le système à étudier en deux ou trois couches. Dans un système à deux couches on parle de l'hybride ONIOM2, qui est aussi noté ONIOM (QM : MM) ou ONIOM (QM :QM') selon les niveaux théoriques combinés. L'extrapolation de l'énergie totale est obtenue en trois calculs indépendants :

$$E^{ONIOM} = E(\mathit{high} . \mathit{model}) + E(\mathit{low} . \mathit{real}) - E(\mathit{low} . \mathit{model}) \quad (6)$$

où *high* est le niveau théorique supérieur ; *low* est le niveau inférieur ; *real* est le système réel contenant tous les atomes et il est calculé au niveau bas ; *model* est le système modèle représentant la partie active traitée au niveau supérieur et qui doit l'être aussi au niveau

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

inférieur. Ainsi, $E(\text{low} . \text{real}) - E(\text{low} . \text{model})$ décrit à la fois, la région de bas niveau et l'interaction entre les deux régions considérées.

Dans ce type de calcul, le couplage entre les régions MM et QM est capable de traiter les interactions liantes et non-liantes (Van der Waals et électrostatiques). Il existe deux approches basées sur la nature du traitement des interactions entre les deux régions [30,31] : l'approche de l'environnement mécanique et l'approche de l'enfoncement électronique.

I.6 CONCLUSIONS :

La chimie computationnelle (ou la modélisation moléculaire en générale) permet aujourd'hui de simuler les matériaux de différents états physiques à l'échelle du nanomètre, voire de l'angström, en s'appuyant sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de la mécanique classique.

Parce qu'elle répond au besoin de l'interprétation des phénomènes et des expériences à un niveau « nanoscopique », cette discipline bénéficie d'emblée d'importantes avancées en matière de puissances de calcul à coût modéré, de l'amélioration des algorithmes, de paramétrisation de plus en plus précises et de la disponibilité de toute une gamme de logiciels faciles à utiliser.

Associée à l'intelligence artificielle (IA), la modélisation moléculaire est appelée à jouer un rôle capital dans les progrès technologiques à venir, tels que le développement de nouveaux champs d'application dans l'industrie de demain ou apporter des solutions aux problèmes de déchets polluant notre environnement naturel. Dans ce contexte, elle est, à coup sûr, l'outil ou le moyen le plus efficace pour simuler, concevoir et transformer de nouvelles espèces de biomatériaux spécifiques à tel ou tel domaine, tout en étant compatible avec l'écosystème et en adéquation avec l'environnement dans lequel nous vivons.

Références :

[1] F. Wieber, A. Hocquet, Méthodes de modélisation en chimie computationnelle: pluralisme et pragmatisme, software et benchmarking. Philosophie de la chimie, (2020). hal-02490889

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

- [2] A. Unsöld, *MAX-PLANCK-DENKMAL in Kiel. Physik Journal* **14**(10), 470–470 (1958).
- [3] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen Der Physik*, **322**(6), 132–148 (1905).
- [4] E. Rutherford, The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom, *Philosophical Magazine*, **21**, 669-688 (1911).
- [5] N. Bohr, *On the Constitution of Atoms and Molecules* *Philosophical Magazine*, **26**, 1-25 (1913).
- [6] L. De Broglie, La mécanique ondulatoire et la structure atomique de la matière et du rayonnement. *J. Phys. Radium*, **8** (5), 225-241 (1927).
- [7] E. Schrödinger, An undulatory theory of mechanics of atom and molecules physical review, **28** (6), 1049-1070 (1926).
- [8] J. C. Maxwell, A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **155**, 459–512 (1865).
- [9] C. J. Davisson, “Are Electron Waves?”, *Franklin Institute Journal* **205**, 597 (1928).
- [10] M. Born, *Quantenmechanik und Statistik Die Naturewissenschaften*. **15**, 238-242 (1927).
- [11] W. Heitler and F. London, “Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik,” *ZP* **44** 455–72 (1927).
- [12] D. H. Andrews, *Phys. Rev.*, **36**, 544 (1930).
- [13] L. Solomon, *Élasticité linéaire*, Masson et Cie, Paris 742 (1968).
- [14] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.A. Case; U.C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Jr. Profeta; P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 765–784 (1984).
- [15] A. D. Jr. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R.L. Dunbrack, J.D. Evanseck, M.J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, L. Kuchnir, K. Kuczera, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D.T. Nguyen, B. Prodhom, M. Schlenkrich, J.C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorcikiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3586-3616 (1998).

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

- [16] A. Hocquet, M. Langgard, *J. Mol. Model.*, **4**, 94-112 (1998).
- [17] K. B. Lipkowitz, *QCPE Bulletin, Indiana University*, **12** 1 (1992).
- [18] W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657-1666 (1988).
- [19] B. J. Alder et T. E. Wainwright, *Studies in Molecular Dynamics.I.General Method*, *J. Chem. Phys.* **31**(2) 459 (1959).
- [20] A. Nakano, L. Bi, R. K. Kalia, et P.Vashista, *Structural correlations in porous silica : Molecular dynamics simulation on a parallel computer*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 85-88 (1993).
- [21] J. Hautman , J. W. Halley, et Y. J. Rhee, *Molecular dynamics simulation of water between two ideal classical metal walls*, *J. Chem. Phys.* **91**, 467-472(1989).
- [22] C. L. Brooks, M. Karplus, et B. M. Pettitt, *Proteins: A theoretical perspective of dynamics, structure, and thermodynamics*, Wiley **71** (1988).
- [22] C. L. Brooks III, M. Karplus, B. M. Pettitt. *Proteins: A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure and Thermodynamics, Volume 71*, in: *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [23] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19357-19363 (1996).
- [24] W. K. Hastings, "Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications". *Biometrika.* **57**(1) 97-109 (1970).
- [25] S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)*, **1**(21), 461- 462 (1999).
- [26] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **100**, 19357 (1996).
- [27] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **16**, 1170 (1995).
- [28] N. L. Allinger, *MM3(92); Quantum Chemistry Program Exchange*, Bloomington, IN, 1992. September 24, (2000).

CHAPITRE (I) :
APERÇU SUR LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE

- [29] S. Humbel, S. Sieber, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **16**, 1959 (1996).
- [30] A.R. Leach, "Molecular Modelling: Principles and Applications", 2nd ed. Prentice Hall. (2001).
- [31] H. Lin, D. G. Truhlar, Contribution to the Proceedings of the 10th Electronic Computational Chemistry Conference, to be published in *Theoretical Chemistry Accounts* (2005).

CHAPITRE (II): MÉTHODES DE CALCUL UTILISÉES

Les méthodes de la chimie quantique, associées à l'outil informatique, représentent un moyen à la fois utile et puissant pour la détermination, la compréhension et la prédiction des différentes propriétés de la matière à l'échelle de l'infiniment petit. Ces méthodes sont formalisées et implémentées dans des codes ou des programmes informatiques, sophistiqués, composés d'algorithmes de calcul très précis. Les chimistes "numériciens" appliquent simplement les codes implémentés dans des programmes de calcul, traduisant des méthodologies existant pour résoudre des problématiques spécifiques.

Ce chapitre est constitué de rappels théoriques suivant le cadre dans lequel ce travail de thèse a été réalisé. Il s'agit de présenter, de manière simple, quelques méthodes et approches de chimie théorique nécessaires à la compréhension des travaux présentés dans ce manuscrit. En considérant que les différentes méthodes de calcul usuelles sont accessibles pour tous, seules les méthodes utilisées seront présentées en détail.

II.1 Rappel sur la méthode HFR :

L'équation de Schrödinger [1], est centrale en mécanique quantique, elle s'écrit :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'équation de Schrödinger pour les systèmes moléculaires est très complexe et n'a de solutions exactes que pour des cas simples, tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Ce qui nous conduit à effectuer des approximations portant généralement sur la simplification de l'hamiltonien \hat{H}_e ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e . De ce fait, sa résolution nécessite de faire appel aux approximations suivantes:

-L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

-L'approximation de Born Oppenheimer [2] (approximation adiabatique) permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'utilisation de la dernière approximation permet d'exprimer $\Psi(r, R)$ sous forme de produit de fonctions électroniques $\Psi_e(r, R)$ et nucléaires $\Psi_N(R)$.

La résolution de l'équation (1) se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (2)$$

E_e est l'énergie électronique et \hat{H}_e représente l'hamiltonien électronique.

Dans la méthode Hartree Fock [3-7], l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{F}(i) \phi_k(i) = e_k(i) \phi_k(i) \quad (3)$$

Avec $k = 1, 2, \dots, n$; ϕ_k sont les spin-orbitales ; e_k sont les énergies des spin-orbitales ; \hat{F} est l'opérateur monoélectronique de Fock ; i est l'indice relatif à l'électron.

L'application de l'approximation LCAO [8] à l'équation (2) conduit aux équations Hartree-Fock-Roothaan, lesquelles, après minimisation de l'énergie suivant le principe variationnel on aboutit aux équations matricielles aux valeurs propres, simplifiées dans le cas de fonctions de bases orthogonales, et on vient à :

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (4)$$

\mathbf{E} est une matrice diagonale des énergies des orbitales e_k ; \mathbf{C} est une matrice carrée des coefficients C_{jk} ; \mathbf{S} et \mathbf{F} représentent respectivement les matrices de recouvrement et de Fock.

I.1.1 Procédure itérative du champ autocohérent (SCF) :

Bien que les équations de HFR simplifient le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectronique, leur résolution n'est pas facile, à cause de l'opérateur de Fock dont dépendent les solutions des équations elles-mêmes.

La procédure de résolution de l'équation (4) est donc itérative et dite SCF. L'énergie totale E s'écrit alors :

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K < L}^M Z_K Z_L \quad (5)$$

La résolution des équations HFR, dans les méthodes de type ab initio [9], se fait sans aucune approximation ni paramétrisation.

II.1.2 Corrélation électronique :

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Elle suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres électrons.

L'écart entre les résultats Hartree-Fock et ceux obtenus à partir de la solution exacte de l'équation de Schrödinger représente, par définition, ces effets de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (6)$$

Ceux-ci pouvant être d'une grande importance, l'étude de la plupart des propriétés d'un système moléculaire, en particulier contenant des ions métalliques [10], nécessite la prise en compte de ces effets.

La fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [11] ; l'énergie de corrélation qui en découle est appelée « corrélation dynamique ».

Les effets de corrélation à longue distance contribuent à l'énergie de «Corrélation statique». A cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons et mal décrire le processus dissociatif entre deux atomes.

Les méthodes dites (post Hartree Fock) intègrent la corrélation électronique soit grâce à un traitement perturbatif de la fonction d'onde SCF (méthode de Møller-Plesset [12, 13]), soit en faisant appel à une fonction d'onde corrélée décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants (méthodes multi-configurationnelles [14, 15]). La méthode CASSCF utilisant la procédure variationnelle d'optimisation des coefficients CI et des orbitales de la fonction CAS [16] ne prend en compte que la corrélation statique.

II.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. Elle est basée sur une approche totalement différente du traitement de la corrélation électronique par rapport aux méthodes post-HF. On trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas-Fermi-Dirac [17-19] en 1927 et les études

fondamentales de Slater [20], son formalisme repose sur la description d'un système, non pas à l'aide de la fonction d'onde, mais plutôt par la densité électronique $\rho(r)$.

Cela ramène le problème à n électrons dans l'espace de dimension 3, au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde.

$$\rho(r) = N \int \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (7)$$

La forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (8)$$

- ✓ Le premier terme représente la fonctionnelle énergie cinétique déduite par Thomas et Fermi.
- ✓ Le deuxième terme donne la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.
- ✓ Le dernier terme est l'intégrale coulombienne correspondant à la fonctionnelle énergie de répulsion électronique.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce au théorème énoncé par Hohenberg et Kohn [21].

II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont démontré que toutes les propriétés d'un système, dans un état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$. On écrit alors :

$$E = E[\rho] \quad (9)$$

L'introduction de la densité électronique ρ comme variable d'état est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [21].

- La densité d'électrons est suffisante pour déterminer, à une constante additive près, le Potentiel V dans lequel ces électrons se déplacent.

- La densité ρ exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système.

Tout comme la connaissance de la fonction d'onde Ψ , dans la méthodologie HF suffit pour déterminer l'énergie exacte E du système, la densité ρ suffit pour atteindre les propriétés de l'état fondamental d'un système à n électrons. En effet, ρ détermine le nombre total d'électrons N et le potentiel V (celui des noyaux) dans lequel ces électrons se déplacent et, par conséquent, l'hamiltonien complet du système.

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (10)$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie indépendamment du potentiel extérieur :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (39)$$

Et l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité en appliquant le principe variationnel.

II.2.2 Formalisme de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham [22] proposent des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn, afin de calculer l'énergie cinétique de manière rigoureuse.

La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (11)$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spin-orbitales et leur nombre d'occupation. D'après le principe de Pauli: $0 \leq n_i \leq 1$.

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_S |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (12)$$

En remplaçant n_i par 1 dans (11) et (12), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système à N électrons sans interactions par:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (13)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (14)$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité en fonction de $T_S[\rho(r)]$ comme suit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (15)$$

avec:

$$E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (16)$$

La dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ donne le potentiel d'échange et de corrélation $v_{XC}(r)$:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (17)$$

Les calculs aboutissent à un système à N équations monoélectroniques dites équations de Kohn et Sham. Elles s'expriment par:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (18)$$

\hat{h}_{eff}^{KS} est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, et s'écrit comme suit:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}(r) \quad (19)$$

$v_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (20)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de façon itérative, et permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles utilisées sont déduites à partir de données expérimentales. On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, NLD et hybrides.

II.2.3 Familles de fonctionnelles :

II.2.3.1 Fonctionnelles LDA (Approximation de densité locale) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » [23] stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (21)$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [24]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder [25] pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Il existe aussi l'approximation LSD (Local Spin Density), qui permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β [26].

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = \int [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] \varepsilon_{XC} [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] dr \quad (22)$$

L'énergie d'échange-corrélation est formée de deux contributions ; l'une définit le terme d'échange et l'autre celui de corrélation:

$$E_{XC}^{LSD} [\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] = E_X^{LSD} [\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] + E_C^{LSD} [\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] \quad (23)$$

Les méthodes locales sont à priori mieux adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

II.2.3.2 Fonctionnelles NLD (Approximation de densité non locale) :

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Les approches les plus importantes sont les méthodes du gradient généralisé.

II.2.3.2.1 Approximation du gradient généralisé :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA. Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{XC}^{GGA} [\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla \rho_{\alpha}, \nabla \rho_{\beta}) d\vec{r} \quad (24)$$

La fonctionnelle f dépendent non seulement de la densité ρ_{α} et ρ_{β} mais aussi de leurs gradients $\nabla \rho_{\alpha}$ et $\nabla \rho_{\beta}$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes, lesquels seront résolus individuellement:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (25)$$

L'énergie d'échange avec correction de gradient est donc :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (26)$$

II.2.3.2.2. Fonctionnelles d'échange GGA :

Perdew a proposé en 1985 un modèle pour l'énergie d'échange qui a seulement 1% d'erreur ; ce modèle a été simplifié par Perdew et Wang en 1986 [27], qui ont proposé une formule simple pour la fonction **F** et sont arrivés à:

$$E_X^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr \quad (27)$$

avec:

$$F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/5} \quad (28)$$

où

$$S = \frac{|\nabla \rho|}{2 K_f \rho} \quad (29)$$

et

$$K_f = (3 \pi^2 \rho)^{1/3} \quad (30)$$

a, b et c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont respectivement 1.296, 14 et 0.2.

En 1988, Becke [28] a aussi proposé une autre formule de F, qui s'écrit:

$$F^{B88} = \frac{bS_{\sigma}^2}{1 + 6 bS_{\sigma} \sinh^{-1} S_{\sigma}} \quad (31)$$

où σ dénote les électrons α et β , et b une constante égale à 0.0042 u.a.

II.2.3.2.3. Fonctionnelles de corrélation GGA :

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée est celle de Lee, Yang et Parr (1988) LYP [29], qui n'est pas développée sur le gaz uniforme d'électron, et qui a pour forme:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1+d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr \quad (32)$$

où

$$\omega = \frac{\exp(-c \rho^{-1/3})}{1 + d \rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (33)$$

$$\delta = C \rho^{-1/3} + \frac{d \rho^{-1/3}}{1 + d \rho^{-1/3}} \quad (34)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3 \pi^2)^{2/3} \quad (35)$$

et $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ et $d = 0.349$.

Perdew et Wang [30, 31] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN, exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_C(r_S) + H_1(t, r_S) + H_0(t, r_S)] \quad (36)$$

$\varepsilon_C(r_S)$ est la densité d'énergie de corrélation VWN et :

$$\frac{4}{3} \pi r_S^3 = \frac{1}{\rho} \quad (37)$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2 g \rho K_s} \quad (38)$$

$$g = \frac{[(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]}{2} \quad (39)$$

$$K_s = \left(\frac{4 k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (40)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (41)$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7] \exp \left[-100 g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (42)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha \varepsilon_c(r_s) / g^3 \beta^2 - 1)} \quad (43)$$

avec $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_c(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_c(0) = 0.004235$ et $C_x = -0.001667$.

Il faut signaler que ces fonctionnelles de corrélation introduisent la partie dynamique de la corrélation électronique.

II.2.3.3. Fonctionnelles hybrides :

Il est reconnu que le développement de fonctionnelles d'échange de grande qualité peut améliorer considérablement la performance de l'approche DFT. De plus, la méthode HF est capable de donner l'échange exact, qui peut être utilisé en DFT dans un autre contexte pour aboutir à des résultats beaucoup plus intéressants.

Les fonctionnelles (DFT/HF) hybrides, représentent l'hybridation entre la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation de l'approximation du gradient généralisé et le terme d'échange de Hartree-Fock.

Becke [32, 33] (1993) a introduit des fonctionnelles hybrides en se référant à l'approximation dite de connexion adiabatique [34-36]. Cette dernière permet de relier le

système interagissant ($\lambda=1$) avec le système non interagissant ($\lambda=0$). L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (44)$$

Le premier terme pour ($\lambda=0$) représente l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock, qui a une même signification que le premier terme donné dans l'expression suivante de la méthode half-half, proposée par Becke:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (45)$$

Le deuxième terme pour ($\lambda=1$) est donné par l'approximation LSD dans la méthode du « half-half ». L'expression finale de la méthode B3 est:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (46)$$

a, b et c sont des paramètres ajustables qui ont pour valeurs:

$$a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81.$$

En remplaçant dans l'expression E_{XC}^{B3} la fonctionnelle de corrélation PW91 [30, 31] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [29], Stephens et ses collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP [37]. Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1-c) E_C^{LSD} \quad (47)$$

a, b et c sont les mêmes paramètres ajustables de la fonctionnelle de Becke (B3).

Parmi les développements récents, des efforts ont été faits pour mettre au point de nouvelles fonctionnelles hybrides. PBE0 [38], a été développée, qui part d'une fonctionnelle GGA, la fonctionnelle PBE [39], à laquelle on intègre 25% d'échange HF.

Le modèle PBE0 dérive maintenant du choix de $n=4$.

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} - \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (48)$$

II.3. Le choix de la base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que le temps de calculs.

Pour obtenir des résultats ab initio fiables, les fonctions de base doivent fournir une très bonne approche de la fonction d'onde exacte (à proximité des noyaux et à grande distance)- Nous distinguons deux types de bases habituellement utilisées dans un calcul ab-initio:

- Celles formées par les orbitales de Slater.
- Celles formées par les orbitales gaussiennes.

II.3.1. Bases d'orbitales de Slater (STO, Orbitale de Type Slater) :

Les orbitales de Slater [40], ont été les premières orbitales utilisées. Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogénoïdes par la relation suivante:

$$\Phi_{n',l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (49)$$

ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater, défini par:

$$\zeta = \frac{Z_{eff}}{n'a_0} \quad (50)$$

Nous distinguons plusieurs types de bases STO :

- Les bases dans lesquelles chaque OA est représentée par une seule STO, sont minimales et dites simple Zêta (SZ). Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.
- Les bases double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ),..., dans lesquelles chaque OA est représentée respectivement par deux, trois,..., STO.
- Souvent, une combinaison de ces deux types de bases est utilisée: les orbitales de cœur sont représentées dans la base SZ tandis que les orbitales de valence sont représentées dans la base DZ.

Les bases STO présentent un bon comportement au voisinage du noyau et à grande distance. Cependant, elles compliquent le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques.

II.3.2. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO, Orbitale de Type Gaussien) :

En 1950, Boys a développé les fonctions gaussiennes [41], d'expression générale:

$$g_A(\alpha, u, v, w) = N(\alpha, u, v, w) x_A^u y_A^v z_A^w e^{-\alpha_A^2} \quad (51)$$

α représente l'exposant positif de la gaussienne portée par un centre A et N le facteur de normalisation.

u , v et w sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme $l = u+v+w$ définit la symétrie de la GTO:

$l=0$, la gaussienne est de symétrie « s ».

$l=1$, la gaussienne est de symétrie « p ».

$l=2$, la gaussienne est de symétrie « d ».

II.3.3. Autres bases :

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople, ..., etc. [42].

Huzinaga [43], a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO ϕ_t comme une combinaison linéaire de GTO g_A telle que:

$$\varphi_t = \sum_A a_A g_A(\alpha_A) \quad (52)$$

α_A et a_A sont respectivement les exposants et les coefficients des GTO.

La base minimale STO-3G a été utilisée ; ses OA sont des orbitales de Slater qui sont remplacées chacune par une combinaison linéaire de trois gaussiennes d'où la notation STO-3G. Contrairement aux STO, les fonctions gaussiennes simplifient le calcul des intégrales biélectroniques et les intégrales à quatre centres.

Le problème est que les fonctions gaussiennes ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage et à grande distance du noyau ; il faut donc plusieurs gaussiennes pour avoir la même précision qu'avec une seule orbitale de Slater, Pour remédier à ce problème, une solution judicieuse a été introduite par Dunning [44, 45] qui consiste à construire des fonctions contractées qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes primitives.

II.3.4. Fonction contractées :

Une fonction contractée CGTO (Contracted Gaussian Type Orbital) s'écrit:

$$\varphi_k = \sum_i a_{ik} g_i \quad (53)$$

g_i étant une gaussienne primitive [46].

a_{ik} étant le coefficient de contraction de la gaussienne g_i et φ_k est la fonction contractée.

Selon le nombre de fonctions contractées qui interviennent dans la construction de la base, nous pouvons obtenir différents types de bases:

- une base minimale [47] ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.

- une base de type N-Zêta (NZ), (N = D, T, Q) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées [48].

Les bases 3-21g, 6-31g constituent des exemples de bases split-valence.

II.3.5. Fonctions de polarisation :

Les fonctions de polarisation [49] sont décrites comme une extension de la base en incluant des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental (p pour l'hydrogène, d pour le carbone,..., etc.). Elles servent à décrire l'hybridation et la polarisation du nuage électronique. L'inclusion des orbitales de polarisation est représentée par une étoile (*) pour les atomes lourds et deux étoiles (**) pour tous les atomes, y compris l'atome d'hydrogène.

II.3.6. Fonctions diffuses :

Les fonctions diffuses [50] sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome. Elles sont indispensables dans l'étude des ions négatifs et des molécules comportant des liaisons fortement ioniques. L'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par (+) et pour tous les atomes, y compris l'atome d'hydrogène par (++).

II.4 ANALYSE DES POPULATIONS ÉLECTRONIQUES NBO :

En termes de description de la liaison chimique, la DFT souffre des mêmes lacunes que toutes les méthodes de calculs d'orbitales. Il existe des méthodes complémentaires pour étudier la structure d'une molécule, une fois la fonction d'onde déterminée. L'analyse NBO (Natural Bond Orbital ou orbitales naturelles de liaison) [51, 52], consiste à analyser la fonction d'onde moléculaire multiélectronique, en utilisant une base d'orbitales qui permet de mettre en valeur les liaisons et les paires libres localisées selon le modèle de Lewis [53].

L'analyse NBO a été proposée par Weinhold *et al* dans les années 80 [54]. La procédure d'analyse se réalise en trois étapes principales. La première étape fait la diagonalisation de la matrice densité ρ en blocs atomiques monocentriques (orbitales atomique naturelle NAO) sans que la matrice soit entièrement diagonalisée [55, 56]. L'étape suivante accomplit la tâche d'orthogonalisation des orbitales NAO. La troisième et dernière étape consiste à déterminer les orbitales naturelles hybrides (NHO) en diagonalisant les blocs bicentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées.

La matrice densité ρ à plusieurs centres A, B, C..., peut être exprimée :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (54)$$

Les orbitales NAO de l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{AA} ; les NAO de l'atome B sont, à leur tour, celles qui diagonalisent le bloc ρ^{BB} ...etc.

Pour une fonction d'onde à N électrons quelconque Ψ , les orbitales naturelles ϕ_i sont les fonctions propres de l'opérateur densité $\hat{\Gamma}$, ce qui revient à écrire :

$$\hat{\Gamma}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (55)$$

avec

$$\hat{\Gamma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (56)$$

Dans un ensemble de base (χ_j) et en utilisant l'approximation CLOA-OM, on obtient pour ϕ_i :

$$\phi_i = 2 \sum_{j=1} C_{ij}\chi_j \quad (57)$$

Et dans un ensemble de base orthonormé, on obtient :

$$\langle\chi_j|\phi_i\rangle = C_{ij}; \quad \langle\phi_i|\chi_k\rangle = C_{ik}^* \quad (58)$$

Les éléments de la matrice Γ_{jk} de l'opérateur densité s'écrivent :

$$\Gamma_{jk} = (D)_{jk} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{ij}C_{ik}^* \quad (59)$$

Les orbitales NAO diagonalisant le bloc ρ^{AA} pour l'atome A, dans un système moléculaire, s'écrivent :

$$\Gamma^{NAO} = \begin{vmatrix} \hat{\Gamma}^A & \hat{\Gamma}^{AB} \\ \hat{\Gamma}^{AB} & \hat{\Gamma}^B \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} CR^{(A)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & LP^{(A)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Val^{(A)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & RY^{(A)} \end{vmatrix} \quad (60)$$

Finalement, la combinaison linéaire des orbitales NAO donne lieu à des orbitales hybrides NHO construites sur chaque atome. Le recouvrement entre les NHO [57] des atomes A et B forme les NBO de type Lewis σ_{AB} et de type non-Lewis σ_{AB}^* .

$$\widehat{\Gamma}^{(AB)} = \begin{vmatrix} Val^{(A)} & \text{couplage} \\ \text{couplage} & val^{(B)} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \sigma_{AB} = C_A h_A + C_B h_B \\ \sigma_{AB}^* = C_A^* h_A + C_B^* h_B \end{matrix} \quad (61)$$

$$\text{tel que : } |C_A|^2 + |C_B|^2 = 1$$

Les orbitales naturelles hybrides (NHO), ne sont donc pas simplement des formes "codées" de la structure moléculaire, comme l'envisagent les schémas de la théorie de l'hybridation du type "répulsion de paires d'électrons de la couche de valence" (VSEPR). Au contraire, les NHOs représentent des ajustements optimaux aux occupations électroniques fournies par les éléments, du premier ordre, de la matrice densité en termes de propriétés angulaires connues de l'ensemble de base d'orbitales atomiques (AO).

Le concept original d'"hybride de valence" du groupe principal fait simplement référence au mélange mécanique quantique ("superposition") des quatre orbitales de valence atomique (s, px, py, pz) pour former quatre orbitales hybrides orientées (h1, h2, h3, h4) qui sont supérieures de façon variable pour la liaison chimique.

Les NHO prédisent les caractéristiques directionnelles préférées de la liaison à partir des modèles angulaires d'occupation électronique, et les écarts (le cas échéant) entre les directions des NHO et les directions réelles des noyaux liés donnent des indices importants sur la "contrainte" ou la "courbure" des liaisons qui sont des descripteurs importants de la stabilité et de la fonction moléculaires.

$$hi = a_{i0} s + a_{ix} p_x + a_{iy} p_y + a_{iz} p_z \quad (62)$$

La direction de h_i dépend uniquement du mélange d'orbitales p (l'orbitale s étant isotrope). La direction de chaque nouveau h_i est déterminée par un vecteur unitaire d_i . Ainsi un paramètre d'hybridation λ_i , par rapport au carré des contributions d'orbitales p et s, peut être défini :

$$\lambda_i \equiv \frac{a_{ix}^2 + a_{iy}^2 + a_{iz}^2}{a_{i0}^2} \quad (63)$$

L'introduction des coefficients normalisés d_{ix} , d_{iy} , d_{iz} tel que :

$$d_{ix} = \frac{a_{ix}}{\lambda_i}, d_{iy} = \frac{a_{iy}}{\lambda_i}, d_{iz} = \frac{a_{iz}}{\lambda_i} \quad (64)$$

Les vecteurs unitaires de direction d_i pour l'hybride h_i peuvent être écrits sous la forme :

$$d_i = d_{ix}x + d_{iy}y + d_{iz}z \quad (65)$$

Les orbitales normalisées « p_i », pointées dans la direction d_i , sont données par la combinaison linéaire correspondante :

$$p_i = d_{ix}p_x + d_{iy}p_y + d_{iz}p_z \quad (66)$$

Après avoir donné ces définitions de différents éléments, l'équation (62) devient :

$$h_i = (1 + \lambda_i)^{-1/2} [s + \lambda_i p_i] \quad (67)$$

où h_i est identifié comme l'hybride « sp^{λ_i} » pointé dans la direction d_i .

L'angle ω_{ij} entre les hybrides, orientés h_i et h_j , est donné par la formule usuelle du produit scalaire entre leurs vecteurs directionnels respectifs, à savoir :

$$\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j = \cos \omega_{ij} \quad (68)$$

Cependant, les principes de conservation de la fonction mixte, en mécanique quantique, exigent que l'hybride final (h_i) doit être orthonormé :

$$\int h_i^* h_j d\tau = \delta_{ij} \quad (69)$$

Les équations (67) et (68) mènent à l'équation suivante :

$$\cos \omega_{ij} = \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j = -(\lambda_i \lambda_j)^{-1/2} \quad (70)$$

où l'angle ω_{ij} est défini entre les hybrides h_i et h_j en termes de leurs paramètres d'hybridation λ_i , λ_j respectifs. Ainsi, l'équation (70) est la plus importante puisque elle relie l'hybride atomique $sp\lambda$ à la géométrie moléculaire de liaison.

Ainsi, les NHO prédisent les caractéristiques directionnelles préférées de la liaison à partir des modèles angulaires d'occupation électronique, et les écarts (le cas échéant) entre les directions des NHO et les directions réelles des noyaux liés donnent des indices importants sur la "contrainte" ou la "courbure" des liaisons qui sont des descripteurs importants de la stabilité et de la fonction moléculaires.

Le paramètre d'hybridation λ_i est la manière la plus simple d'exprimer le rapport du pourcentage caractère p (%-P) à celui du caractère s (%-S) dans l'hybride, à savoir :

$$\lambda_i = \%p / \%s \quad (71)$$

où λ_i doit varier entre 0 (orbitale s pure) et ∞ (p pure).

Alternativement, les caractères %-p et %-s de l'hybride peuvent être exprimés comme :

$$\%s = 100 * 1 / (1 + \lambda_i) \quad (72)$$

$$\%p = 100 * [\lambda_i / (1 + \lambda_i)] \quad (73)$$

Les valeurs permises de λ_i sont déterminées par la règle dite de la somme où les orbitales p et s peuvent s'exprimer, respectivement, par les relations (74)

$$\sum_{1 \leq i \leq 4} \frac{\lambda_i}{(1 + \lambda_i)} = 3 \quad ; \quad \sum_{1 \leq i \leq 4} \frac{1}{(1 + \lambda_i)} = 1 \quad (74)$$

II.4.1 Analyse de population naturelle :

L'analyse NPA est une méthode basée sur une projection de la densité électronique sur une base d'orbitale [57]. Elle consiste en la diagonalisation (par l'introduction des orbitales atomiques naturelles sur lesquelles la densité est projetée) de la matrice densité par blocs atomiques, les électrons étant répartis sur les orbitales naturelles atomiques. Ainsi, la population associée à chaque atome I est la somme des occupations n_μ de chaque orbitale atomique $\rho^{(NPA)}$ et elle s'exprime :

$$\rho^{(NPA)} = \sum_{\mu} n_{\mu}^I \quad (75)$$

Ainsi, il est aisé de calculer la charge naturelle de chaque atome QI selon la relation :

$$QI = Z_A - \rho^{(NPA)} \quad (76)$$

La fiabilité de l'analyse de population naturelle est assignée au fait qu'une orbitale naturelle de liaison (NBO) ne dépend pas de la base atomique du calcul, mais de sa propre base NAO. C'est le principal avantage des NPA comparée à la population de Mulliken.

En outre, l'analyse NPA satisfait automatiquement au principe Pauli, puisque chaque orbitale occupée est positive et ayant un remplissage compris entre $0 \leq n_{\mu}^I \leq 2$.

II.4.2 Perturbation au second ordre et énergie de délocalisation (de stabilisation) $E^{(2)}$:

L'énergie de stabilisation ($E^{(2)}$) due aux interactions donneurs-accepteurs [58] entre NBOs occupées et vacantes obtenue par une approche de perturbation au second ordre est:

$$E^{(2)} = \Delta E_{i \rightarrow j^*} = q_i \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_{j^*} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \quad (77)$$

où : \hat{F} est l'opérateur de Fock ; q_i est l'occupation de l'orbitale NBO (donneur)

$$\varepsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i \rangle, \quad \varepsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*} | \hat{F} | \sigma_{j^*} \rangle \quad (78)$$

II.5 DFT CONCEPTUELLE (DFTC) ET DESCRIPTEURS DE RÉACTIVITÉ :

La DFT conceptuelle (CDFT) peut être définie comme un outil théorique interprétant la variation de l'énergie électronique par rapport au nombre d'électrons, suite à une perturbation, qui se traduit mathématiquement par des dérivées successives de l'énergie dans un ensemble canonique. La CDFT tente d'expliquer et de trouver un sens physique aux concepts liés à la réactivité chimique.

II.5.1 Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique :

Les niveaux d'énergie E_{HOMO} et la E_{LUMO} représentent la capacité chimique de donner ou d'accepter des électrons ; la E_{HOMO} est directement liée au potentiel d'ionisation (I), de même la E_{LUMO} est, quant à elle, directement liée à l'affinité électronique (A). Le théorème de Koopmans [59] statue que le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique peuvent être exprimés en termes d'énergie des orbitales frontières, respectivement, E_{HOMO} et E_{LUMO} (voir les équations 79 et 80).

$$I \approx - E_{HOMO} \quad (79)$$

$$A \approx - E_{LUMO} \quad (80)$$

Le gap énergétique ΔE est un important indice de stabilité: une molécule ayant un faible gap possède une réactivité chimique élevée, une faible stabilité cinétique et elle est une molécule molle, alors qu'une molécule dure possède un large gap énergétique.

Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique peuvent être exprimés, aussi, en utilisant la méthode dite ΔE_{SCF} . Selon Chattaraj [60], cette approche considère que, pour un système à N électrons, il faudrait calculer aussi l'énergie E_{SCF} pour le cation et le monoanion, pour pouvoir appliquer les deux équations suivantes :

$$I = E_{\text{SCF}}(N-1) - E_{\text{SCF}}(N) \quad (81)$$

$$A = E_{\text{SCF}}(N) - E_{\text{SCF}}(N+1) \quad (82)$$

Dans cette étude, nous avons optés pour l'approche ΔE_{SCF} , car nous avons obtenu une E_{HOMO} positive, attribuée à l'anion de forme trans **A2**. Une optimisation des espèces neutre et dianionique a été donc réalisée, au même niveau théorique que le monoanion ; ainsi, les composés neutre, monoanionique et dianionique ont été pris, dans notre cas respectivement, pour des systèmes à (N-1)-électrons, (N)-électrons et (N+1)-électrons.

Descripteurs de réactivité : dans cette section, nous nous limiterons à décrire, seulement, les descripteurs globaux de réactivité chimique.

II.5.2 Le potentiel chimique électronique et l'électronégativité :

La première dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électron, en un point quelconque de l'espace (r), d'un système à potentiel externe constant est le potentiel chimique μ , qui traduit la tendance à céder ou à retenir la densité électronique [61].

$$\mu = (\partial E / \partial N)_{(r)} \quad (83)$$

Le potentiel chimique est considéré comme l'opposé de l'électronégativité de Mulliken [62] :

$$\mu = - (I + A) / 2 \quad (84)$$

D'autre part, la quantité (χ) à été identifiée à l'électronégativité [63, 64] :

$$\chi = - (\partial E / \partial N)_{(r)} \quad (85)$$

Ce qui implique :

$$(\partial E / \partial N)_{(r)} = \mu = - \chi \quad (86)$$

II.5.3 La dureté et la mollesse :

La dureté a été identifiée à la seconde dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons [65] et représente la résistance au transfert de charge d'un système, dans les deux sens. Elle mesure donc la stabilité du système.

$$\eta = (\partial^2 E / \partial N^2)_v \quad (87)$$

L'application des différences finies, par Parr et Pearson, conduit à l'équation approximative de la dureté

$$\eta \approx (I - A) / 2 \quad (88)$$

La formule de (η) la plus utilisée est celle proposée par Koopmans [59] qui utilise les énergies des orbitales frontières :

$$\eta \approx (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (89)$$

La mollesse globale [66, 67] est considérée comme l'inverse de la dureté globale. La mollesse traduit la capacité d'un système à conserver une charge acquise :

$$S = 1 / \eta \quad (90)$$

II.5.4 L'indice d'électrophilie :

L'électrophilie (ω) traduit la capacité d'acquérir des électrons et à se lier à un partenaire nucléophile [68, 69].

$$\Delta E = \mu \Delta N + 1/2 \eta \Delta N^2 \quad (91)$$

Lorsque la dérivée par rapport au transfert de charge sera nulle, la stabilisation énergétique sera atteinte

$$\Delta N_{\text{max}} = \mu / \eta \quad (92)$$

Et la variation d'énergie peut s'écrire :

$$\Delta E = \mu^2 / \eta = \omega \quad (93)$$

II.6 POLARISABILITÉ MOLÉCULAIRE (effets d'optique non linéaire ONL) :

Les effets ONL résultent des interactions des champs électromagnétiques dans divers milieux, donnant lieu à de nouveaux champs déphasés en fréquence et en amplitude. Les propriétés ONL influencent fortement la délocalisation de la densité électronique dans les liaisons.

La première hyperpolarisabilité statique β_{tot} est un tenseur de troisième rang, lequel peut être décrit par une matrice 3x3x3. Les 27 éléments de la matrice 3D, peuvent être réduits à 10 composants à cause de la symétrie Kleinman. Les composants tensoriels de l'hyperpolarisabilité β_{tot} sont définis comme des coefficients dans le développement, en série de Taylor, de l'énergie dans le champ électrique externe. Le moment dipolaire électrique μ , la polarisabilité moyenne α et la première hyperpolarisabilité statique β_{tot} , utilisant les composants x, y et z [70, 71], sont définis dans les équations suivantes :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (94)$$

où μ est le moment dipolaire électrique, μ_x , μ_y et μ_z sont ses composantes.

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (95)$$

avec α est la polarisabilité statique moyenne, α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} sont ses composantes

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (96)$$

avec

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{zzy} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \end{cases} \quad (97)$$

Ce qui revient à récrire l'équation (96) comme suit :

$$\beta_{\text{tot}} = [(\beta_{\text{xxx}} + \beta_{\text{xyy}} + \beta_{\text{xzz}})^2 + (\beta_{\text{yyy}} + \beta_{\text{xyx}} + \beta_{\text{yzz}})^2 + (\beta_{\text{zzz}} + \beta_{\text{xxz}} + \beta_{\text{yyz}})^2]^{1/2} \quad (98)$$

β_{tot} est la première hyperpolarisabilité statique et ses éléments tensoriels $\beta_{\text{xxx}}, \beta_{\text{xyy}}, \beta_{\text{xzz}}, \beta_{\text{yyy}}, \beta_{\text{yxx}}, \beta_{\text{yzz}}, \beta_{\text{zzz}}, \beta_{\text{xxz}}$ & β_{yyz} .

Le logiciel de calcul numérique Gaussian (G16) calcule la polarisabilité moléculaire, suivant telle ou telle méthode, en donnant lieu aux valeurs de 10 constituants tensoriels en unité atomique (ua) ; il faudrait donc convertir ces valeurs en unité électrostatique (esu) avant de faire l'application numérique des équations (94, 95 et 96) pour l'obtention du moment dipolaire électrique μ , la polarisabilité statique moyenne α et la première hyperpolarisabilité statique β_{tot} .

II.7 LE MODÈLE CONTINUUM POLARISABLE (CPCM) :

Le modèle continuum polarisable (PCM/CPCM) est un procédé couramment utilisé dans la chimie computationnelle afin de modéliser l'effet des solvants sur les systèmes chimique (solutés). Ce dernier est disponible dans les méthodes HF et DFT et implémenté dans les programmes de calculs numérique, tels que Gaussian.

Quel que soit le modèle choisi, le processus de solvation est associé à une énergie libre de solvation. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour transférer une molécule ou un ensemble de molécules du vide au solvant.

La majorité des réactions chimiques et biologiques ayant lieu en solution, il est donc intéressant d'un point de vue théorique de tenir compte des effets du solvant. Pour cela, deux grandes familles de modèles de solvation ont été développées : un modèle *explicite* dans lequel le solvant est considéré explicitement en mécanique moléculaire ou en mécanique quantique, et un modèle de traitement de type *continuum* où le solvant est reproduit sous la forme d'un milieu continu, diélectrique polarisable par exemple.

Dans les modèles de type *continuum*, soluté et solvant sont séparés à l'aide d'une cavité de géométrie et de taille définies. Le solvant est représenté sous la forme d'un milieu polarisable. Il s'agit en fait d'un modèle PCM (Polarized Continuum Model), où $\epsilon = 1$ (vide) dans la cavité et $\epsilon = \epsilon_{\text{solvant}}$ en dehors (avec ϵ : constante diélectrique). La cavité est

construite en superposant les enveloppes des sphères des atomes ou de groupes d'atomes, les discontinuités entre sphères étant « lissées ». La surface de la cavité ainsi obtenue est divisée en triangles (Tesserae) de faibles dimensions, au centre desquels sont placées des charges ponctuelles représentant l'effet de la polarisation de la densité électronique du soluté sur le solvant. Dans le modèle CPCM (Conductor-like PCM) [72], l'énergie libre de solvation peut être exprimée par l'équation :

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{dis}} + \Delta G_{\text{rep}} + RT \ln \left(\frac{q_{\text{rot,g}} q_{\text{vib,g}}}{q_{\text{rot,s}} q_{\text{vib,s}}} \right) - RT \ln \left(\frac{n_{\text{solute,g}} \Lambda_{\text{solute,g}}}{n_{\text{solute,s}} \Lambda_{\text{solute,s}}} \right) + P\Delta V \quad (99)$$

Où, ΔG_{el} est la composante électrostatique de ΔG_{solv} , le terme G_{el} se calculant en utilisant le champ de réaction autocohérent (SCRF) [73]. Le terme de cavitation ΔG_{cav} se calcule avec une expression dérivée par Pierotti de la théorie, dite hard sphere, [74] qui est adaptée au cas de cavités non sphériques [75]. Les termes de dispersion et de répulsion ΔG_{dis} , ΔG_{rep} , sont calculés suivant la procédure de Floris et Tomasi [76], avec les paramètres proposés par Callet et Claverie [77] ; les termes $q_{\text{rot,g}}$, $q_{\text{vib,g}}$, $q_{\text{rot,s}}$ et $q_{\text{vib,s}}$ sont désignés, respectivement, fonctions de partition des états rotationnels et vibrationnels en solution de soluté, en phase gazeuse; $n_{\text{solute,g}}$, $n_{\text{solute,s}}$ sont les densités numérales du soluté ; $\Lambda_{\text{solute,g}}$ et $\Lambda_{\text{solute,s}}$ sont les moments des fonctions de partition. Le dernier terme, $P\Delta V$, peut être négligé lorsque ses valeurs sont inférieures à 10^{-3} kcal/mol [78]. La quantité $-RT \ln (n_{\text{solute}} \Lambda_{\text{solute}})$, est une correction de l'énergie libre tenant compte du soluté occupant tout le volume disponible dans l'état de référence. Pour les modèles simples tels que les solutions isotropes, il n'y a pas d'association chimique, ni de processus de dissociation ; cette contribution est nulle. Les termes vibrationnel et rotationnel $\ln(q_{\text{vib,g}}/q_{\text{vib,s}})$ et $\ln(q_{\text{rot,g}}/q_{\text{rot,s}})$, impliquant les degrés de liberté sont négligeables [72]. Donc, les trois derniers termes de l'équation (99) sont négligés dans les formulations PCM et CPCM. Ce qui revient à écrire :

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{dis}} + \Delta G_{\text{rep}} \quad (100)$$

L'introduction d'une molécule (soluté) possédant un milieu dipolaire dans un solvant provoque la réorganisation des molécules du solvant afin d'annuler le moment dipolaire du soluté (le soluté crée un champ réactionnel). Le soluté réagit à ce changement de polarité du solvant en modifiant sa polarité à son tour, entraînant alors une réorganisation du solvant.

Ainsi, la polarisation du système soluté/solvant se fait jusqu'à ce que l'énergie gagnée par la polarisation soit exactement égale au coût énergétique associé à la création de la polarisation. Les interactions électrostatiques soluté/solvant sont considérées comme une perturbation dans l'hamiltonien du soluté (H^0). L'hamiltonien total du système (H_s) s'écrit alors :

$$H_s = H^0 + V_\sigma \quad (101)$$

avec V_σ , champ réactionnel induit par la présence du soluté pouvant être modélisé comme une densité de charge apparente globale σ sur la surface. Si l'on suppose que σ est constante sur chaque « tesserae », V_σ s'écrit :

$$V_\sigma(\vec{r}) = \sum_i^{\text{tesserae}} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (102)$$

Les calculs se font de façon numérique par les différents programmes en optimisant l'ensemble du soluté et son environnement.

Références :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik, **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, **84**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Physik, **61**, 126 (1930).
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev., **35**, 210 (1930).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev., **34**, 1293 (1929).
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill (Ed.), New York, **12**, 31 (1970).
- [8] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
- [9] L. C. Allen, A. M. Karro, Rev. Mod. Phys., **32**, 275 (1960).
- [10] The challenge of d and f Electrons: theory and computation, ACS Symposium series, 394, D.R.Salahub, M.C.Zerner (EDS).
- [11] Knowles, P.J.; Schütz, M.; Werner, H.J. Ab initio methods for electron correlation in molecules in Modern method and algorithms of Quantum Chemistry, Volume 1, publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC), (2000).
- [12] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev., **46**, 618 (1934).
- [13] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, Int. J. Quant. Chem. Symp, **10**,1 (1976).
- [14] A. szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, p.231, Mac Grawhill (ED) New-York (1982).
- [15] J. A. Pople, R. Krishnan, H.B.Schlegel, and J.S Binkley, Int. J. Quant. Chem. XIV, **545** (1978).
- [16] B. O. Roos, European Summerschool in Quantum Chemistry, Book II, Chap Iv, p332, (2000).
- [17] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., **23**, 542 (1927).
- [18] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei. **6**, 602 (1926).
- [19] P.A.M. Dirac, proc. Camb. Phil. Soc, **26**, 376 (1930).

- [20] J. C. Slater, Phys. Rev., Dirac, **81**, 385 (1951).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864 (1964).
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [23] J. C. Slater, «The Self Consistent Field For Molecules Solids», Vol. 4 McGraw-Hill, Book Company, New York, (1974).
- [24] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, Can. J. Phys., **58**, 1200 (1980).
- [25] D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).
- [26] R.G.Parr, W.Yang, Density Functional Theory of Atoms in Molecules, Oxford, University Press, New-York, (1989).
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. B, **33**, 8800 (1986).
- [28] A. D. Becke, Phys. Rev. B, **38**, 3098 (1988).
- [29] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic structure of solid”, P. Ziesche, H. Eschrig (Ed.), Academie Verlag, Berlin, (1991).
- [31] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic Density Functional Theory”, Recent Progress and new directions, J.F.Dobson, G.Vignale, M.P.Das (Ed), Plenum Press, New-York, (1998).
- [32] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372 (1993).
- [33] A. D. Becke, Int.J.Quantum Chem. Symp, **28**, 625 (1994).
- [34] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **88**, 1053 (1988).
- [35] A. D. Becke, J.Chem. Phys. **107**, 8554 (1997).
- [36] H. L. Schmider and A. D. Becke, J. Chem. Phys. **108**, 9624 (1998).
- [37] A. D. Becke, Phys. Rev. A, **98**, 5648 (1993).
- [38] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, Phys. Rev, Lett. **77**, 3865 (1996).
- [39] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, Phys. Rev, Lett. **78**, 1396 (1997).
- [40] J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57 (1930).
- [41] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., **A200**, 542 (1950).

- [42] J. R. Lalanne, "Structure Electronique et Liaison Chimique", Masson, Paris, (1992).
- [43] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5973 (1977).
- [44] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- [45] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3700(1989).
- [46] B. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chem. Acta*, **17**, 199 (1970).
- [47] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
- [48] J. A. Pople, "Modern Theoretical Chemistry", H. F. Schaefer (Ed.), New York, Plenum Press, **4** (1977).
- [49] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **27**, 209 (1974).
- [50] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **4**, 294 (1983).
- [51] F. Weinhold, *Znt. J. Quantum Chem. Symp.* **14**, 201-209 (1980).
- [52] F. Weinhold; "Natural bond orbital methods", in P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark et al. (eds.); *Encyclopedia of Computational Chemistry* , Chichester, John Wiley & Sons **3**, 1792–1811 (1998).
- [53] G. N. Lewis, "Valence and the structure of atoms and molecules" (*The Chemical Catalog Co., New York*) (1923).
- [54] F. Weinhold, C. R. Landis; *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals* by John Wiley & Sons, (2012).
- [55] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold; *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [56] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold; *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [57] J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7211, (1980).
- [58] F. Weinhold, C. R. Landis, "Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective", Cambridge university Press, New York (2005).
- [59] T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
- [60] P. K. Chattaraj and S. Duley. *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1882–1886 (2010).
- [61] R. G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W. E. J. Palke. *Chem. Phys.*, **68**, 308 (1978).
- [62] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934).

- [63] P. K. Chattaraj, A. Cedillo, R. G. Parr. *J. Chem. Phys.*, **204**, 429 (1996).
- [64] R. G. Parr, R.G. J. Pearson, *Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983).
- [65] M. K. Harbola, R. G. Parr, C. Lee, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6055 (1991).
- [66] J.E. Huheey, *J. Chem. Phys.*, **69**, 3284 (1965).
- [67] P. J. Politzer, *Chem. Phys.*, **86**, 1072 (1987).
- [68] R. G. Parr, L. v. Szentpaly et S. Liu, « Electrophilicity index », *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1922-1924 (1999).
- [69] P. K. Chattaraj, U. Sarkar et D. R. Roy, « Electrophilicity Index », *Chem. Rev.*, **106**, 2065-2091 (2006).
- [70] D. A. Kleinman. *Phys. Rev.*, **126**, 1977 (1962).
- [71] R. G. Pearson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **83**, 8440 (1986).
- [72] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. ReV.*, **94**, 2027-2094 (1994).
- [73] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.*, **24**, 669-681 (2003).
- [74] V. Barone, R. Cammi, Tomasi, *J. Chem. Phys. Lett.*, **255**, 327-335 (1996).
- [75] R. A. Pierotti, *Chem. ReV.*, **76**, 717-726 (1976).
- [76] F. M. Floris, J. Tomasi, J. L. Pascual-Ahuir, *J. Comput. Chem.*, **12**, 784-791 (1991).
- [77] J. Caillet, P. Claverie, B. Pullman, *Acta Crystallgr.*, **B34**, 3266-3272 (1978).
- [78] A. Ben-Naim, Y. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2016- 2027 (1984).

CHAPITRE III :

APPLICATION (1)

**PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-
HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-
HEXADIÈNYLES**

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-HYDROXY- $\sigma^2\lambda^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

III.1. INTRODUCTION :

Comme nous l'avons décrit dans l'introduction générale, les systèmes étudiés dans ce chapitre résultent de l'action d'un nucléophile (X^-) sur une 2, 4, 6-trisubstituée- $\sigma^2\lambda^3$ -phosphinine. Ainsi, les combinaisons entre les substituants ($R=R_2=R_4=R_6=$ Met, T-But) d'une part et entre les nucléophiles ($X^- = OH^-, F^-$) d'autre part, donnent lieu à six composés (voir le schéma III-1), lesquels seront désignés dans ce manuscrit comme suit :

- A1**: anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-méthyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle (isomère cis) ;
- A2**: anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-méthyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle (isomère trans) ;
- B**: anion 1-fluoro-2, 4, 6-tri-méthyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle ;
- C1**: anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-t-butyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle (isomère cis) ;
- C2**: anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-t-butyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle (isomère trans) ;
- D**: anion 1-Fluoro-2, 4, 6-tri-t-butyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle.

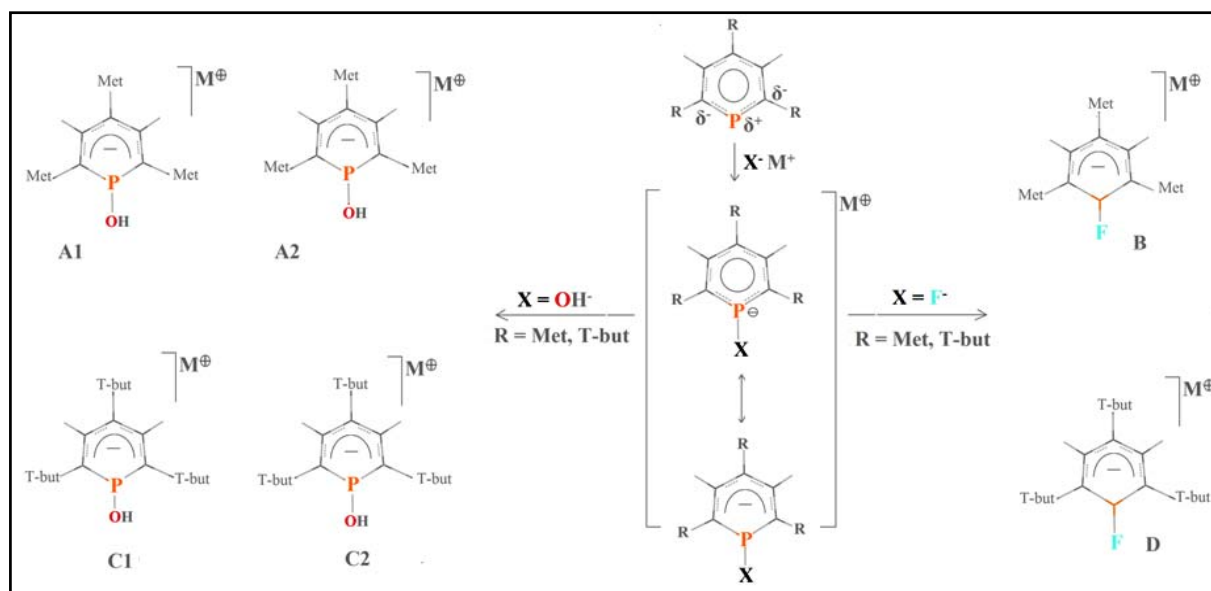


Schéma III-1 : résumé graphique de la formation de différents anions phosphacyclohexadiényles

III.1.2 Détails Calculatoires :

Tous nos calculs ont été réalisés avec la méthode DFT [1], utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP. La base 6-311+G (d, p) [2] a été choisie pour mener ces calculs. Cette dernière est connue pour produire une bonne description du système à étudier et donne, en général, de très bons résultats, comparés aux données expérimentales. L'analyse des populations électroniques a été réalisée avec la méthode NBO [3], à l'aide du code du même nom implémenté dans le package G16 [4]. Tous nos calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian (G16) [4].

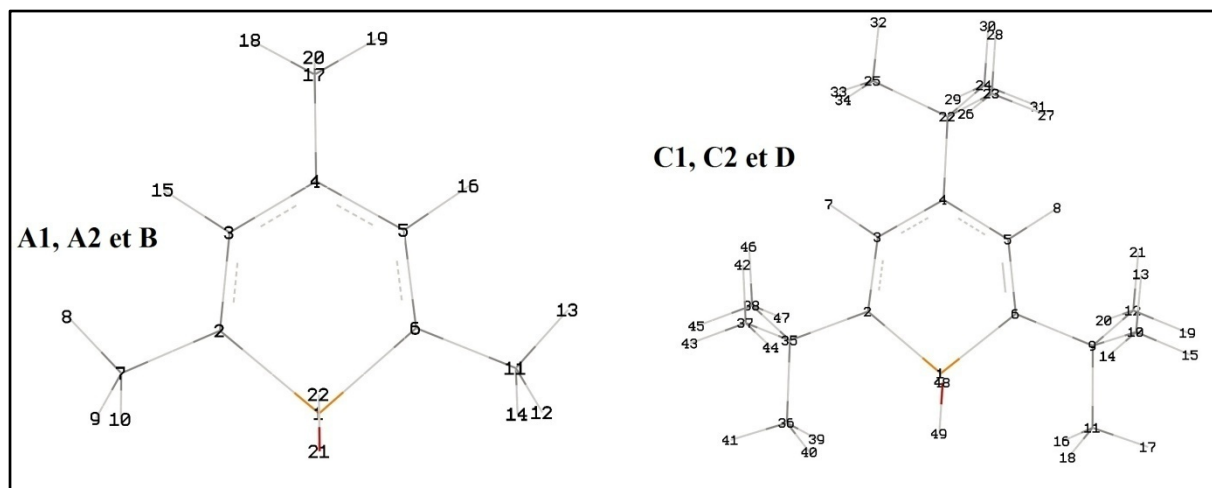


Figure III-1 : modèle de numérotation atomique adoptée pour les systèmes étudiés

III.2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, tous les calculs DFT ont abouti à une optimisation complète satisfaisant aux critères de convergence et à une énergie correspondant à un minimum global ou local (*absence de fréquences imaginaires*).

III.2.1 Spectres Infra Rouge

Les modes normaux de vibration des six anions, phosphacyclohexadiényles étudiés, sont au nombre de 60 pour **A1** et **A2**, de 57 pour le composé fluoré **B**, de 141 pour **C1** et **C2** et de 138 pour l'autre composé fluoré **D**. Les spectres-IR simulés, respectifs, sont illustrés dans les figures III-2 et III-3.

Il est très aisé de remarquer que tous les spectres simulés correspondent à des fréquences positives. Par contre, il est difficile d'interpréter ces spectres, car en général, la lumière excitatrice provoquera, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui donneront aux pics des allures de bande d'absorption. Néanmoins, il est possible de repérer les bandes vibrationnelles (*de déformation ou d'élongation*) caractéristiques de certaines liaisons telles que, $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-H})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C=C})$,..., $\nu(\text{O-H})$, d'autant plus, que le logiciel graphique *Gauss-View* facilite relativement cette tâche, en permettant une visualisation des modes normaux de vibration, de façon animée.

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

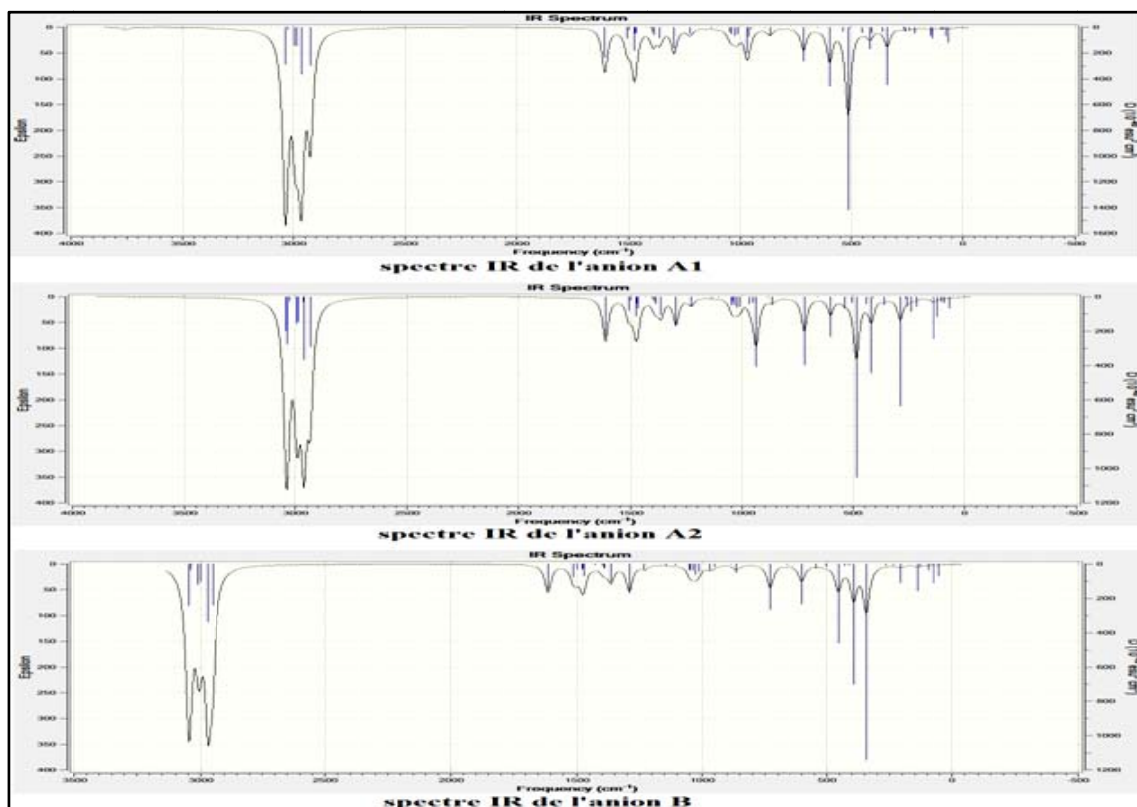


Figure III-2 : spectre-IR simulé des anions A1, A2 et B

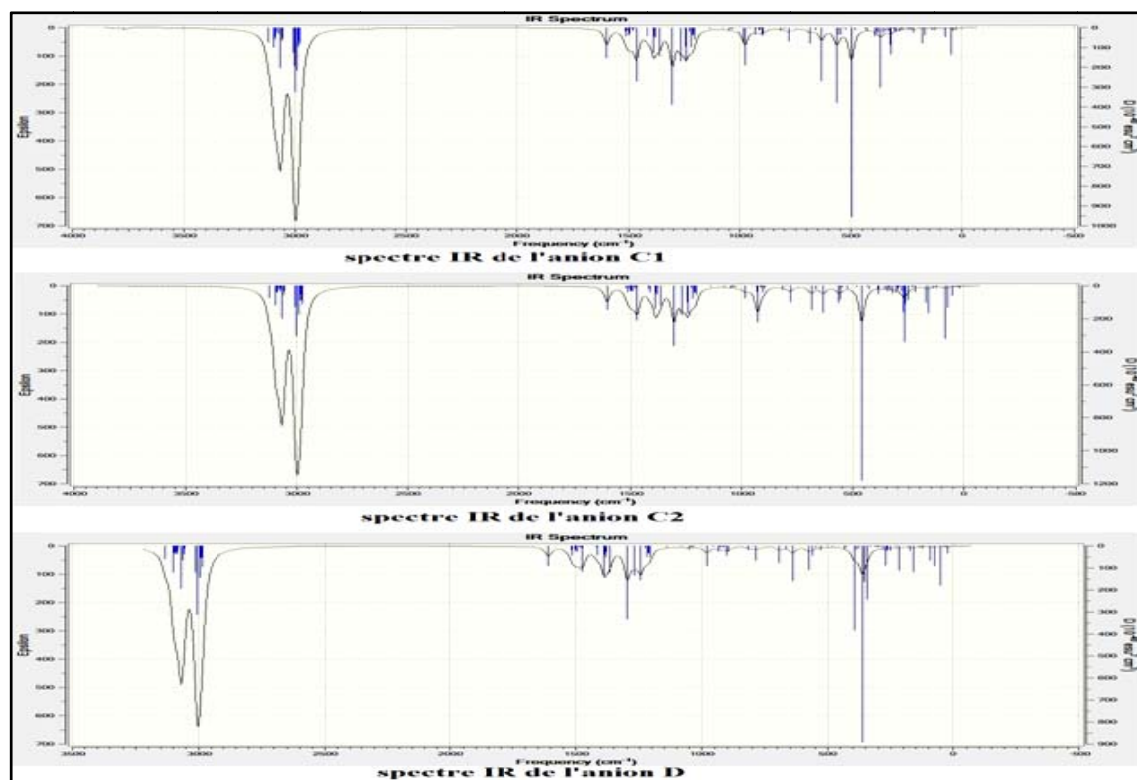


Figure III-3 : spectre-IR simulé des anions C1, C2 et D

Les spectres IR simulés des anions étudiés et illustrés dans les figures III-2 et III-3 présentent des allures similaires à celle du spectre (*simulé et expérimental*) de la (2, 3, 5,6)-tétra-phényl- λ^3 -phosphinine (TPP) [5] (*de la figure III-4*) avec notamment une nette différence en intensité des signaux d'une part, et d'autre part les bandes caractéristiques aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, n'apparaissent presque pas dans les spectres respectifs des espèces ayant une liaison O-H. Ces dernières se situent, respectivement, plus loin à gauche du spectre à 3759.46-3801.57 cm^{-1} pour **A1** et **A2** et à 3767.2-3805.08 cm^{-1} pour **C1** et **C2**.

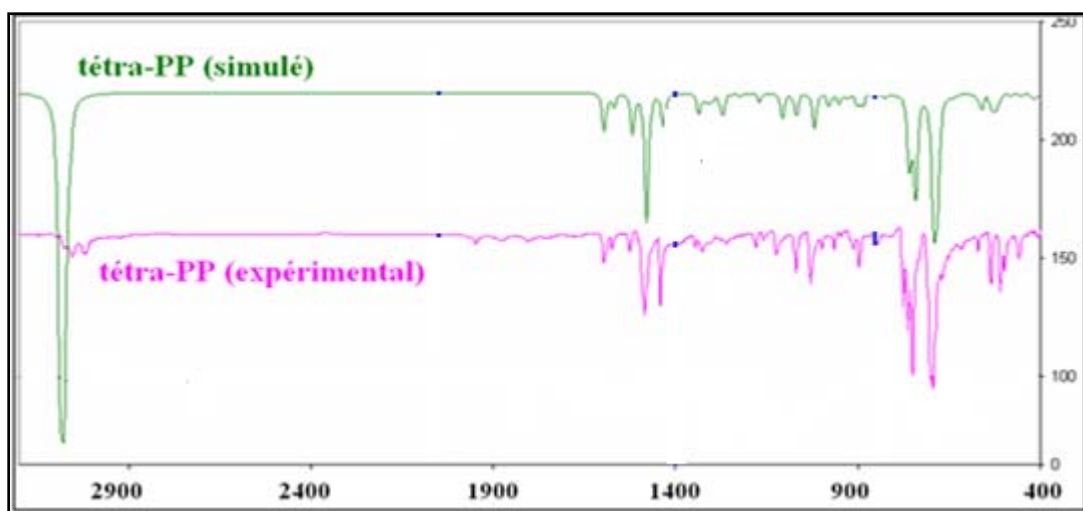


Figure III-4 : Spectre de la (2, 3, 5,6)-tétraphényl- λ^3 -phosphinine

III.2.2 Paramètres géométriques :

Dans cette section, nous allons donner et interpréter les principaux résultats obtenus par calcul sur le plan géométrique. Ces derniers sont regroupés, suivant la nature du substituant, dans des tableaux, à savoir : les trois premiers anions ayant des groupements méthyles d'un côté, et les trois autres anions ayant des groupements tertio-butyles, de l'autre.

Ainsi, les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles de torsions des structures **A1**, **A2** et **B** sélectionnés sont donnés, respectivement, dans les tableaux III-1, III-2 et III-3 et les paramètres relatifs aux structures **C1**, **C2** et **D** sont présentés dans les tableaux III-4, III-5 et III-6 (*pour de plus amples détails voir les tableaux A-1 et A-2 en annexe*).

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

III.2.2.1 Anions ayant des groupements méthyles (A1, A2 et B):

III.2.2.1.1 Longueur des liaisons des anions substitués en Méthyle :

Dans le tableau III-1, sont sélectionnées les valeurs des longueurs des liaisons, des anions substitués en méthyle.

Tableau III-1 : principales longueurs des liaisons des anions **A1**, **A2** et **B** calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Liaisons (Å)	A1	A2	B	Valeurs expérimentales
P1-C2	1.798	1.788	1.779	1.743 -1.757
P1-C6				
P1-O21	1.788	1.813	-	-
P1-F21	-	-	1.837	-
C2-C3	1.387	1.386	1.388	1.384-1.391
C5-C6				
C2-C7	1.515	1.515	1.517	1.483-1.491
C6-C11				
C3-C4	1.406	1.404	1.402	1.393-1.407
C4-C5				
C3-H15	1.095	1.095	1.094	-
C5-H16				
C4-C17	1.511	1.512	1.512	1.483-1.491
O21-H22	0.966	0.964	-	-

-Les liaisons intracycliques : elles sont au nombre de six et sont, pratiquement, symétriques par rapport à l'axe bissecteur passant par le carbone C4 et le Phosphore.

La liaison P-C est estimée à 1.779 Å, 1.788 Å et 1.798 Å, respectivement, dans les composés **B**, **A2** et **A1**, ce qui se traduit par un allongement de la liaison, comparée aux valeurs expérimentales, de 0.022 Å pour l'anion **B**, de 0.031 Å pour la forme trans **A2** et de 0.041 Å pour la forme cis **A1**. Les différences de valeurs de la liaison P-C s'explique d'un côté par le caractère isomère, concernant les deux formes **A1** et **A2**, et d'un autre côté par la nature du nucléophile. Ces valeurs sont loin de 1.69 Å (*valeur de la liaison double ordinaire P=C [6]*) et proches de 1.83 Å (*valeur de la liaison simple ordinaire P-C [7]*). En conséquence, la liaison phosphore-carbone est une simple liaison (*ce qui sera confirmé dans la suite avec l'analyse NBO*). Les longueurs C2-C3 et C5-C6 pour les trois premiers systèmes sont estimées entre 1.386 Å et 1.388Å. L'écart maximal est de 0.008 Å, par rapport aux longueurs des liaisons C-C aromatique de phosphinines, lesquelles sont souvent situées dans la fourchette 1.394 – 1.405 Å [8]). Les liaisons C3-C4 et C4-C5 mesurent environ 1.404 Å et concordent parfaitement avec les valeurs expérimentales (1.393-1.407 Å).

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

-Liasons extracycliques : Les liaisons C2-C7 et C6-C11 situées, en position α du phosphore, mesurent environ 1.515 Å. Il en est de même pour la liaison C4-C17, en position para de l'hétérocycle, qui mesure 1.512 Å. Ces dernières sont, plutôt, proches des valeurs expérimentales [9, 10] (l'écart est estimé à 0.021 Å). Les liaisons phosphore nucléophile (P-OH et P-F) sont estimées à 1.788 Å, à 1.813 Å et à 1.837 Å, respectivement pour **A1**, **A2** et **B**.

Les liaisons C-H de ces anions toutes confondues (*celles des méthyles et celles liées à l'hétérocycle*) sont estimées entre 1.094 et 1.099 Å. En dernier, la liaison O-H, qui concerne uniquement les deux isomères **A1** et **A2**, mesure environ 0.965 Å.

III.2.2.1.2 Angles de valence des anions substitués en Méthyle :

Le tableau III-2 résume l'essentiel des valeurs calculées des angles de valence relatifs aux composés ayant des méthyles.

-Les Angles de valence intracycliques : L'angle C-P-C calculé est de 98.69°, de 99.36° et de 99.49°, respectivement pour **A1**, **A2** et **B**. Ces valeurs, comparées aux données expérimentales [9,10], correspondent à une fermeture de l'angle C-P-C. L'erreur par rapport à l'expérimentale sur les angles est estimée à environ 2.1° pour **A1** et **A2** et à 1.6° pour le composé fluoré **B**.

Tableau III-2 : principaux angles de valence des anions **A1**, **A2** et **B** calculés au niveau théorique 6-311+G (d, p)

Angle (°)	A1	A2	B	Valeurs expérimentales
A(C2-P1-C6)	98.69	99.36	99.49	101.09
A(C2-P1-O21)	103.64	103.26	-	-
A(C6-P1-O21)				
A(P1-C2-C3)	123.17	123.31	123.39	123.4-123.6
A(P1-C6-C5)				
A(C2-P1-F21)	-	-	102.12	-
A(C6-P1-F21)				
A(P1-C2-C7)	116.89	116.86	116.94	-
A(P1-C6-C11)				
A(C3-C2-C7)	119.86	119.73	119.48	122.7
A(C5-C6-C11)				
A(C2-C3-C4)	126.68	126.67	126.34	-
A(C4-C5-C6)				
A(C3-C4-C5)	119.09	119.20	119.40	123.7
A(C3-C4-C17)	120.44	120.39	120.29	-
A(C5-C4-C17)				
A(P1-O21-H22)	108.26	105.54	-	-

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

La valeur de l'angle intracyclique P-C-C observée, dans les trois anions, est estimée à 123.17°, à 123.31° et à 123.39°, respectivement dans **A1**, **A2** et **B**. cela correspond à une fermeture de cet angle n'excédant pas 0.23°, par rapport à la valeur expérimentale. Les valeurs de l'angle C3-C4-C5 sont estimées à 119.09°, à 119.20° et à 119.40°, pour respectivement **A1**, **A2** et **B**. Ainsi, l'angle C3-C4-C5 s'est fermé de près de 4°.

-Les angles extracycliques : les valeurs des angles P-C2-C7 et P-C6-C11, mesurent en moyenne 116.89° dans ces systèmes. L'angle de valence P-O-H calculé, et concernant uniquement les deux formes cis et trans, mesure, quant à lui, 108.26° dans **A1** et 105.54° dans **A2**. Les valeurs des angles de valence relatives au substituant méthyle, en position para (C3-C4-C17 et C5-C4-C17), sont estimées en moyenne à 120.37° pour les trois systèmes. En dernier, les angles C2-C3-H15 et C6-C5-H16 sont estimés à environ 116.8° dans ces trois anions.

III.2.2.1.3 Angles de torsion :

Le tableau III-3 illustre les principales valeurs des angles de torsion des anions phosphacyclohexadiényles **A1**, **A2** et **B**.

Tableau III-3 : principaux angles de torsion des anions **A1**, **A2** et **B** calculés au niveau théorique 6-311+G (d, p)

Angle (°)	A1	A2	B
D(O21-P1-C2-C3)	90.58	93.92	-
D(O21-P1-C6-C5)			
D(F21-P1-C2-C3)	-	-	91.97
D(F21-P1-C6-C5)			
D(P1-C2-C3-C4)	8.22	6.48	-6.81
D(C4-C5-C6-P1)			
D(C7-C2-C3-C4)	174.95	176.98	-177.83
D(C4-C5-C6-C11)			
D(C2-C3-C4-C17)	177.59	177.75	-178.38
D(C17-C4-C5-C6)			

Les angles O-P-C2-C3 et O-P-C6-C5 affichent les mêmes valeurs, estimées à 90.58° pour la forme cis (**A1**) et à 93.92° pour la forme trans (**A2**). Ainsi, la liaison phosphore-oxygène est située à la verticale du plan hétérocyclique formant un pseudo angle droit. Les mêmes observations ont été faites concernant l'anion **B** où, la liaison phosphore-fluor forme aussi un pseudo angle droit, avec le plan hétérocyclique, estimé à 91.97°. Les angles dièdres P-C2-C3-C4 et P-C6-C5-C4 mesurent 8.22°, 6.48° et 6.81°, respectivement, dans les

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

composés **A1**, **A2** et **B**. Ces valeurs montrent la déformation du plan hétérocyclique au niveau de la partie C-P-C.

Le substituant méthyle, en position para de l'hétérocycle, se trouve être dévié par rapport au plan du cycle de 2.41°, de 2.25° et de 1.62°, respectivement pour **A1**, **A2** et **B**. Même remarque pour les deux méthyles, en position méta, lesquels se trouvent être déviés, à leur tour, par rapport au plan, puisque les angles de torsion C4-C3-C2-C7 et C4-C5-C6-C11 mesurent 5.05°, 3.02° et 2.17°, respectivement, dans les systèmes **A1**, **A2** et **B**. Les hydrogènes attachés aux carbones C3 et C5 montrent une déviation par rapport au plan estimée à 7.14° pour la forme cis, à 5.53° pour la forme trans et à 5.6° pour le composé fluoré.

III.2.2.2 Anions ayant des groupements tertio-butyles :

III.2.2.2.1 Longueurs des liaisons :

Dans le tableau III-4, sont sélectionnées les valeurs des longueurs de liaisons des anions substitués en tertio-butyle.

-Liaisons formant l'hétérocycle (intracycliques) : Les valeurs des longueurs des liaisons P-C, de ces structures, sont estimées à 1.779 Å, à 1.790 Å et à 1.799 Å, respectivement pour **D**, **C2** et **C1**. Ces dernières correspondent à un léger allongement de la liaison, par rapport aux données expérimentales, estimé à 0.022 Å, à 0.033 Å et à 0.042 Å, dans le même ordre de composés.

Tableau III-4 : principales longueurs des liaisons des anions **C1**, **C2** et **D** calculées au niveau théorique RB3LYP6-311+G (d, p)

	C1	C2	D	Valeurs expérimentales
P1-C2	1.799	1.790	1.779	1.743 -1.757
P1-C6	1.804	1.795	1.786	
P1-O48	1.788	1.819	-	-
P1-F48	-	-	1.851	-
C2-C3	1.391	1.391	1.393	1.384-1.391
C5-C6	1.386	1.385	1.387	
C2-C35	1.550	1.550	1.550	1.483-1.491
C6-C9	1.549	1.549	1.550	
C3-C4	1.405	1.403	1.401	1.393-1.407
C4-C5	1.410	1.408	1.407	
C3-H7	1.087	1.087	1.086	-
C5-H8	1.091	1.091	1.090	
C4-C22	1.543	1.543	1.544	1.483-1.491
O48-H49	0.966	0.964	-	-

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

Le constat, pour ces derniers systèmes, est le même que ceux substitués en méthyle (**A1**, **A2** et **B**). Cela suggère, que la liaison phosphore-carbone adopte un comportement similaire dans les six anions étudiés. En d'autres termes, la liaison P-C n'est pas une double, mais une simple liaison. Les longueurs des liaisons C2-C3 et C5-C6 sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans les deux isomères **C1** et **C2**, puisque leurs valeurs se situent, exactement, dans la fourchette expérimentale de 1.384-1.391 Å. Quant à l'anion fluoré (**D**), la valeur de la liaison C5-C6 est en bon accord avec la valeur expérimentale, alors que, la C2-C3 a connu une négligeable augmentation de 2 millièmes d'Angströms. Les distances internucléaires C3-C4 et C4-C5, des systèmes substituées en tertio-butyle, coïncident parfaitement avec les données expérimentales.

-Liaisons extracycliques : Les longueurs des liaisons phosphore-nucléophile (P-OH et P-F) sont estimées à 1.788 Å, à 1.819 Å et à 1.851 Å, respectivement, dans **C1**, **C2** et **D**. Dans la forme trans, la liaison P-O est plus importante de 0.031 Å par rapport à sa forme cis et la liaison P-F est, de loin, la plus longue parmi les structures étudiées (1.851 Å).

Les liaisons C-C extracycliques, en position méta de l'hétérocycle, ont des longueurs estimées entre 1.549 Å et 1.55 Å pour les trois anions, alors que, celles en position para de l'hétérocycle, elles sont estimées à 1.543 Å pour les deux formes isomère et à 1.544 Å pour l'anion fluoré.

Les longueurs des liaisons C-H extracycliques sont situées entre [1.086-1.091 Å]. La liaison O-H mesure environ 0.97 Å. Les liaisons C-C formant les substituants tertio-butyles mesurent entre [1.541-1.550 Å]. Les liaisons C-H de ces substituants sont estimées, quant à elles, entre [1.093-1.099 Å].

III.2.2.2.2 Angles de valence :

Les principaux angles de valence relatifs aux composés ayant des groupements tertio-butyles sont présentés dans le tableau III-5.

-Les angles de valence intracyclique : Les valeurs de l'angle de valence C-P-C calculés s'écartent, en faveur de la fermeture, par rapport à 101.09° (*valeur expérimentale*) de 2.08°, de 1.45° et de 1.02°, respectivement pour les anions **C1**, **C2** et **D**. L'angle intracyclique P1-C2-C3 est évalué à 121.68°, à 121.91° et à 122.37°, pour respectivement les composés anioniques **C1**, **C2** et **D**, alors que l'angle opposé (P1-C2-C3) mesure, quant à lui, 121.45°, à 121.65° et à 122.10° dans le même ordre de composés. Ces valeurs correspondent à un léger

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

écart en faveur de la fermeture de l'angle, par rapport aux données expérimentales, estimé à 1.72° pour le premier et à 1.95 pour le deuxième angle. Les valeurs de l'angle C3-C4-C5 sont estimées à 118.50°, à 118.60° et à 118.82°, respectivement pour **C1**, **C2** et **D**. Ces dernières correspondent à une fermeture de l'angle, par rapport aux données expérimentales, laquelle estimée à 5° environ.

Tableau III-5 : angles de valence des anions **C1**, **C2** et **D** calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Angle (°)	C1	C2	D	Valeurs expérimentales (°)
A(C2-P1-C6)	99.01	99.64	100.07	101.09
A(C2-P1-O48)	103.20	103.20	-	-
A(C6-P1-O48)	102.60	102.60	-	-
A(C2-P1-F48)	-	-	101.70	-
A(C6-P1-F48)	-	-	100.52	-
A(P1-C2-C3)	121.68	121.91	122.37	123.4-123.6
A(P1-C6-C5)	121.45	121.65	122.10	
A(P1-C2-C35)	119.89	119.78	119.18	-
A(P1-C6-C9)	119.78	119.61	119.06	-
A(C3-C2-C35)	118.09	117.94	117.99	122.7
A(C5-C6-C9)	118.42	118.33	118.37	-
A(C3-C4-C5)	118.50	118.60	118.82	123.7
A(C3-C4-C22)	122.44	122.45	122.34	-
A(C5-C4-C22)	118.88	118.87	118.78	-
A(P1-O48-H49)	108.91	105.60	-	-

-Les angles extracycliques : les substituants, en position méta de l'hétérocycle, forment les angles de valence P-C2-C35 et P-C6-C9, lesquels se situent dans l'intervalle [119.06-119.89°] approchant ainsi, les 120° idéaux. Le tertio-butyle, en position para, forme les angles C3-C4-C22 et C5-C4-C22, lesquels estimés, respectivement, à environ 122.4° et à 118.8°.

Les nucléophiles forment des angles avec la liaison P-C, estimés à 101.7° pour l'anion **D** et 102.6° pour les deux isomères **C1** et **C2**. L'angle de valence P-O-H, calculé, mesure 108.91° pour la forme cis et 105.60° pour la forme trans.

Les angles de valence, formés entre les hydrogènes H7 et H8 et les carbonés de l'hétérocycle, mesurent en moyenne 116.5°.

III.2.2.2.3 Angle de torsion :

Dans le tableau III-6 sont résumées les valeurs calculées des angles de torsion décrivant les anions phosphacyclohexadiényles **C1**, **C2** et **D**.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

Tableau III-6 : principaux angles de torsion des anions **C1**, **C2** et **D** calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

	C1	C2	D
D(O48-P1-C2-C3)	83.36	84.83	-
D(O48-P1-C6-C5)	-84.04	-86.43	-
D(F48-P1-C2-C3)	-	-	86.96
D(P1-C2-C3-C4)	11.42	10.44	8.98
D(C4-C5-C6-P1)	-11.08	-9.71	-8.44
D(C35-C2-C3-C4)	-175.09	-176.54	-178.85
D(C4-C5-C6-C9)	175.53	177.56	179.46
D(H7-C3-C4-C5)	-172.07	-173.75	-175.37
D(C3-C4-C5-H8)	171.95	173.61	175.30

L'angle P-C2-C3-C4 mesure 11.42°, 10.44° et 8.98°, respectivement dans **C1**, **C2** et **D** d'une part, et d'autre part l'angle P-C6-C5-C4 mesure, quant à lui, 11.08, 9.71 et 8.44 respectivement pour **C1**, **C2** et **D**. Comme nous l'avons vu dans les trois premiers systèmes (**A1**, **A2** et **B**), les phosphacyclohexadiényles, ayant des groupements tertio-butyles, présentent, également, une déformation de l'hétérocycle et donc une déviation par rapport à la planéité au niveau de la partie C-P-C.

Le tertio-butyle, en position para de l'hétérocycle, s'écarte du plan de 0.9°, de 1.14° et de 0.52°, respectivement dans l'isomère cis, l'isomère trans et le composé fluoré. Le même constat est observé pour les deux substituants en position méta. Les angles C35-C2-C3-C4 et C9-C6-C5-C4 se trouvent être déviés, par rapport au plan, de 4.01°, de 3.66° et de 1.15° pour le premier et de 4.47°, de 2.44° et de 0.54° pour le deuxième angle, respectivement, dans **C1**, **C2** et **D**. Les deux hydrogènes reliés au cycle (H7 et H8) s'écartent, à leur tour, du plan tel que, H7 est dévié de 7.93°, de 6.25° et de 4.63°, respectivement pour **C1**, **C2** et **D** et le H8 s'écarte, quant à lui, de 8.05°, de 6.39° et de 4.70°, pour respectivement la forme cis, la forme trans et l'anion fluoré.

La liaison phosphore-nucléophile (P-F et P-OH) se positionne, plus au moins, à la verticale du plan de l'hétérocycle en formant des angles dièdres (O-P-C-C) affichant des valeurs d'environ 83.5°, de 85° et de 87°, respectivement pour la forme cis, la forme trans et l'anion fluoré.

III.2.2.3 CONCLUSION :

L'examen des résultats obtenus, sur les anions 1-hydroxy-trisubstitués- $\lambda^3\sigma^3$ -phosphacyclohexadiényles étudiés, montre que les paramètres géométriques, prédits par la

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

méthode RB3LYP, sont relativement en bon accord avec les données expérimentales, dont nous disposons. En outre, les structures géométriques des isomères cis et trans (**A1/A2** et **C1/C2**) ont des paramètres assez proches en valeur. Les différentes variations de géométrie observées se trouvent être justifiées par la nature du substituant, la taille du système et la nature du nucléophile

III.2.3 LES EFFETS DE SOLVANT ET DU CONTRE-ION :

Les six anions étudiés ont été optimisés en milieu solvato et en présence d'un contre-ion, au même niveau théorique qu'à l'état isolé (*RB3LYP/6-311+G (d, p)*). Le modèle CPCM [11], implémenté dans le programme G16, a été appliqué à nos structures en choisissant l'eau (H₂O) comme solvant. Les calculs réalisés en milieu aqueux sur ces systèmes ont abouti à une convergence complète, excepté ceux relatifs aux anions fluorés (**B** et **D**). Les calculs des modes normaux de vibration, en ce milieu, n'ont révélé aucune fréquence imaginaire.

Le contre-ion choisi est l'ion lithium (Li⁺). L'optimisation de l'ensemble [anion/contre-ion] a abouti à une convergence complète pour les six anions considérés et la recherche des modes normaux de vibration a confirmé des minima réels sur la SEP (*absence de fréquences négatives*)

III.2.3.1 Aspect géométrique

Les effets du solvant et du contre-ion sur nos systèmes se traduisent par une modification très légère des paramètres géométriques dans toutes les structures (*pour lesquelles l'optimisation a abouti et ayant un minimum local ou global*). Ces paramètres seront comparés à ceux de l'état isolé.

III.2.3.1.1 Structures A1 et A2 :

Les principaux paramètres structuraux des isomères **A1** et **A2** sont résumés dans le tableau III-7 (*pour les résultats détaillés, voir le tableau A-3 en annexe*).

III.2.3.1.1.a Longueurs des liaisons :

✓ **Effet solvant** : dans le milieu solvant, la liaison P-C s'est raccourcie de 0.012 Å et de 0.006 Å, respectivement, dans **A1** et **A2**. Les liaisons C2-C3 et C5-C6 se sont allongées de 0.005 Å dans **A1** et dans **A2**. Les liaisons C3-C4 et C4-C5 se sont vues raccourcir de 0.001 Å dans **A1**, alors que dans **A2** elles se sont allongées de 0.001 Å. Un allongement de la liaison P-O estimé à 0.047 Å et à 0.041 Å, est observé dans respectivement **A1** et **A2**.

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-7 : comparaison des paramètres géométriques des anions **A1** et **A2** dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Paramètres	A1			A2		
	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion
R(P1-C2)	1.786	1.798	1.866	1.782	1.788	1.812
R(P1-C6)						
R(P1-O21)	1.835	1.788	1.755	1.854	1.813	1.732
R(C2-C3)	1.392	1.387	1.396	1.391	1.386	1.396
R(C5-C6)						
R(C3-C4)	1.405	1.406	1.424	1.405	1.404	1.415
R(C4-C5)						
R(C2-C7)	1.519	1.516	1.521	1.518	1.515	1.517
R(C6-C11)						
R(C4-C17)	1.514	1.511	1.521	1.514	1.512	1.513
Angle de valence (°)	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion
A(C2-P1-C6)	99.67	98.69	94.76	99.90	99.36	96.79
A(C2-P1-O21)	104.17	103.64	105.51	102.55	103.26	102.47
A(C6-P1-O21)						
A(P1-C2-C3)	122.71	123.16	122.69	122.73	123.31	122.87
A(P1-C6-C5)						
A(P1-C2-C7)	117.41	116.89	115.82	117.42	116.86	116.60
A(P1-C6-C11)						
A(C2-C3-C4)	126.61	126.68	125.84	126.58	126.67	125.89
A(C4-C5-C6)						
A(C3-C4-C5)	119.25	119.09	119.85	119.28	119.20	119.24
A(C3-C4-C17)	120.35	120.44	120.07	120.34	120.39	120.36
A(C5-C4-C17)						
A(P1-O21-H22)	109.41	108.26	112.26	107.16	105.54	109.65
Angle de torsion (°)	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion
D(P1-C2-C3-C4)	8.11	8.22	18.72	7.68	6.48	16.35
D(C4-C5-C6-P1)						
D(C7-C2-C3-C4)	176.14	174.95	176.01	176.68	176.98	176.42
D(C4-C5-C6-C11)						
D(C2-C3-C4-C17)	178.52	177.59	178.42	178.31	177.75	177.07
D(C17-C4-C5-C6)						

Sous l'effet de solvant, les liaisons extracycliques en position méta et para de l'hétérocycle se sont allongées d'environ 0.003 Å. Un raccourcissement d'environ 0.002 Å a été observé sur les liaisons C3-H15 et C5-H16 dans les deux formes **A1** et **A2**.

✓ **Effet contre-ion** : sous l'effet du contre-ion, un allongement de la liaison P-C est observé et estimé à 0.077 Å et à 0.024 Å, respectivement pour **A1** et **A2**.

Un allongement n'excédant pas les 0.01 Å est observé sur toutes les liaisons C-C (intra et extra)-cycliques dans les deux isomères.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

Les liaisons C3-H15 et C5-H16 s'écourtent, respectivement, de 3 et de 4 millièmes d'angströms, dans **A1** et **A2**.

III.2.3.1.1.b. Angles de valence :

✓ **Effet solvant** : sous l'effet du solvant, l'angle A(C-P-C), s'ouvre de 0.98° dans **A1** et de 0.54° dans **A2**. Ainsi, cette valeur se rapproche plus de celle de l'état isolé. Les valeurs de l'angle A(C-P-O) s'cartent de 0.53° en faveur de l'ouverture dans **A1** et de 0.71°, en faveur de la fermeture de l'angle dans **A2**.

Les angles A(P-C-C) intracycliques se ferment de **0.45°** dans la forme cis et de 0.58° dans la forme trans. Une légère fermeture des angles A(C2-C3-C4) et A(C4-C5-C6) est observée et estimée, respectivement, à 0.07° et à 0.09° dans les deux isomères cis et trans.

Les angles extracycliques formés entre les substituants en position méta et l'hétéroatome présentent un écart favorisant l'ouverture de l'angle, estimé à 0.13° pour **A1** et à 0.03° pour **A2**. Une légère fermeture, par rapport à l'état isolé, est observée sur l'angle formé, entre le substituant en position para de l'hétérocycle et l'atome (C3 ou C5), l'écart est estimé à moins de 0.09° dans l'isomère cis et à 0.05° dans l'isomère trans.

Les valeurs de 1.15° et 1.62° caractérisent l'ouverture de l'angle A(P-O-H), comparé à l'état isolé, dans respectivement **A1** et **A2**.

✓ **Effet contre-ion** : une fermeture de l'angle A(C-P-C), par rapport à l'état isolé, est observée et estimée à 3.93° dans **A1** et à 2.57° dans **A2**. L'écart observé sur l'angle A(C-P-O) est estimé à 1.87°, en faveur de l'ouverture dans le système cis et à 0.79°, en faveur de la fermeture dans le système trans. L'angle A(P-C-C) s'est fermé dans les deux formes cis et trans d'environ 0.4°. Il en est de même, pour les angles A(C2-C3-C4) et A(C4-C5-C6) où, une fermeture est observée et estimée à environ 0.84° dans **A1** et à 0.78 dans l'anion **A2**. L'angle A(P-O-H) présente une ouverture estimée à 4° pour le système cis et à 4.11° pour l'isomère trans.

III.2.3.1.1.c. Angle de torsion :

✓ **Effet solvant** : les angles dièdres D(P-C2-C3-C4) et D(P-C6-C5-C4), comparés à l'état isolé, se réduisent de 0.11° dans **A1** et croissent de 1.20° dans **A2**. La déviation du substituant méthyle en position para de l'hétérocycle, par rapport au plan du cycle, s'est réduite sous l'effet du solvant de 0.93° et de 0.56°, dans respectivement **A1** et **A2**.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

La déviation, par rapport au plan des deux méthyles en position méta, s'est réduite également de 1.19° dans la forme cis et elle s'est légèrement accentuée de 0.4° dans la forme trans.

✓ **Effet contre-ion:** sous l'influence du contre-ion, les angles D(P-C2-C3-C4) et D(P-C6-C5-C4) s'ouvrent, considérablement par rapport à l'état isolé, de 10.50° dans **A1** et de 9.87° dans **A2**.

La déviation du substituant en position para, due à la présence de l'ion Li⁺, s'est réduite, par rapport à la planéité, de 0.83° dans le système **A1** et elle a accrue de 0.68° dans le système **A2**. Il en est de même concernant les substituants en position méta, où la déviation due à la présence du contre-ion, s'est réduite de 1.07° dans la forme cis et, au contraire, elle a accrue dans la forme trans de 0.66°.

III.2.3.1.2 Structures fluorées B et D :

Les calculs d'optimisation des anions **B** et **D** en milieu aqueux n'ont malheureusement pas abouti malgré nos tentatives insistantes de corriger le problème. Ainsi, pour ces deux anions fluorés, nous allons examiner uniquement les variations géométriques dues aux effets contre-ion.

Dans le tableau III-8, sont sélectionnés les paramètres géométriques relatifs aux composés fluorés (*les résultats détaillés sont donnés dans le tableau A-4 en annexe*).

III.2.3.1.2.a Longueurs des liaisons :

✓ **Effet contre-ion :** les liaisons P-C se sont allongées de 0.025 Å dans les anions **B** et **D**. Toutes les liaisons C-C intracycliques se sont allongées d'environ 0.01 Å. Il en est de même pour les liaisons extracycliques C-C, pour lesquelles, un léger allongement a été observé et estimé à 0.003 Å.

La liaison P-F s'est raccourcie d'environ 0.12 Å dans les deux systèmes fluorés. Un raccourcissement sur les liaisons C-H cycliques, a été également observé et estimé à 0.004 Å, pour les deux anions **B** et **D**. Le contre-ion Li⁺ est situé à 2.72 Å de l'hétéroatome et à 2.16 Å du carbone C4 à la verticale du plan hétérocyclique (*Voir figure III-5*).

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-8 : comparaison des paramètres géométriques des anions **B** et **D** dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

B			D		
Longueur de Liaison	Sans solvant	Présence contre-ion	Longueur de Liaison	Sans solvant	Présence contre-ion
R(P1-C2)	1.779	1.804	R(P1-C2)	1.779	1.804
R(P1-C6)			R(P1-C6)	1.786	1.810
R(P1-F21)	1.837	1.721	R(P1-F48)	1.851	1.731
R(C2-C3)	1.388	1.397	R(C2-C3)	1.393	1.402
R(C5-C6)			R(C5-C6)	1.387	1.396
R(C3-C4)	1.402	1.413	R(C3-C4)	1.401	1.411
R(C4-C5)			R(C4-C5)	1.407	1.416
R(C2-C7)	1.517	1.518	R(C2-C35)	1.550	1.552
R(C6-C11)			R(C6-C9)	1.550	1.552
R(C4-C17)	1.512	1.513	R(C4-C22)	1.544	1.546
Angles De valence	Sans solvant	Présence contre-ion	Angles De valence	Sans solvant	Présence contre-ion
A(C2-P1-C6)	99.49	97.27	A(C2-P1-C6)	100.07	97.83
A(C2-P1-F21)	102.12	101.70	A(C2-P1-F48)	101.70	101.50
A(C6-P1-F21)			A(C6-P1-F48)	100.52	100.70
A(P1-C2-C3)	123.41	122.98	A(P1-C2-C3)	122.37	121.56
A(P1-C6-C5)			A(P1-C6-C5)	122.10	121.39
A(P1-C2-C7)	116.94	116.65	A(P1-C2-C35)	119.18	119.05
A(P1-C6-C11)			A(P1-C6-C9)	119.06	119.05
A(C2-C3-C4)	126.34	125.78	A(C2-C3-C4)	126.92	126.41
A(C4-C5-C6)			A(C4-C5-C6)	127.22	126.76
A(C3,C4,C5)	119.40	119.39	A(C3-C4-C5)	118.82	118.72
A(C3-C4-C17)	120.29	120.29	A(C3-C4-C22)	122.34	122.36
A(C5-C4-C17)			A(C5-C4-C22)	118.78	118.90
Angles dièdres	Sans solvant	Présence contre-ion	Angles dièdres	Sans solvant	Présence contre-ion
D(P1-C2-C3-C4)	6.81	15.15	D(P1-C2-C3-C4)	8.98	17.23
D(C4-C5-C6-P1)			D(C4-C5-C6-P1)	-8.44	-15.75
D(C7-C2-C3-C4)	177.83	176.82	D(C35-C2-C3-C4)	-178.85	-176.36
D(C4-C5-C6-C11)			D(C4-C5-C6-C9)	179.47	177.05
D(C2-C3-C4-C17)	178.38	177.02	D(C2-C3-C4-C22)	-179.83	-177.50
D(C17-C4-C5-C6)			D(C6-C5-C4-C22)	179.47	176.78

III.2.3.1.2.b Angle de valence

✓ **Effet contre-ion** : la déviation, en faveur de la fermeture de l'angle A(C-P-C) par rapport à l'état isolé, est observée et estimée à 2.22° dans le composé **B** et à 2.24° dans l'anion **D**. Une fermeture de l'angle A(P-C-C) a été observée et estimée à 0.43° dans le composé **B** et à 0.81° dans le système **D**. L'angle de valence A(C2-C3-C4) s'est refermé d'environ 0.56° dans les deux anions. Une légère fermeture de l'angle A(C3-C4-C5) a été également observée et estimée à 0.01° dans **B** et à 0.1° dans **D**.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

La variation de l'angle A(C-P-F) est estimée à 0.42° en faveur de la fermeture pour l'anion **B** et à 0.18° en faveur de l'ouverture de l'angle pour le composé **D**.

III.2.3.1.2.c Angles de torsion :

✓ **Effet contre-ion** : la variation de l'angle de torsion D(P-C2-C3-C4), due à la présence de l'ion Li^+ , a augmenté par rapport à la planéité de 8.34° dans le système **B** et de 8.25° pour l'anion **D**.

La déviation des substituants en position méta, par rapport au plan, s'est accentuée en présence du contre-ion de 1.01° dans l'anion **B** et de 2.49° dans l'anion **D**.

La déviation par rapport à la planéité, du substituant en position para de l'hétérocycle, s'est accentuée de 1.36° dans l'anion **B** et de 5.97° dans l'anion **D**.

III.2.3.1.3 Structure C1 et C2 :

Dans le tableau III-9, sont résumés les principaux paramètres géométriques relatifs aux composés C1 et C2 (*pour de plus amples détails, voir le tableau A-5 en annexe*).

III.2.3.1.3.a. Longueurs des liaisons :

✓ **Effet solvant** : dans le milieu aqueux, la liaison P-C s'est raccourcie de 0.01 Å dans **C1** et **C2**. Les liaisons C2-C3 et C5-C6 se sont légèrement allongées d'environ 0.005 Å, dans les deux isomères. Dans le cas de la forme cis **C1**, les liaisons C3-C4 et C4-C5 se sont faiblement raccourcies de 0.001 Å environ, alors qu'elles se sont légèrement allongées de 0.005 Å dans le cas de la forme trans **C2**.

Un allongement a été observé sur la liaison P-O, lequel estimé à 0.058 Å pour l'anion cis et à 0.059 Å pour la forme trans.

Les liaisons extracycliques, en position méta de l'hétérocycle, se sont légèrement allongées d'environ 0.004 Å dans les deux formes cis et trans. La liaison extracyclique, en position para, s'est également allongée légèrement de 0.003 Å dans les deux isomères.

✓ **Effet contre-ion** : la liaison P-C s'est allongée d'environ 0.024 Å dans **C1** et **C2** en présence du contre-ion (Li^+). Les liaisons C2-C3 et C5-C6 se sont, également, allongées d'environ 0.01 Å dans les deux isomères. Il en est de même des liaisons C3-C4 et C4-C5 pour lesquelles un léger allongement a été observé et estimé, respectivement, à 0.009 Å et à 0.01 Å

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

dans **C1** et à 0.01 Å et 0.009 Å dans **C2**. Un raccourcissement de la liaison P-O a été observé et estimé à 0.064 Å pour **C1** et à 0.078 Å pour **C2**.

Tableau III-9 : comparaison des paramètres géométriques des anions **C1** et **C2** dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Longueur des liaisons	Composé C1			Composé C2		
	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
R(P1-C2)	1.789	1.799	1.823	1.780	1.790	1.814
R(P1-C6)	1.795	1.804	1.828	1.790	1.795	1.818
R(P1-O48)	1.846	1.788	1.720	1.878	1.819	1.741
R(C2-C3)	1.396	1.391	1.401	1.396	1.391	1.401
R(C5-C6)	1.390	1.386	1.396	1.390	1.385	1.395
R(C3-C4)	1.409	1.405	1.415	1.403	1.403	1.413
R(C4-C5)	1.409	1.410	1.421	1.403	1.408	1.418
R(C2-C35)	1.553	1.550	1.552	1.553	1.550	1.552
R(C6-C9)	1.553	1.549	1.551	1.553	1.549	1.552
R(C4-C22)	1.545	1.543	1.546	1.545	1.542	1.545
Angle de valence	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
A(C2-P1-C6)	99.90	99.01	96.57	100.17	99.64	97.14
A(C2-P1-O48)	103.30	103.20	104.02	102.23	103.20	102.26
A(C6-P1-O48)	102.69	102.60	103.36	101.45	102.60	101.34
A(P1-C2-C3)	121.22	121.68	120.77	121.58	121.91	121.06
A(P1-C6-C5)	120.95	121.45	120.63	121.30	121.65	120.93
A(P1-C2-C35)	120.69	119.89	119.22	120.51	119.78	119.38
A(P1-C6-C9)	120.71	119.78	119.20	120.54	119.61	119.40
A(C2-C3-C4)	127.14	127.12	126.34	127.13	127.13	126.41
A(C4-C5-C6)	127.48	127.40	126.71	127.48	127.46	126.80
A(C3-C4-C5)	118.55	118.50	118.64	118.57	118.60	118.59
A(C3-C4-C22)	122.42	122.44	122.43	122.42	122.45	122.43
A(C5-C4-C22)	118.89	118.88	118.92	118.89	118.87	118.96
Angle de torsion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
D(P1-C2-C3-C4)	11.37	11.42	20.11	10.22	10.44	19.24
D(C4-C5-C6-P1)	-10.58	-11.08	-18.67	-9.40	-9.71	-17.62
D(C35-C2-C3-C4)	-174.15	-175.10	-175.01	-174.57	-176.54	-175.31
D(C4-C5-C6-C9)	174.31	175.54	175.64	174.61	177.56	176.05
D(C2-C3-C4-C22)	-178.67	-179.43	-177.79	-178.9	-179.34	-177.20
D(C22-C4-C5-C6)	178.12	179.10	177.04	178.43	178.86	176.40

Les liaisons extracycliques C2-C35, en position méta, se sont allongées de 0.02 Å dans **C1** et **C2**. La liaison C6-C9 (*opposée par rapport à l'axe bissecteur*) s'est allongée à son tour de 0.002 Å dans **C1** et de 0.003 Å dans **C2**. La liaison C4-C22, en position para, s'est également allongée d'environ 0.003 Å dans les deux formes anioniques.

Le contre-ion Li⁺ est situé, à la verticale du plan hétérocyclique distant de 2.78Å de l'hétéroatome et de 2.16 Å du carbone C4 (*voir figure III-5*).

III.2.3.1.3.b. Angles de valence :

✓ **Effet solvant :** l'angle A(C-P-C) a augmenté, sous l'effet du solvant, de 0.89° dans **C1** et de 0.53° dans la forme trans **C2**, en faveur de l'ouverture de l'angle. La valeur de l'angle A(C-P-O) s'est écartée légèrement en s'ouvrant de 0.09° dans **C1** et en se refermant de 0.9° dans **C2**. L'angle A(P-C-C) intracyclique affiche une fermeture estimée à 0.46° pour le système cis et à 0.33° pour le trans. Les valeurs des angles A(C2-C3-C4) et A(C4-C5-C6) montrent un léger écart ne dépassant pas les 0.06° par rapport à l'état isolé.

Les valeurs, des angles extracycliques formés entre les substituants, en position méta et l'hétéroatome, affichent un écart estimé à moins de 1° favorisant l'ouverture de l'angle dans les deux isomères. Une légère fermeture de l'angle, par rapport à l'état isolé, a été observée, concernant A(C3-C4-C22) et A(C5-C4-C22) où, l'écart est estimé à moins de 0.02° dans **C1** et **C2**. L'angle A(P-O-H) affiche un écart de 0.28° pour la forme trans **C2** favorisant l'ouverture de l'angle.

✓ **Effet contre-ion :** une fermeture de l'angle A(C-P-C), par rapport à l'état isolé, est observée et elle est estimée à 2.44° dans **C1** et à 2.5° dans **C2**. L'écart observé sur l'angle A(C-P-O) est estimé à 0.82° environ, en faveur de l'ouverture de ce dernier, dans le système cis et à environ 1.26° , en faveur de la fermeture, dans le système trans.

L'angle A(P-C-C) intracyclique s'est fermé dans les deux formes cis et trans d'environ 0.9° . Il en est de même, pour les angles A(C2-C3-C4) et A(C4-C5-C6), où une légère fermeture est observée et estimée à environ 0.7° dans les deux anions. Les valeurs de l'angle A(P-O-H) montrent une déviation de 4° dans la forme cis et de 3.58° dans **C2** favorisant l'ouverture de ce dernier.

III.2.3.1.3.c. Angles de torsion :

✓ **Effet solvant :** sous l'effet de solvant les dièdres D(P-C2-C3-C4) et D(P-C6-C5-C4) se sont réduits, comparé à la phase gazeuse, de moins de 0.05° dans **C1** et de 0.22° dans **C2**. Cela se traduit par une légère réduction de l'écart à la planéité.

La déviation du substituant tertio-butyle en position para de l'hétérocycle, par rapport à la planéité, s'est accrue sous l'effet du solvant de 0.76° et de 0.44° , respectivement, pour **C1** et **C2**. La déviation à la planéité des deux tertio-butyles, en position méta

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

(correspondant aux angles de torsion $D(C4-C3-C2-C35)/ D(C4-C5-C6-C9)$), s'est accrue, comparée à la phase gazeuse, de $0.95^\circ/1.23^\circ$ pour **C1** et de $1.97^\circ/2.95^\circ$ pour **C2**.

✓ **Effet contre-ion** : sous l'effet du contre-ion, la déformation de l'hétérocycle par rapport à la planéité (constatée à l'état isolé) s'est accrue, considérablement, de 8.69° pour l'anion **C1** et de 8.8° pour l'anion **C2**.

La déviation par rapport à la planéité, constatée à l'état isolé, du substituant (tertio-butyle en position para) s'est accrue de 1.64° dans l'anion cis et de 2.14° dans l'anion trans. La déviation des tertio-butyles, en position méta, s'est accrue de 0.09 à 0.1° dans **C1** et de 1.23° à 1.51° dans **C2**.

III.2.3.2. ASPECT ÉNERGÉTIQUE :

III.2.3.2.1. Comparaisons de l'énergie $E_{(SCF)}$ dans différents milieux :

Le solvant aqueux améliore la stabilité des anions étudiés en minimisant leur énergie, par rapport à l'état isolé. L'écart d'énergie $\Delta E_{(SCF)}$ est estimé à 2.168 eV pour **A1** et à 2.245 eV pour **A2**, d'une part et estimée à 1.949 eV pour **C1** et à 2.034 eV pour **C2**, d'autre part (voir tableau III-10). Explication à proposer

Le même effet de stabilisation a été observé en présence du contre-ion (Li^+), puisque les valeurs $\Delta E_{(SCF)c}$ entre la phase gazeuse et en présence de l'ion Li^+ , sont estimées en moyenne à 204.7 eV . Ainsi, la présence du contre-ion stabilise davantage nos systèmes (avec un facteur de 100), comparée à la phase.

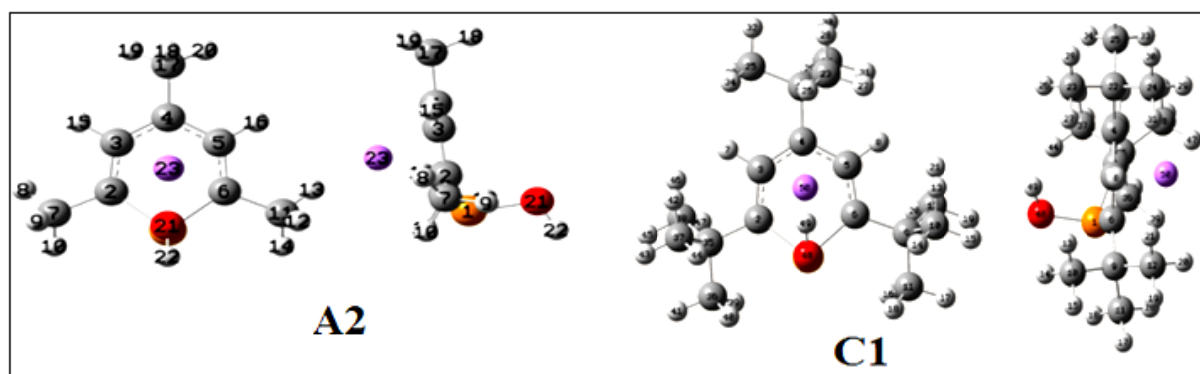


Figure III-5 : exemple de vues frontale et latérale de l'anion **A2** et **C1** en présence du contre-ion Li^+ .

Le tableau III-10 illustre les valeurs prédites des énergies $E(SCF)$ relatives aux anions étudiés dans différents milieux (isolé, aqueux et en présence du contre-ion Li^+).

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-10 : énergie $E_{(SCF)}$, des anions étudiés dans différentes phases, calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p) et les $\Delta E_{(SCF)}$ correspondantes comparées à l'état gazeux

$E_{(SCF)}$	A1	A2	B	C1	C2	D
$E_{(SCF)g}$ (ua)	-728,815	-728,812	-752,861	-1082,721	-1082,717	-1106,767
$E_{(SCF)s}$ (ua)	-728,895	-728,894	-	-1082,792	-1082,791	-
$E_{(SCF)c}$ (ua)	-736,343	-736,342	-760,383	-1090,243	-1090,242	-1114,284
$\Delta E_{(SCF)s}$ (ua)	0.08	0.082	-	0.071	0.074	-
$\Delta E_{(SCF)c}$ (ua)	7.528	7.53	7.522	7.522	7.525	7.517

$E_{(SCF)g}$, $E_{(SCF)s}$ et $E_{(SCF)c}$ sont les énergies dites du champs autocohérent (SCF), respectivement, en phase gazeuse, dans le solvant et en présence du contre-ion ;

$$\Delta E_{(SCF)s} = |E_{(SCF)g} - E_{(SCF)s}| ; \Delta E_{(SCF)c} = |E_{(SCF)g} - E_{(SCF)c}|.$$

Après conversion des valeurs $\Delta E_{(SCF)}$ de l'unité atomique (ua) en unité électronvolt (eV) on aboutit aux valeurs illustrées dans le tableau III-11.

Tableau III-11 : énergie $\Delta E_{(SCF)}$ entre différents états comparées à l'état gazeux, calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

	A1	A2	B	C1	C2	D
$\Delta E_{(SCF)s}$ (eV)	2,168	2,245	-	1,949	2,034	-
$\Delta E_{(SCF)c}$ (eV)	204,840	204,914	204,677	204,708	204,780	204,555

Les valeurs $\Delta E_{(SCF)}$ obtenues en unités atomiques ont été converties en électronvolt, telles que : 1 hartree = 1 ua \approx 27.211 eV

III.2.3.2.2. Comparaisons de l'énergie entre isomères $\Delta E_{(iso)}$ dans différents milieux :

$\Delta E_{(iso)}$ est l'écart d'énergie $E_{(SCF)}$ entre les deux formes cis et trans, laquelle traduit la stabilité relative entre ces deux formes. On constate facilement que la valeur de $\Delta E_{(iso)}$ est plus importante en phase gazeuse.

Les valeurs de $\Delta E_{(iso)s}$, sous l'effet du solvant, sont estimées à 0,011 eV pour [A1/A2] et à 0,021 eV pour [C1/ C2] d'une part et d'autre part, les valeurs de $\Delta E_{(iso)c}$, sous l'influence du contre-ion, sont estimées à 0,013 eV pour [A1/A2] et à 0,034 eV pour [C1/C2].

Tableau III-12 : énergie $E_{(SCF)}$ entre isomères, dans différentes phases, calculées au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

$\Delta E_{(iso)}$	$ E_{(SCF) A1} - E_{(SCF) A2} $	$ E_{(SCF) C1} - E_{(SCF) C2} $
$\Delta E_{(iso)g}$ (eV)	0,087	0,106
$\Delta E_{(iso)s}$ (eV)	0,011	0,021
$\Delta E_{(iso)c}$ (eV)	0,013	0,034

$\Delta E_{(iso)} = |E_{(SCF)} (cis) - E_{(SCF)} (trans)|$: $\Delta E_{(iso)g}$, $\Delta E_{(iso)s}$ et $\Delta E_{(iso)c}$ sont l'énergie entre les isomères cis et trans, respectivement, en phase gazeuse, en solution et en présence d'un contre-ion.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

III.2.3.3. Conclusion : l'examen de ses résultats montre bien que le solvant (H₂O) et le contre-ion (Li⁺) engendrent des réajustements dans les structures moléculaires, tant sur le plan géométrique qu'énergétique, rendant, ainsi, les systèmes étudiés plus stables qu'à leurs états isolés. Cependant, l'écart d'énergie entre isomères $\Delta E(SCF)_{iso}$ a pris une allure descendante en présence du contre-ion et davantage en phase aqueuse.

III.2.4. ANALYSE DES POPULATIONS PAR LA MÉTHODE NBO :

III.2.4.1. Introduction :

La méthode des orbitales naturelles de liaison NBO [3], basée sur le formalisme simple de Lewis [12], est un puissant outil d'analyse permettant l'élucidation et la compréhension de la structure électronique d'un système chimique donné. Cette méthode nous permet, entre autres, d'identifier le type de liaison (*paire libre, liaison simple, double ou triple*), de mesurer la ré-hybridation de chaque NBO (*liaison*), de décrire la délocalisation électronique entre un donneur et un accepteur, sous forme d'un transfert de charge intramoléculaire, quantifiable et mesurable. L'importance d'un transfert intramoléculaire de charge est mesurée en E⁽²⁾: énergie de perturbation au second ordre [13] (*c'est l'énergie de délocalisation appelée aussi énergie de stabilisation*).

L'occupation en densité électronique d'une NBO, dans un système donné, varie de (0.0 à 2.0)-électrons, car elle est exprimée en nombre fractionnaire. L'occupation idéale étant de 2.0 électron. Ainsi, l'écart entre le nombre fractionnaire (*d'une quelconque NBO occupée*) et l'occupation idéale correspond exactement à la densité d'électrons transférée vers les NBOs vacantes dans un même système. Les noyaux hétérocycliques des anions étudiés sont tous formés de quatre liaisons simples (*4 NBOs de type σ*), de deux liaisons doubles (*2 NBOs de type σ et 2 NBOs de type π*) et de deux paires libres LP (*2 NBOs non liantes*).

III.2.4.2. Les composés substitués en méthyle (A1, A2 et B)

Dans le tableau III-13, sont donnés les résultats de l'analyse NBO tels que le type des liaisons et leur occupation en électrons ainsi que les hybridations correspondantes.

Dans la théorie NBO, une liaison double est considérée comme deux orbitales naturelles de liaison (*une NBO de type σ et une autre de type π*) c'est pourquoi : le terme « liaison » utilisé ci-dessous sera toujours suivi de l'un des symboles σ ou π .

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-13 : analyse des populations NBO des anions **A1**, **A2** et **B** calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p)

Type de liaison	Occupation en électron			Hybridation		
	A1	A2	B	A1	A2	B
σ (P1-C2)	1.957	1.959	1.959	Sp ^{2.36}	Sp ^{2.33}	Sp ^{2.30}
σ (P1-C6)	1.957	1.959	1.959	Sp ^{2.36}	Sp ^{2.33}	Sp ^{2.30}
σ (P1-O21)	1.985	1.988	/	Sp ^{2.85}	Sp ^{3.34}	/
σ (P1-F21)	/	/	1.990	/	/	Sp ^{4.33}
σ (C2-C3)	1.978	1.978	1.978	Sp ^{1.64}	Sp ^{1.64}	Sp ^{1.65}
π (C2-C3)	1.849	1.837	1.819	Sp ^{99.99} d ^{0.35}	Sp ^{99.99} d ^{0.28}	Sp ^{99.99} d ^{0.17}
σ (C2-C7)	1.986	1.986	1.986	Sp ^{2.12}	Sp ^{2.13}	Sp ^{2.15}
σ (C3-C4)	1.971	1.971	1.971	Sp ^{1.89}	Sp ^{1.88}	Sp ^{1.88}
σ (C4-C5)	1.971	1.971	1.971	Sp ^{1.89}	Sp ^{1.88}	Sp ^{1.88}
σ (C4-C17)	1.983	1.983	1.982	Sp ^{2.14}	Sp ^{2.15}	Sp ^{2.16}
σ (C5-C6)	1.978	1.978	1.978	Sp ^{1.64}	Sp ^{1.64}	Sp ^{1.65}
π (C5-C6)	1.849	1.837	1.819	Sp ^{99.99} d ^{0.35}	Sp ^{99.99} d ^{0.28}	Sp ^{99.99} d ^{0.17}
σ (C6-C11)	1.986	1.986	1.986	Sp ^{2.12}	Sp ^{2.13}	Sp ^{2.15}
LP (1) P1	1.947	1.959	1.959	Sp ^{0.9}	Sp ^{0.97}	Sp ^{0.79}
LP (1) C4	1.181	1.166	1.139	Sp ^{99.99}	Sp ^{99.99}	Sp ^{99.99} d ^{0.16}
LP (1) O21	1.986	1.991	/	Sp ^{0.94}	Sp ^{0.80}	/
LP (2) O21	1.944	1.943	/	P ^{1.00}	P ^{1.00}	/
LP (1) F21	/	/	1.996	/	/	Sp ^{0.26}
LP (2) F21	/	/	1.985	/	/	Sp ^{46.76}
LP (3) F21	/	/	1.968	/	/	P ^{1.00}

Le paramètre d'hybridation $sp^{\lambda i}$ est une manière compacte d'exprimer le rapport du caractère %-p au caractère %-s dans l'hybride tel que : $\lambda i = (\%)-p / (\%)-s$, où λi peut varier entre 0 (orbitale NBO, pure s) et ∞ (orbitale NBO, pure p) [51]. Ainsi, %-s = $100 * 1 / (1 + \lambda)$ et %-p = $100 * [\lambda / (1 + \lambda)]$.

III.2.4.2.a. Occupation des NBOs en densité électronique :

Les NBOs de type σ , contenues dans les structures **A1**, **A2** et **B** étudiées, sont occupées par un nombre fractionnaire \geq à 1.94 électrons, alors que, celles de type π sont occupées par 1.849 électrons.

Des quantités d'électrons \leq 1.94 électrons occupent les NBOs non liantes (*paires libres*) de ces systèmes. Cependant, l'occupation en électrons de la NBO (*notée LP (1) C4*) qui s'est formée sur le carbone en γ de l'hétéroatome est loin de l'occupation idéale, puisqu'elle est occupée par (1.18, 1.16 et 1.13)-électrons, respectivement, dans **A1**, **A2** et **B** ; cet écart à l'idéalité (occupation = 2.0 électrons) se traduit par une forte migration de densité électronique à partir de celle-ci vers les NBOs vacantes. En conséquence, une forte stabilisation a lieu dans ces systèmes, par effet hyperconjugaison négative. Cette stabilisation correspond à une énergie $E^{(2)}$ élevée.

III.2.4.2.b. Hybridation des NBOs :

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

Le paramètre λ_i (d'une NBO donnée) définit la nature de l'hybridation selon la relation : $\lambda_i = (\%)p / (\%)s$. Cette dernière exprime le rapport du caractère %p sur celui du caractère %s. Autrement dit, lorsque λ_i tend vers l'infini, le type d'hybridation (Sp^{λ_i}) tend vers une orbitale p pure (caractère %p est largement dominant et le %s négligeable) et inversement, lorsque λ_i tend vers zéro, Sp^{λ_i} tend vers une orbitale s pure (%s largement dominant et %p négligeable).

La liaison $\sigma(P-C)$ est hybridée $Sp^{2.30}$, $Sp^{2.33}$ et $Sp^{2.36}$ (hybride en carbone), respectivement pour les composés **B**, **A1** et **A2**. Les NBOs $\sigma(C2-C3)$ et $\sigma(C5-C6)$ ont les mêmes hybridations, lesquelles sont formées de $Sp^{1.65}$ dans l'anion **B** et de $sp^{1.64}$ dans les anions **A1** et **A2**. Les hybridations des NBOs $\pi(C2-C3)$ et $\pi(C5-C6)$ sont similaires et formées de $Sp^{99.99}d^{0.17}$, de $Sp^{99.99}d^{0.35}$ et de $Sp^{99.99}d^{0.28}$ pour **B**, **A1** et **A2**, respectivement. Ces dernières signifient que la contribution à l'hybridation de l'orbitale d est très faible et celle de l'orbitale s est négligeable devant le caractère p plus marqué et largement dominant. Cela peut être interprété comme une hybridation à la limite d'une p pure puisque l'orbitale d a une contribution très faible mais pas négligeable.

Les NBOs $\sigma(C3-C4)$ et $\sigma(C4-C5)$, situées de part et d'autre de l'axe bissecteur de l'hétérocycle, sont hybridées $Sp^{1.88}$ dans les structures **B** et **A2** et $Sp^{1.89}$ dans **A1**.

Les hybridations des liaisons extracycliques, en position α de l'hétéroatome, $\sigma(C2-C7)$ et $\sigma(C6-C11)$ sont hybridées $Sp^{2.15}$, $Sp^{2.12}$ et $Sp^{2.13}$ dans respectivement **B**, **A1** et **A2**. La liaison $\sigma(C4-C17)$ en position γ de l'hétérocycle est hybridée, quant à elle, $Sp^{2.16}$, $Sp^{2.14}$ et $Sp^{2.15}$ dans **B**, **A1** et **A2**, respectivement.

Les liaisons $\sigma(P-O)$ sont formées de $Sp^{2.85}$ et $Sp^{3.34}$ (hybride en oxygène), pour respectivement **A1** et **A2**. La liaison $\sigma(P-F)$ de l'anion **B** est formée de $Sp^{4.33}$ hybride en fluor.

Les NBOs non liantes (paires libres, notées LP) présentes dans les anions (**A1**, **B** et **A2**) sont au nombre de 4 pour **A1** et pour **A2** et au nombre de 5 dans l'anion fluoré (**B**). Ces orbitales non-liantes sont hybridées, environs $Sp^{0.9}$ pour la LP (1) P1 dans **A1**, **A2** et **B**.

La première LP de l'oxygène est formée de $Sp^{0.9}$ dans **A1** et **A2**, alors que sa deuxième paire libre est formée, quant à elle, d'une p pure dans les deux isomères.

La LP (1) C4 est hybridée, environ $Sp^{99.99}$ dans les trois anions **A1**, **A2** et **B**. Les NBOs LP(1) F, LP(2) F et LP(3) F sont les orbitales non liantes présentes sur l'atome du fluor

et sont hybridées, respectivement, $Sp^{0.26}$ pour la première, $Sp^{46.76}$ pour la deuxième et p pure pour la troisième.

III.2.4.2.c Transfert intramoléculaire de charge :

Dans le cadre de la méthode NBO, le transfert de charge se déroule entre une NBO occupée et une autre NBO vacante. Un transfert de charge est une interaction entre un donneur et un accepteur se traduisant par une énergie de stabilisation notée $E^{(2)}$.

Les transferts de charge sélectionnés dans le tableau III-14 correspondent à des valeurs $E^{(2)}$ supérieures à 20 kcal/mol.

Ainsi, trois types de transfert de charge intramoléculaire sont identifiés dans les anions **A1**, **A2** et **B** (voir tableau III-14):

- 1- interaction entre NBO liante et NBO non liante de type ($\pi \rightarrow LP$)
- 2- interaction entre NBO non liante et NBO anti-liante de type ($LP \rightarrow \pi^*$)
- 3- interaction entre NBO anti-liante et NBO anti-liante de type ($\pi^* \rightarrow \sigma^*$)

Des transferts de charge de type ($\pi \rightarrow LP$) ont été observés entre les NBOs donneurs $\pi(C2-C3)$ et $\pi(C5-C6)$ et la NBO non liante accepteur $LP(1) C4$, qui s'est formée sur le carbone en position γ du phosphore dans l'hétérocycle.

Ces transferts de densité électronique correspondent à des énergies $E^{(2)}$ relativement faibles et ayant des valeurs comprises entre 23.83 et 27.44 kcal/mol.

Les valeurs les plus élevées de $E^{(2)}$, estimées entre 95.76-98.50 kcal/mol, sont relatives aux transferts de charge les plus importants, lesquels correspondent aux interactions de type ($LP \rightarrow \pi^*$) entre la NBO donneur $LP(1)C4$ et les NBOs accepteurs $\pi^*(C2-C3)$ et $\pi^*(C5-C6)$.

Le dernier type d'interaction ($\pi^* \rightarrow \sigma^*$), observé sur l'anion fluoré **B**, est une rétro-donation entre les NBOs donneurs $\pi^*(C2-C3)$ et $\pi^*(C5-C6)$ et la NBO accepteur $\sigma^*(P-F)$. Ces interactions correspondent à des énergies $E^{(2)}$ relativement moyennes, identiques en valeur estimées à 48.73 kcal/mol.

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-14 transferts de charge et énergies $E^{(2)}$ associées des composés **A1**, **A2** et **B**, calculés au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$E(j)-E(i)$ (a.u)	$F(i,j)$ (a.u)
Composé A1				
(anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-méthyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle, isomère cis)				
π (C2-C3)	LP (1) C4	23.83	0.16	0.078
π (C5-C6)	LP (1) C4	23.83	0.16	0.078
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	98.50	0.13	0.113
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	98.50	0.13	0.113
Composé A2				
(anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-méthyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle, isomère trans)				
π (C2-C3)	LP (1) C4	25.03	0.16	0.079
π (C5-C6)	LP (1) C4	25.04	0.16	0.079
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	96.90	0.13	0.113
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	96.90	0.13	0.113
Composé B				
(anion 1-fluoro-2, 4, 6-tri-méthyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle)				
π (C2-C3)	LP (1) C4	27.44	0.15	0.081
π (C5-C6)	LP (1) C4	27.44	0.15	0.081
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	95.76	0.13	0.113
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	95.76	0.13	0.113
π^* (C2-C3)	σ^* (P1-F21)	48.73	0.03	0.060
π^* (52-C6)	σ^* (P1-F21)	48.73	0.03	0.060

III.2.4.2.d. Charges atomiques NBO (charges partielles) :

Dans le tableau III-15 sont présentées les charges partielles NBO concernant les anions phosphacyclohexadiényles **A1**, **A2** et **B**.

L'hétéroatome porte une charge positive marquée valant 0.932, 0.875 et 0.929, pour respectivement **A1**, **A2** et **B**.

Tous les atomes de carbone, d'oxygène et de fluor, de ces structures portent des charges négatives. Les carbones en α du phosphore (C2 et C6) portent la même charge estimée à -0.481, à -0.468 et à -0.467, respectivement, dans les deux formes cis et trans et dans l'anion fluoré. Il en est de même concernant le carbone en position β de l'hétéroatome (C3 et C5), lequel exhibe la même charge partielle, évaluée à -0.212, à -0.202 et à -0.204, respectivement, dans **A1**, **A2** et **B**.

Parmi les atomes de carbone formant l'hétérocycle le C4 porte la charge négative la plus faible, probablement en raison de la présence de sa paire libre. Cette dernière est estimée, respectivement, à -0.200, à -0.183 et à -0.160 pour **A1**, **A2** et **B**.

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-15: charges partielles NBO des anions **A1**, **A2** et **B** calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p)

Atomes	Charge partielles		
	A1	A2	B
P1	0.932	0.875	0.929
C2	-0.481	-0.468	-0.467
C3	-0.212	-0.202	-0.204
C4	-0.200	-0.183	-0.160
C5	-0.212	-0.202	-0.204
C6	-0.481	-0.468	-0.467
C7	-0.581	-0.580	-0.581
C11	-0.581	-0.580	-0.581
H15	0.164	0.163	0.165
H16	0.164	0.163	0.165
C17	-0.562	-0.563	-0.565
O21	-1.029	-1.031	-
H22	0.446	0.441	-
F21	-	-	-0.689

Les deux hydrogènes (H15 et H16) reliés à l'hétérocycle portent une charge positive très faible, estimée en moyenne à 0.164 dans les trois anions étudiés. Les atomes de carbone des substituants méthyles, en position méta de l'hétérocycle (C7 et C11), exhibent, également, la même charge partielle, laquelle estimée en moyenne à -0.581 dans les trois anions. L'atome d'oxygène porte la charge négative la plus importante estimée à -1.029 pour l'isomère cis et à -1.031 pour la forme trans. L'hydrogène relié à ce dernier (H22) exhibe, quant à lui, une charge moyenne de 0.446 dans la première structure et de 0.441 dans la seconde. L'atome du fluor exhibe une charge négative valant -0.689. Ainsi, les nucléophiles OH⁻ et F⁻ portent une charge négative très proche estimée à ~ -0.6 (oxygène et hydrogène réunis) pour les deux formes isomères et à ~ -0.7 pour l'anion fluoré. Les atomes d'hydrogène des substituants méthyles portent de faibles charges positives comprises entre 0.171 et 0.191.

III.2.4.3. Les composés substitués en tertio-butyle (C1, C2 et D) :

III.2.4.3.a. Occupation des NBOs en densité électronique :

L'analyse des occupations en électrons des anions **C1**, **C2** et **D**, substitués en tertio-butyles, montre une similitude par rapport aux anions substitués en méthyles (**A1**, **A2** et **B**). Le nombre d'électrons occupant les NBOs σ est supérieur à celui des liaisons π (>1.95 pour le premier type et > 1.84 pour le deuxième). Les NBOS non liantes de ces anions sont occupées

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

par une quantité d'électrons > 1.93 , excepté pour la paire libre du carbone C4, laquelle est occupée par (1.18, 1.16 et 1.14)-électrons dans respectivement, **C1**, **C2** et **D**.

Tableau III.-16 : analyse des populations NBO des anions **C1**, **C2** et **D**, calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p)

Type des liaisons	Occupation en électron			Hybridation		
	C1	C2	D	C1	C2	D
σ (P1-C2)	1.957	1.959	1.959	Sp ^{2.26}	Sp ^{2.23}	Sp ^{2.22}
σ (P1-C6)	1.955	1.957	1.958	Sp ^{2.29}	Sp ^{2.26}	Sp ^{2.25}
σ (P1-O48)	1.984	1.983	/	Sp ^{2.73}	Sp ^{3.25}	/
σ (P1-F48)	/	/	1.988	/	/	Sp ^{4.22}
σ (C2-C3)	1.975	1.975	1.975	Sp ^{1.63}	Sp ^{1.63}	Sp ^{1.64}
π (C2-C3)	1.844	1.844	1.811	Sp ^{99.99} d ^{0.28}	Sp ^{99.99} d ^{0.26}	Sp ^{99.99} d ^{0.17}
σ (C2-C35)	1.963	1.963	1.963	Sp ^{2.65}	Sp ^{2.64}	Sp ^{2.68}
σ (C3-C4)	1.969	1.969	1.970	Sp ^{1.85}	Sp ^{1.85}	Sp ^{1.85}
σ (C4-C5)	1.969	1.969	1.969	Sp ^{1.94}	Sp ^{1.94}	Sp ^{1.94}
σ (C4-C22)	1.961	1.961	1.961	Sp ^{2.64}	Sp ^{2.65}	Sp ^{2.67}
σ (C5-C6)	1.975	1.975	1.976	Sp ^{1.61}	Sp ^{1.61}	Sp ^{1.62}
π (C5-C6)	1.852	1.842	1.823	Sp ^{99.99} d ^{0.33}	Sp ^{99.99} d ^{0.34}	Sp ^{99.99} d ^{0.21}
σ (C6-C9)	1.963	1.963	1.963	Sp ^{2.65}	Sp ^{2.65}	Sp ^{2.69}
LP (1) P1	1.931	1.944	1.944	Sp ^{0.93}	Sp ^{0.94}	Sp ^{0.80}
LP (1) C4	1.180	1.166	1.141	Sp ^{99.99} d ^{0.39}	Sp ^{99.99} d ^{1.14}	P ^{1.00}
LP (1) O48	1.984	1.991	/	Sp ^{0.99}	Sp ^{0.80}	/
LP (2) O48	1.942	1.940	/	P ^{1.00}	Sp ^{99.99} d ^{1.13}	/
LP (1) F48	/	/	1.996	/	/	Sp ^{0.32}
LP (2) F48	/	/	1.984	/	/	Sp ^{18.89}
LP (3) F48	/	/	1.967	/	/	P ^{1.00}

III.2.4.3.b. Hybridation des NBOs :

La liaison σ -(P-O) est hybridée Sp^{2.73} (*hybride en oxygène*) dans l'anion de forme cis (**C1**) et Sp^{3.25} dans la forme trans (**C2**). La liaison σ (P-F) du composé fluoré (**D**) est formée de Sp^{4.22} (*hybride en fluor*).

Les NBOs σ (P1-C2) sont hybridées Sp^{2.26}, Sp^{2.23} et Sp^{2.22}, (*hybride en carbone*) dans **C1**, **C2** et **D**, respectivement, alors que les NBOs σ (P1-C6) sont légèrement différentes en hybridation. Elles sont formées de Sp^{2.29}, Sp^{2.26} et Sp^{2.25} dans le même ordre de composés.

L'hybridation des liaisons σ (C2-C3) et σ (C5-C6) est de Sp^{1.63}, Sp^{1.63}, Sp^{1.64}, pour la première et Sp^{1.61}, Sp^{1.61} et Sp^{1.62}, pour la deuxième dans les composés **C1**, **C2** et **D**, respectivement.

Les liaisons σ (C3-C4) et σ (C4-C5) sont hybridées, respectivement, Sp^{1.85} et Sp^{1.94} dans ces anions.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

Les hybridations des liaisons π (C2-C3) et π (C5-C6), situées de part et d'autre de la bissectrice de l'hétérocycle, sont légèrement différentes : $Sp^{99.99}d^{0.28}$, $Sp^{99.99}d^{0.26}$ et $Sp^{99.99}d^{0.17}$ pour la première liaison et $Sp^{99.99}d^{0.33}$, $Sp^{99.99}d^{0.34}$ et $Sp^{99.99}d^{0.21}$ pour la deuxième dans les anions **C1**, **C2** et **D**, respectivement.

Le nombre de paires libres identifiées dans les anions C1, C2 et D, est le même que dans les anions A1, A2 et B, à savoir : 4 dans chaque isomère (C1 et C2) et 5 dans l'anion fluoré D.

La NBO non liante LP du phosphore est formée, approximativement, entre $Sp^{0.8}$ à $SP^{0.94}$ dans les trois anions ; la LP du carbone C4 est hybridée $Sp^{99.99}d^{0.39}$, $Sp^{99.99}d^{1.14}$ et $P^{1.00}$, respectivement, dans D, C1 et C2 ; la LP(1) de l'oxygène est hybridée $Sp^{0.99}$ et $Sp^{0.80}$ pour C1 et C2, respectivement; alors que la deuxième LP(2) O, elle est formée de $P^{1.00}$ dans C1 et $Sp^{99.99}d^{1.13}$ dans C2 ; et en dernier, les LP (1, 2 et 3) portées par l'atome de fluor (dans D) sont hybridées, respectivement, $SP^{0.32}$, $Sp^{18.89}$ et $P^{1.00}$.

III.2.4.3.c. Transfert intramoléculaire de charge :

Dans le tableau III-17, sont sélectionnées les interactions entre donneurs et accepteurs correspondant à des énergies $E^{(2)}$ supérieures à 13 kcal/mol (les transferts de charge correspondant à des énergies $E^{(2)}$ importantes sont pris en considération).

Il a été observé, également, dans les anions **C1**, **C2** et **D**, les mêmes types d'interactions que ceux des composés ayant des groupements méthyles, à savoir :

- 1- interaction entre NBO liante et NBO non liante de type ($\pi \rightarrow LP$) ;
- 2- interaction entre NBO non liante et NBO anti-liante de type ($LP \rightarrow \pi^*$) ;
- 3- interaction entre NBO anti-liante et NBO anti-liante de type ($\pi^* \rightarrow \sigma^*$).

Le premier type d'interaction correspond aux transferts de charge entre les NBOs π (C2-C3) et π (C5-C6) et la LP (C4). Ces dernières leurs sont associées des énergies $E^{(2)}$ relativement faibles et ayant des valeurs comprises entre 24.09.18 et 26.10 kcal/mol.

Les valeurs les plus élevées de $E^{(2)}$, estimées entre 91.89 et 101.00 kcal/mol, sont relatives aux interactions de type ($LP \rightarrow \pi^*$) entre la NBO donneur LP(C4) et les NBOs accepteurs π^* (C2-C3) et π^* (C5-C6).

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X-HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

Tableau III-17 transfert de charge et énergies $E^{(2)}$ associée des composés **C1**, **C2** & **D**, calculés au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ kcal/mol	$E(j)-E(i)$ a.u	$F(i,j)$ a.u
Composé C1				
(anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-t-butyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle, isomère cis)				
π (C2-C3)	LP (1) C4	25.18	0.15	0.079
π (C5-C6)	LP (1) C4	24.09	0.16	0.078
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	100.66	0.13	0.116
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	92.56	0.13	0.113
π^* (C2-C3)	σ^* (P1-O48)	14.16	0.09	0.057
π^* (C5-C6)	σ^* (P1-O48)	13.53	0.09	0.057
Composé C2				
(anion 1-Hydroxy-2, 4, 6-tri-t-butyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle, isomère trans)				
π (C2-C3)	LP (1) C4	26.10	0.15	0.079
π (C5-C6)	LP (1) C4	24.76	0.16	0.079
LP (1) C4	σ^* (C2-C3)	101.00	0.13	0.116
LP (1) C4	σ^* (C5-C6)	91.89	0.13	0.113
π^* (C2-C3)	σ^* (P1-O48)	20.19	0.07	0.058
π^* (C5-C6)	σ^* (P1-O48)	19.07	0.07	0.058
Composé D				
(anion 1-Fluoro-2, 4, 6-tri-t-butyl- $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphacyclohexadiényle)				
π (C2-C3)	LP (1) C4	28.52	0.15	0.081
π (C5-C6)	LP (1) C4	26.97	0.15	0.080
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	99.98	0.13	0.116
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	90.66	0.13	0.113
π^* (C2-C3)	σ^* (P1-F48)	67.75	0.03	0.062
π^* (C5-C6)	σ^* (P1-F48)	67.23	0.03	0.061

Le dernier type d'interaction ($\pi^* \rightarrow \sigma^*$) est une interaction de rétro-donation entre les NBOs donneurs $\pi^*(C2-C3)$ et $\pi^*(C5-C6)$ et la NBO accepteur $\sigma^*(P1-O48)/\sigma^*(P1-F48)$. Les énergies $E^{(2)}$ correspondantes sont de 67.75 et 67.23 kcal/mol, 20.19 et 19.07 kcal/mol et 14.16 et 13.53 kcal/mol, respectivement pour **D**, **C2** et **C1**.

III.2.4.3.d. Charges partielles NBO :

Dans le tableau III-18 sont données les charges atomiques (NBO) calculées sur les anions phosphacyclohexadiényles substitués en tertio-butyle. Avant d'entamer la discussion de ces résultats, deux remarques s'imposent :

1-Les charges partielles portées par le phosphore et les hydrogènes sont positives, alors que celles portées par l'oxygène, le fluor et les carbones sont négatives dans les systèmes **C1**, **C2** et **D**. Le constat est le même concernant les anions substitués en méthyle.

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

2-La distribution des charges partielles sur les atomes situés de part et d'autre de l'axe bissecteur (*passant par le phosphore et le carbone C4*) n'est plus symétrique telle que dans le cas des anions **A1**, **A2** et **B**. Ceci est du probablement à l'encombrement stérique engendré par le nombre élevé d'atomes du groupement tertio-butyle.

Tableau III-18 : charge partielles NBO des anions **C1**, **C2** et **D** calculées au niveau théorique B3LYP/6-311+G (d, p)

Atome	Charge partielle		
	C1	C2	D
P1	0.960	0.909	0.954
C2	-0.470	-0.462	-0.460
C3	-0.212	-0.205	-0.204
C4	-0.176	-0.159	-0.139
C5	-0.213	-0.202	-0.201
C6	-0.452	-0.441	-0.441
H7	0.175	0.175	0.177
H8	0.168	0.167	0.170
C9	-0.109	-0.108	-0.106
C22	-0.090	-0.089	-0.090
C35	-0.107	-0.107	-0.105
O48	-1.031	-1.032	-
H49	0.446	0.442	-
F48	-	-	-0.697

L'hétéroatome (phosphore) porte une large charge positive, comme dans le cas des anions substitués en méthyles. Cette dernière est estimée à 0.960, 0.909 et 0.954 dans **C1**, **C2** et **D**, respectivement.

Les atomes de carbone en α de l'hétéroatome C2/C6 de ces systèmes exhibent des charges très proches en valeur, estimées en moyenne à -0.47 / -0.45. Les carbones en β du phosphore C3/C5, quant à eux, portent également des charges proches en valeur estimées à -0.21 / -0.21, tandis que le carbone C4 exhibe la charge négative la plus faible parmi les atomes de carbone formant l'hétérocycle estimée, respectivement, à -0.176, à -0.159 et à -0.139 pour **C1**, **C2** et **D**.

Les atomes d'hydrogène reliés au cycle (H7/H8) portent des charges très faibles et très proches en valeur, également : 0.175/0.168 pour **C1**, 0.175/0.167 pour **C2** et 0.177/0.170 pour **D**.

Les atomes des substituants tertio-butyles, en position méta et en position para, dans les trois anions, ne présentent pas une grande différence en termes de charge partielles. En

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

effet, les atomes de carbone centraux (quaternaires) portent des charges, négatives faibles, situées dans la fourchette [- 0.089/-0.109] ; par contre, les atomes de carbone primaires reliés aux quaternaires portent des charges négatives plus importantes, situées dans l'intervalle [- 0.561/-0.574]

Les atomes d'hydrogène des substituants tertio-butyles exhibent des charges très faibles estimées entre [0.172/0.216].

L'atome d'oxygène exhibe la charge négative la plus large estimée à -1.031 pour la forme cis et à -1.032 pour la forme trans. Les hydrogènes hydroxydes affichent des charges de 0.446 pour la forme cis et de 0.442 pour la forme trans. L'atome du fluor porte une charge négative importante estimée à -0.697.

2.4.4. Conclusion :

La méthode NBO, appliquée à nos systèmes, a fourni des informations précieuses telles que la nature des liaisons, le transfert intramoléculaire de charge, l'hybridation et l'occupation en électron de chaque NBO. L'analyse NBO a mis en évidence un important transfert de charge, entre la paire libre du carbone C4 et les NBOs virtuelles, se traduisant par la stabilisation par effet d'hyperconjugaison négative. La paire libre du carbone C4 joue un double rôle (*donneur et accepteur de la densité électronique*).

III.2.5. ANALYSE HOMO/LUMO ET DESCRIPTEURS DE RÉACTIVITÉ:

III.2.5.1 Introduction :

Le théorème de Koopmans [14] stipule que le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) d'un système chimique peuvent être exprimés en termes d'énergie des orbitales frontières ($E_{(HOMO)}$ et $E_{(LUMO)}$) d'un côté, et selon, Chattaraj [15], de l'autre, I et A peuvent, également, être exprimés en termes de $\Delta E_{(SCF)}$ (*voir les équations 79-82, page 52, chapitre II*). La seconde option qui a été utilisée pour calculer les descripteurs de réactivité.

III.2.5.2 Énergies des orbitales frontières (HOMO/LUMO et Gap) :

Les orbitales moléculaires frontières (OMF) sont d'une importance capitale pour prédire la réactivité des systèmes chimiques.

La valeur du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) de l'anion **A2** est positive ! D'après Min-Cheol Kim et al [16], la méthode DFT,

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÉNYLES

utilisant une base étendue, appliquée sur des anions ou des radicaux, produit parfois une HOMO positive, en raison de la convergence incomplète dû à l'erreur d'auto-itération dont la DFT souffre. Cette erreur est importante pour les anions en raison de leur électron additionnel. L'erreur d'auto-itération produit un potentiel d'échange-corrélation, qui décroît exponentiellement dans la région asymptotique, au lieu de croître en $-1/r$, conduisant à une HOMO positive.

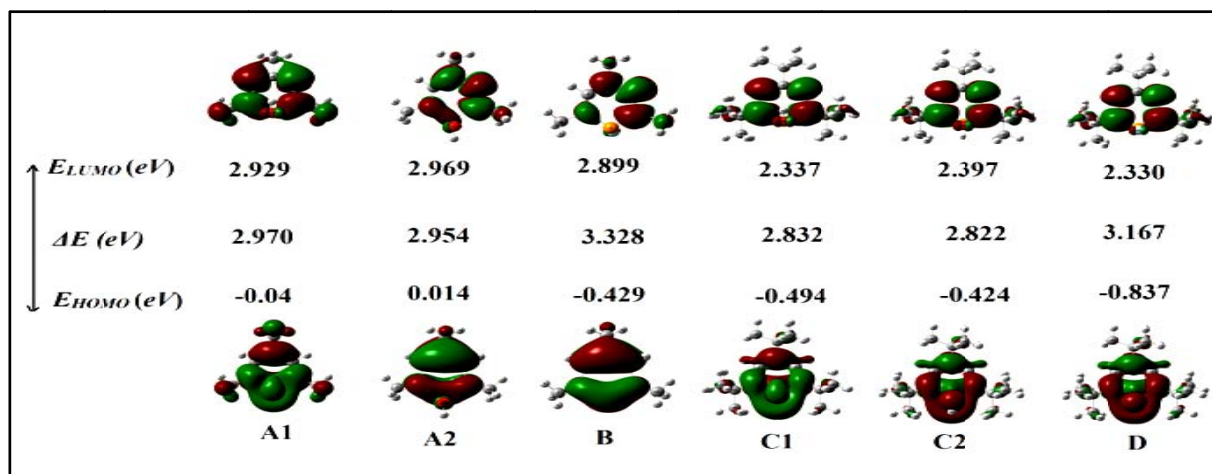


Figure III- 6: niveaux énergétique E_{HOMO} , E_{LUMO} et $GAP (\Delta E)$

Les valeurs du gap ΔE sont très proches en énergie et se situent entre 2,82 eV et 3,32 eV (voir Figure III-6) ; les valeurs de ΔE obéissent à l'ordre croissant suivant : $\Delta E(C2) < \Delta E(C1) < \Delta E(A2) < \Delta E(A1) < \Delta E(D) < \Delta E(B)$.

Les valeurs du gap (ΔE) relevées s'apparentent à des écarts étroits ($\approx 3 eV$ en moyenne), ces derniers facilitant le transfert intramoléculaire de charge, tel qu'il a été montré par l'analyse des populations électroniques NBO. En conséquence, les anions étudiés sont actifs en optique non linéaire [17].

III.2.5.3 Descripteurs de réactivité :

Les valeurs $E(SCF)$ des systèmes ayant (N-1, N et N+1)-électrons (tableau III-19), ont servi pour calculer le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des anions étudiés.

Tableau III-19 : Énergie $E_{(SCF)}$ des systèmes neutre et (mono, di)-anions

$E_{(SCF)}$	A1	A2	B	C1	C2	D
$E_{SCF} (N-1) (au)$	-728,7629	-728,7636	-752,7963	-1082,6606	-1082,6603	-1106,6963
$E_{SCF} (N) (au)$	-728,8155	-728,8123	-752,8616	-1082,721	-1082,7171	-1106,767
$E_{SCF} (N+1) (au)$	-728,6793	-728,6758	-752,7268	-1082,6067	-1082,6019	-1106,6536

$E_{SCF} (N-1)$, $E_{SCF} (N)$ et $E_{SCF} (N+1)$ sont les énergies du champ autocohérent, respectivement, pour les systèmes ayant (N-1)-électrons, N-électrons et (N+1)-électrons.

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

Le potentiel d'ionisation (*I*) est plus important dans les isomères 'cis' que dans les formes 'trans'. Par contre, l'affinité électronique (*A*), l'électronégativité absolue (χ) et l'électrophilie (ω) sont plus importantes dans les formes 'trans'. Cela suppose que la disposition spatiale des atomes dans la forme 'cis' est plus apte à s'ioniser que celle de la forme 'trans'. L'évaluation des descripteurs de réactivité moléculaire (tableau III-19) montre que l'anion **C2** est le moins dur, le plus mou et donc le plus facile à réagir parmi les six anions étudiés; inversement, l'anion fluoré (**B**) est le plus dur et le moins mou, ce qui le rend le moins facile à réagir.

Tableau III-20 : Analyse HOMO/LUMO et descripteurs de réactivité

propriété	A1	A2	B	C1	C2	D
ΔE (iso) _g (eV)	0.0879		-	0.1064		-
ΔE (eV)	2,970	2,954	3,328	2,832	2,822	3,167
E_{HOMO} (eV)	-0.04	0,014*	-0,429	-0,494	-0,424	-0,837
E_{LUMO} (eV)	2,929	2,969	2,899	2,337	2,397	2,33
<i>I</i> (eV)	1,431	1,326	1,774	1,643	1,5471	1,923
<i>A</i> (eV)	-3,707	-3,715	-3,666	-3,108	-3,136	-3,085
η (eV)	2,569	2,521	2,720	2,376	2,342	2,504
χ (eV)	-1,137	-1,194	-0,945	-0,732	-0,794	-0,580
μ_c (eV)	1,137	1,194	0,945	0,7328	0,794	0,580
ω (eV)	1,663	1,799	1,216	0,6372	0,739	0,422
<i>S</i> (eV)	0,389	0,396	0,3675	0,420	0,426	0,399

ΔE (iso)_g = $|E_{\text{SCF}}(\text{cis}) - E_{\text{SCF}}(\text{trans})|$ à l'état gazeux. *La valeur de la HOMO calculée pour l'anion **A2** est positive !

La stabilité relative entre les formes cis et trans (**A1/A2** et **C1/C2**) est déterminée par $\Delta E(\text{iso})_g$ (différence d'énergie entre isomères à l'état gazeux) basée sur le concept ΔE_{SCF} entre les deux formes (voir le tableau III-12 pour la phase aqueuse et en présence d'un contre-ion). En d'autres termes, c'est l'énergie nécessaire pour passer de l'isomère cis à l'isomère trans. Les valeurs relevées sont estimées à 0,0879 eV pour le couple [**A1/ A2**] et à 0,1064 eV pour le couple [**C1/C2**]. Ces dernières montrent que les isomères cis (**A1** et **C1**) sont, thermodynamiquement, plus stables que leurs formes trans (**A2** et **C2**).

III.2.5.4 Conclusion :

Il convient de noter que les six anions étudiés adoptent globalement un comportement similaire. Ces systèmes sont des molécules dures ; les isomères 'cis' sont thermodynamiquement plus stable que leurs formes 'trans'.

III.2.6. SUSCEPTIBILITÉS ÉLECTRIQUES :

2.6.1 Introduction :

Les résultats de la polarisabilité moléculaire (propriétés électrostatiques) sont basés sur l'approche du champ fini implémentée dans le code du programme Gaussian 16, évalués à zéro champ électrique externe, tels que, le moment électrique (μ), la polarisabilité statique moyenne (α) et la première hyperpolarisabilité statique (β_{tot}). Ces propriétés ont été obtenues indirectement par un simple calcul dit « single point » sur les structures précédemment optimisées, en utilisant le niveau théorique RB3LYP/6-311++G (d, p).

La première hyperpolarisabilité statique (β_{tot}) et ses composantes sont un tenseur de troisième rang, qui peut être décrit par une matrice 3x3x3 (3D). Les 27 composantes de la matrice à trois dimensions peuvent, à leur tour, être réduites à seulement 10 composantes en raison de la symétrie Kleinman [18]. Ces dernières sont définies comme des coefficients dans l'expansion de l'énergie du champ électrique externe dans la série de Taylor [19].

Les 10 composantes de l'hyperpolarisabilité totale, imprimées dans le fichier résultat du programme de calcul, sont exprimées en composantes x, y et z et évaluées en unités atomiques (ua).

III.2.6.2 Résultats obtenus :

Les valeurs des paramètres de la polarisabilité moléculaire calculées, de façon analytique, à l'aide des équations (94-96 page 55 chapitre II) sont alors converties en unités électrostatiques, $1ua = 8.3693 \times 10^{-33}$ esu. Le tableau III-21 résume ces résultats (*pour de plus amples détails, voir le tableau A-6 en annexe*).

III.2.6.2.a Dipôles électriques :

Les valeurs des dipôles électriques calculées, au niveau théorique B3LYP/6-311++G (d, p), sont situées dans l'intervalle [0,68 - 1,77] Debye. Les valeurs relatives aux anions étudiés adoptent l'ordre croissant : $\mu(\mathbf{A2}) < \mu(\mathbf{C2}) < \mu(\mathbf{A1}) < \mu(\mathbf{B}) < \mu(\mathbf{C1}) < \mu(\mathbf{D})$.

Le composé **D** présente la valeur la plus élevée du dipôle électrique, alors que la valeur la plus faible est attribuée à l'anion **A2**. En outre, il est à noter que les deux composés trans (**A2** et **C2**) montrent de faibles valeurs de dipôle électrique par rapport aux autres anions étudiés.

III.2.6.2.b Polarisation moyenne :

Les valeurs calculées de la polarisabilité moyenne (α) se situent dans l'intervalle [3,81 - 7,91] $\times 10^{-23}$ esu et adoptent l'ordre croissant : $\alpha(\mathbf{C1}) < \alpha(\mathbf{B}) < \alpha(\mathbf{A1}) < \alpha(\mathbf{A2}) < \alpha$

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

(D) < α (C2). La valeur la plus importante de α est attribuée au composé 'trans' ($\alpha(\text{C2}) = 7,91 \times 10^{-23}$ esu) et elle est environ deux fois plus significative que celle de son isomère cis ($\alpha(\text{C1}) = 3,81 \times 10^{-23}$ esu).

III.2.6.2.c Première hyperpolarisabilité statique :

Les valeurs de la première d'hyperpolarisabilité statique (β_{tot}) de nos systèmes sont situées dans l'intervalle $[3,63 - 49,64] \times 10^{-30}$ esu et adoptent l'ordre croissant : $\beta_{\text{tot}}(\text{B}) < \beta_{\text{tot}}(\text{D}) < \beta_{\text{tot}}(\text{A1}) < \beta_{\text{tot}}(\text{C1}) < \beta_{\text{tot}}(\text{C2}) < \beta_{\text{tot}}(\text{A2})$. La valeur β_{tot} de l'isomère 'trans' (A2) est la plus élevée et mesure 7 fois celle de sa forme 'cis' (A1) et environ 133 fois celle de l'urée ($0,3728 \times 10^{-30}$ esu, qui sert de référence).

Tableau III-21 : moment électrique, polarisabilité moyenne et première hyperpolarisabilité statique des structures anioniques étudiées

polarisabilités	A1	A2	B	C1	C2	D
Dipole électrique $\mu(\text{D})$	1,317	0,682	1,507	1,588	0,944	1,772
Polarisabilité α (10^{-23} esu)	4,93	5,65	4,63	3,81	7,91	7,65
hyperpolarizabilité β_{tot} (10^{-30} esu)	6,97	49,64	3,63	9,55	25,24	6,92

La même remarque a été faite concernant les composés ayant un groupement t-butyle. En effet, la $\beta_{\text{tot}}(\text{C2})$ de forme 'trans' mesure environ 2,6 fois celle de l'isomère 'cis' mais, avec un moindre effet. En d'autres termes, ces résultats indiquent que le phénomène d'isomérisation affecte fortement les valeurs de l'hyperpolarisabilité.

III.2.6.3 Conclusion :

Les résultats de calculs obtenus, sur nos anions, suggèrent un bon comportement et prédisent une bonne réponse à l'optique non linéaire, et donc, de bons candidats aux matériaux NLO ; les trans-isomères présentent des valeurs élevées de la première hyperpolarisabilité statique par rapport à celles de leur forme cis.

III.3. CONCLUSIONS:

L'optimisation de géométrie des six anions phosphacyclohexadiényles étudiés est confirmée être un minima réel (minimum local ou global) sur la surface de l'énergie potentielle pour chaque anion. En conséquence, ces systèmes sont stables. Le noyau hétérocyclique de ces anions se trouve être distordu au niveau de la partie C-P-C. les variations géométriques significatives observées sont dues, essentiellement, à la nature des

CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS 1X- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ - TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES

substituants (encombrement stériques des atomes du tertio-butyle) et à la nature du nucléophile.

L'analyse des populations NBO confirme, entre autres, que la liaison P-C prédite est une simple liaison hybridée $SP^{2.3}$ (*hybride en carbone*). Par conséquent, le phosphore est trivalent et ayant trois liaisons simples. La paire libre qui s'est formée sur le carbone C4 joue un important rôle dans le transfert de charge intramoléculaire en tant que donneur associé à une énergie $E^{(2)}$ élevée et en tant que accepteur associé à une $E^{(2)}$ relativement faible.

La charge totale (*négative*) des anions étudiés est distribuée sur l'ensemble du système aromatique. Les descripteurs de réactivité suggèrent que la forme 'cis' est thermodynamiquement plus stable que l'isomère 'trans', d'une part et que ces systèmes sont des molécules dures d'autre part.

L'étude de ces espèces prédit un bon comportement vis-à-vis de l'optique non linéaire et que les formes 'trans' exhibent des valeurs élevées de la première hyperpolarisabilité statique.

Un effet de corrélation relie l'ensemble : gap étroit, transfert intramoléculaire de charge et Optique Non Linéaire. En d'autres termes, un gap étroit facilite le transfert de charge qui, à son tour, rend le système actif en ONL.

Références:

- [1] R.G. Parr and W. Yang. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press: New York, (1989).
- [2] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **37**(2), 785–789 (1988).
- [3] F. Weinhold, C. R. Landis; *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals* by John Wiley & Sons, (2012).
- [4] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016). Gaussian 16: ES64L-G16RevA.03 25-Dec-2016.
- [5] A. Moores, F. Goettmann, C. Sanchez, P. Le Floch, *Chem.Commun.*, 2842-2843 (2004).
- [6] M. Yam, J. H. Chong, C.-W. Tsang, B. O. Patrick, A. E. Lam, D. P. Gates. *Inorg. Chem.*, **45**, 5225–5234 (2006).
- [7] J. J. Daly. *J. Chem. Soc. Abstracts*, 3799 (1964).
- [8] R. Streubel in *Science of Synthesis*, (Ed.: D. StC. Black) Product Class 14: $1\lambda^5$ -Phosphinines, Vol.1, Thieme Verlag, Stuttgart, 1157–1179 (2005).
- [9] M. Bruce, G. Meissner, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1719–1726 (2014).
- [10] G. Pfeifer, P. Ribagnac, X.F. Le Goff, J. Wiecko, N. Mézailles, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 240-249 (2015).

**CHAPITRE (III) : PRÉDICTION STRUCTURELLE DES ANIONS IX- HYDROXY- $\lambda^3\sigma^3$ -
TRI-R-PHOSPHACYCLO-HEXADIÈNYLES**

- [11] A. Klamt, G. Schüürmann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, 799 (1993).
- [12] G. N. Lewis, "Valence and the structure of atoms and molecules" (The Chemical Catalog Co., New York" (1923).
- [13] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor viewpoint, Chem. Rev., **88**(6), 899-926 (1988).
- [14] Koopmans, T. (1934) Über Die Zuordnung Von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. Physica, **1**, 104-113 (1934).
- [15] P. K. Chattaraj and S. Duley. J. Chem. Eng. Data, **55**, 1882–1886 (2010).
- [16] M. C. Kim, E. Sim, K. Burke. J. Chem. Phys., **134**, 171103 (2011).
- [17] N.C. Handy, P.E. Maslen, R.D. Amos, J.S. Andrews, C.W. Murry, G.J. Laming, Chem. Phys. Lett., **197** 506-515 (1992).
- [18] D. A. Kleinman. Phys. Rev., **126**, 1977 (1962).
- [19] G. Costakis, Some remarks on universal functions and Taylor series, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. **128**, 157–175 (2000).

CHAPITRE (IV) : APPLICATION (2)
PRÉDICTION STRUCTURELLE DES SYSTÈMES
MULTICHARGÉS (A1 &A2)

IV.1 INTRODUCTION :

La deuxième application de cette thèse, consiste à explorer, par la méthodes DFT et l'analyse NBO, les structures géométriques et électroniques des systèmes polyioniques afin d'en prédire la stabilité. Ces systèmes sont dérivés de l'anion 1-Hydroxy-tri-méthyle- $\sigma^3\lambda^3$ -phosphacyclohexadiényle dans ses deux formes 'cis' et 'trans' (*A1 et A2 étudiées dans la première application*). Il s'agit d'un simple ajout/retrait d'électrons successifs aux monoanions **A1** et **A2** afin d'obtenir des structures multiples chargées (voir *schéma IV.1*) pour lesquels, nous allons appliquer ces méthodes computationnelles.

IV.1.2. Détails calculatoires :

Les méthodes DFT/B3LYP [1] et NBO [2] ont été choisies pour mener cette étude et la base 6-31+G (d, P) [3] a été employée. Le choix de cette dernière est, en quelque sorte, un compromis raisonnable entre précision des résultats, vis-à-vis des données expérimentales, et le temps de calcul, afin que ces structures simulées soient validées par les méthodes computationnelles employées. Tous les calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian (G16) [4].

Il convient de rappeler que les calculs, ayant trait au système trianionique, n'ont, malheureusement, pas abouti. Toutes nos tentatives de déterminer la structure correspondant à un minimum global se sont soldées par un échec.

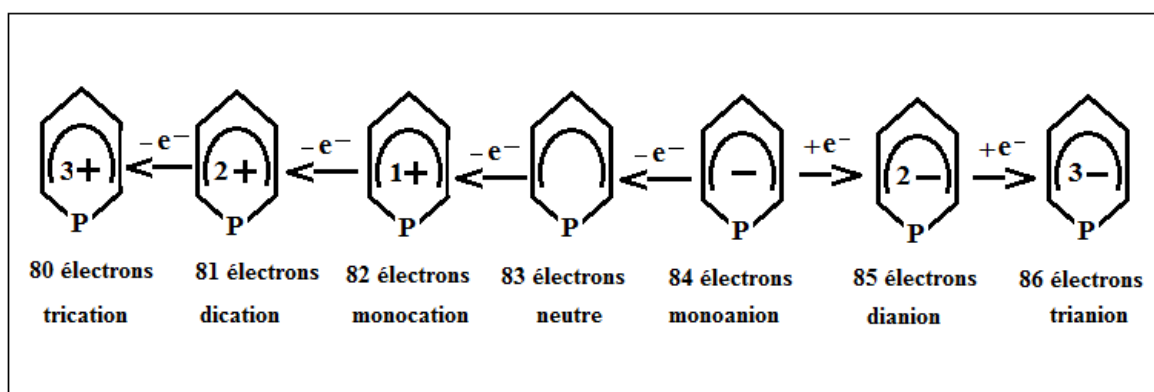


Schéma IV-1 : différentes formes ioniques relatives aux anions A1 & A2, obtenues en ajoutant/retirant des électrons successifs.

La procédure de calcul consiste, dans premier temps, à effectuer l'optimisation de géométrie afin de déterminer un minimum sur la surface de l'énergie potentielle, tout en satisfaisant aux critères de convergence. Ensuite, réaliser un calcul des modes normaux de

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

vibration pour confirmer ou infirmer la présence d'une fréquence négative, qui est synonyme de présence d'un ou plusieurs états de transition et donc d'instabilité.

Dans le cas où, une structure présente des fréquences imaginaires, c'est à dire, des maximums sur la surface de l'énergie potentielle, il est nécessaire de chercher sa structure dite d'équilibre correspondant à un minimum global ou local. Ainsi, il faudrait effectuer un calcul IRC (*coordonnées intrinsèques de réaction*) qui retrace le chemin de l'énergie totale du système en fonction des coordonnées intrinsèques de réaction. Le calcul IRC conduit à une courbe sous forme de pic, tel que ses deux points les plus bas (*notés A et B, par exemple*), correspondent aux deux structures d'équilibre du système où, en termes de réaction, l'une représente le réactif et l'autre le produit. La structure recherchée sera alors celle ayant l'énergie la plus basse d'entre les deux (*structure pour laquelle est associée l'énergie la plus basse et donc un minimum réel*).

Une autre alternative aux calculs de type IRC, souvent trop lent, consiste à additionner aux coordonnées cartésiennes de la géométrie, présentant un état de transition, les constantes de forces liées à l'une des fréquences négatives, (*disposées en coordonnées x, y et z*) et à relancer le calcul d'optimisation de géométrie et la recherche des modes normaux de vibration. Cela aboutira, en principe, à une seule structure stable ayant l'énergie totale la plus basse d'entre les points A et B et donc au minimum réel.

Il est à noter que, dans le cas où une structure présente un état de transition (fréquences négatives) dans ce travail, nous donnerons uniquement la structure correspondant au minimum global ou local.

Tableau IV-1 : description des calculs effectués suivant la charge totale du système

Espèces polyioniques	Charge totale	Type de calcul	Méthode de calcul	Base utilisée	Multiplicité de spin
Trication	+3	Opt + freq	RB3LYP	6-31+G**	Singlet
Dication	+2	//	UB3LYP	//	doublet
Monocation	+1	//	RB3LYP	//	Singlet
Neutre	0	//	UB3LYP	//	doublet
Monoanion	-1	//	RB3LYP	//	Singlet
Dianion	-2	//	UB3LYP	//	doublet
trianion	-3	//	RB3LYP	//	Singlet

Les détails calculatoires, concernant les structures multichargées, sont résumés dans le tableau IV-1. Outre le type de calcul effectué et la base utilisée, les structures ayant un

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

nombre impair d'électrons (*dication, neutre et dianion*) ont été traitées à l'aide du formalisme non restreint (*UB3LYP*) en raison de la multiplicité de leur spin (*état doublet*).

IV.2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

IV2.1. Paramètres géométriques :

Les principaux paramètres structuraux sont sélectionnés dans les tableaux IV-1, VI-2 et VI-3 (*pour les détails des résultats obtenus, voir les tableaux A-7 et A-8 en annexe*).

IV.2.1.1. Introduction :

Avant de commencer la discussion des résultats, liés à la géométrie de ces espèces, nous donnons brièvement les écarts géométriques notés sur les monoanions **A1** et **A2**, lesquels sont décrits avec la base 6-311+G (d, p) dans l'application (1) et décrits avec la 6-31+G (d, p) dans l'application (2).

Nous avons noté de légères modifications ($< 0.01 \text{ \AA}$) sur les longueurs des liaisons P-C, P-O, C=C...et C-C (intra / extracycliques) entre les résultats obtenus avec les deux bases. Les angles de valence et de torsion ont connu également de très faibles écarts par rapport aux résultats obtenus dans la première partie du manuscrit ($< 0.14^\circ$).

A l'issue de cette brève comparaison, il convient de noter que l'utilisation d'une base moins étendue (*6-31+G (d, p) au lieu de 6-311+G (d, p)*) impacte peu les paramètres géométriques. Tous les résultats donnés ci-dessous, relatifs aux systèmes multichargés, seront comparés à la nouvelle structure monoanionique (*dans ses deux formes 'cis' et 'trans'*).

IV.2.1.2. Longueurs des liaisons des systèmes multichargés :

Les valeurs des liaisons principales des structures polyioniques 'cis' et 'trans' sont présentées dans le tableau IV-2.

La liaison P1-C2 comparée au monoanion, s'est raccourcie dans les structures ioniques de forme 'cis', de moins 0.04 \AA , respectivement, dans les (tri, di et mono)-cations et dans le dianion. Alors qu'elle s'est allongée de 0.10 \AA dans le système neutre. Dans les structures ioniques de forme 'trans', les longueurs de la liaison P1-C2 ne varient pas de la même façon que dans les formes 'cis', puisque cette dernière s'est allongée dans le trication et le système neutre, respectivement, de 0.024 \AA et 0.017 \AA . Alors qu'un raccourcissement est

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

observé dans les structures restantes. Ce dernier est estimé en moyenne à 0.03 Å dans les (di et tri)-cations ainsi que dans le dianion.

Tableau IV-2 : longueurs des liaisons des systèmes multichargés, calculées au niveau théorique U/R/ B3LYP/6-31+G (d, p)

Composé	P1-C2	P1-C6	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	P1-O21	C2-C7	C4-C17	C6-C11	
Forme 'cis'	A1 (+3)	1.778	1.815	1.378	1.496	1.461	1.374	1.524	1.496	1.438	1.482
	A1 (+2)	1.750	1.746	1.383	1.438	1.447	1.383	1.561	1.497	1.477	1.502
	A1 (+1)	1.746	1.746	1.391	1.414	1.414	1.391	1.613	1.504	1.503	1.504
	A1 (0)	1.818	1.818	1.377	1.419	1.419	1.377	1.697	1.509	1.507	1.509
	A1 (-1)	1.800	1.800	1.391	1.409	1.409	1.391	1.788	1.518	1.513	1.518
	A1 (-2)	1.797	1.797	1.395	1.409	1.409	1.395	1.818	1.519	1.513	1.519
	A1 (-3)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Forme 'trans'	A2 (+3)	1.815	1.778	1.374	1.461	1.496	1.378	1.524	1.483	1.438	1.496
	A2 (+2)	1.749	1.745	1.383	1.438	1.447	1.384	1.561	1.497	1.477	1.502
	A2 (+1)	1.755	1.755	1.387	1.416	1.416	1.387	1.626	1.502	1.500	1.502
	A2 (0)	1.808	1.808	1.377	1.418	1.418	1.377	1.707	1.507	1.507	1.507
	A2 (-1)	1.791	1.791	1.390	1.407	1.407	1.390	1.809	1.517	1.513	1.517
	A2 (-2)	1.790	1.790	1.393	1.408	1.408	1.393	1.827	1.518	1.513	1.518
	A2 (-3)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

La liaison P1-C6 n'est pas identique à la P1-C2 dans les (di et tri)-cations ; cependant, elle l'est pour les structures restantes. En effet, la P1-C6 présente globalement les mêmes variations que la P1-C2, exception faite, pour les formes 'cis' et 'trans' du trication où, un inversement de valeur est constaté (*c-à-dire la valeur de P1-C2 dans A1 correspond à celle de P1-C6 dans A2 et vice versa*). Ces variations correspondent à un allongement de 0.037 Å dans la forme 'cis' et un raccourcissement de 0.037 Å dans la forme 'trans'. Un raccourcissement très léger de 0.004 Å de la P1-C6 comparée à la P1-C2 est observé dans le dication ('cis' et 'trans').

Les liaisons C2-C3 et C5-C6 sont globalement identiques en longueur dans les systèmes ioniques 'cis' et 'trans' (*excepté pour les trications 'cis' et 'trans' où une légère différence de 0.004 Å a été observée*). Les variations de ces dernières comparées au monoanion se présentent comme suit :

-Un raccourcissement est observé dans les deux formes 'cis' et 'trans' du trication et estimé Å à 0.016 Å.

-Un raccourcissement n'excédant pas 0.02 Å est également observé dans le système neutre (*formes 'cis' et 'trans' confondues*).

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Dans le monocation de forme 'cis', les deux liaisons C2-C3 et C5-C6 n'ont connu aucune variation, leurs valeurs sont les mêmes que celles du monoanion, alors qu'elles diminuent légèrement dans la forme 'trans'. Par contre, ces dernières s'allongent légèrement dans les deux formes dianioniques.

Les valeurs des liaisons C3-C4 et C4-C5 montrent un allongement ($< 0.09 \text{ \AA}$) dans toutes les structures ioniques, excepté pour le dianion, pour lequel la variation de la longueur est nulle pour la forme 'cis' et négligeable pour la forme 'trans' (*un millième Å*).

Les liaisons extracycliques montrent globalement des raccourcissements, sauf dans le cas du dianion ('cis' et 'trans'). La valeur de la variation de la liaison P1-O21, par rapport au monoanion, est estimée entre 0.102 \AA dans le monoanion et 0.285 \AA dans le trication ('cis' et 'trans' confondues). Concernant le dianion, la liaison P1-O21 s'est allongée de 0.03 \AA dans la forme 'cis' et de 0.018 \AA dans la forme 'trans'.

Les valeurs des liaisons C2-C7 et C6-C11, en position méta de l'hétérocycle, montrent des raccourcissements, par rapport au monoanion, dans toutes les structures (*formes 'cis' et 'trans' confondues*), exception faite pour la forme 'trans' du dianion, dans laquelle ces dernières se sont légèrement allongées (*un millième Å*). Les raccourcissements sont estimés à moins de 0.01 \AA pour le système neutre et entre 0.013 \AA et 0.036 \AA pour les systèmes ioniques restants.

La liaison C4-C17, en position para, montre des raccourcissements dans toutes les structures allant de 0.001 \AA (*pour le système neutre 'cis'*) à 0.075 \AA pour le trication (*forme 'cis' et 'trans' confondues*). Le dianion dans ses deux formes, n'a pas connu de changement de valeur de la liaison C4-C17, comparé au monoanion.

IV.2.1.3. Angle de valence :

D'importants changements se sont opérés sur les angles de valence, dans les structures ioniques étudiées, comparées à ceux du système monoanionique. L'angle de valence C-P-C, dans les phosphinines et dérivés neutres, mesure dans les $[100^\circ - 101^\circ]$. Cet angle tend à diminuer dans les polyanions et augmenter dans les polycations. La même remarque est observée concernant les angles (C2-C4-C5 et P-O-H).

Dans les monoanions 'cis' et 'trans', l'angle C-P-C de 98.62° évolue dans le sens de l'augmentation, laquelle estimée à environ 20.82° , à 18.83° et à 11.07° dans les (tri, di et

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

mono)-cations, respectivement, alors que pour le système neutre et le dianion (*formes 'cis' et 'trans' confondues*) l'augmentation de cet angle n'excède pas 3°. Il en est de même pour l'angle opposé, C3-C4-C5 (*formes 'cis' et 'trans' confondues*) où, on observe des variations dans le sens de l'augmentation de ce dernier estimée à 5.54°, à 4.71°, [3.98° - 4.03°] pour respectivement les (tri, di et mono)-cation et à 2.2° pour le système neutre, ainsi qu'à 0.43° pour le dianion.

Tableau IV-3 : angles de valence, des systèmes multichargés, calculées au niveau théorique U/R/ B3LYP/6-31+G (d, p)

Composé	C-P-C	C2-C3-C4	C3-C4-C5	C4-C5-C6	P-O-H	P-C2-C7	P-C6-C11	
Forme 'cis'	A1 (+3)	119.44	128.24	124.56	126.06	133.45	123.28	120.40
	A1 (+2)	117.28	126.86	123.73	127.71	125.41	121.54	122.85
	A1 (+1)	109.69	126.11	123.00	126.11	117.64	121.22	121.22
	A1 (0)	100.69	126.17	121.22	126.17	112.31	116.25	116.25
	A1 (-1)	98.62	126.66	119.02	126.65	108.12	116.83	116.83
	A1 (-2)	98.83	126.35	119.45	126.35	106.76	117.18	117.18
	A1 (-3)	/	/	/	/	/	/	/
Forme 'trans'	A2 (+3)	119.44	126.06	124.56	128.24	133.44	120.40	123.28
	A2 (+2)	117.45	126.86	123.73	127.74	125.15	121.57	122.91
	A2 (+1)	108.15	125.73	123.05	125.73	114.90	120.54	120.54
	A2 (0)	101.21	126.13	121.16	126.13	109.34	116.60	116.60
	A2 (-1)	98.62	126.66	119.02	126.65	108.12	116.83	116.83
	A2 (-2)	99.37	126.37	119.45	126.37	104.16	116.84	116.84
	A2 (-3)	/	/	/	/	/	/	/

Les angles de valence C2-C3-C4 et C4-C5-C6 (*symétriques par rapport à l'axe bissecteur de l'hétérocycle*) sont légèrement différents en valeur dans les structures (di et tri)-cationiques. L'angle C2-C3-C4 montre une très légère augmentation estimée à 0.2° dans les formes 'cis' et 'trans' du dication et à 1.6° pour la forme 'cis' du trication, alors que sa forme 'trans', montre une légère diminution de ce dernier estimée à environ un demi degré.

L'angle C4-C5-C6 montre, à son tour, une légère augmentation estimée à environ 1.09° dans les formes 'cis' et 'trans' du dication et à 1.59° dans la forme 'trans' du trication, alors que la forme 'cis' de ce dernier montre une légère fermeture estimée à environ 0.5°.

Concernant les structures restantes, il semble que les déviations sont, pratiquement, les mêmes pour les deux angles de valence lesquelles se traduisent par une légère diminution (d'un demi degré) de l'angle C4-C5-C6 d'un côté, pour les formes 'cis' du monocation, du

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

neutre et du dianion, et d'un autre côté, elle est estimée pour les formes 'trans' à moins de 1° dans le monocation, le neutre et le dianion.

L'angle extracyclique P1-C2-C7 montre une augmentation dans la structure tricationique, comparé au monoanion, estimée à 6.5° pour la forme 'cis' et à 3.6° pour la forme 'trans'. L'angle P1-C6-C11 (*symétrique au précédent par rapport à l'axe bissecteur*) montre dans le trication, exactement, l'inverse à savoir : 3.6° pour l'isomère 'cis' et 6.5° pour le 'trans'.

Concernant la structure dianionique, l'angle P1-C2-C7 montre une augmentation par rapport au monoanion, d'environ 4.7°, dans ses deux formes. La même observation concernant l'angle P1-C6-C11, une augmentation estimée à environ 6° pour les deux formes dianioniques. Les structures restantes, semblent avoir subi des variations identiques sur les deux angles extracycliques (*P1-C2-C7 et P1-C6-C11 symétriques par rapport à l'axe bissecteur*). Il a été donc observé, pour les formes 'cis', une augmentation estimée à 4.4° et à 0.4°, pour respectivement le monocation et le dianion et une diminution de 0.6° dans le système neutre. Concernant les formes 'trans', une augmentation de ces derniers, ayant une valeur identique sur les deux angles, estimée à 3.7° dans le monocation, négligeable dans le dianion et enfin, une légère diminution inférieure à 0.3° dans le système neutre.

L'angle P-O-H de 108.12° dans les deux formes 'cis' et 'trans' du monoanion montre d'importantes déviations, surtout dans les structures cationiques. Les systèmes (tri et di)-cations (*formes 'cis' et 'trans' confondues*) montrent une augmentation estimée, respectivement, à environ 25° et à 17°. Les systèmes monocation et neutre ont connu, également, une augmentation de cet angle estimée, respectivement, à 9.5° et à 4.2° pour les formes 'cis', à 6.8° et à 1.2° pour les formes 'trans'. Une diminution de 1.36° et de 3.96° de ce dernier a été observée, respectivement, pour la forme 'cis' et la forme 'trans' du dianion.

IV.2.1.4. Angle de torsion :

Les angles PC2C3C4/PC6C5C4, caractérisant la déformation du corps de l'hétérocycle du monoanion (*engendrant une déviation, par rapport à la planéité*) mesurent ~8° pour la forme 'cis' et ~6.2° pour la 'trans'. Pour les structures ioniques de forme 'cis', cette dernière est estimée à 7.5°, à 2.7° et à 12.5°, respectivement, pour les (tri, di et mono)-cations et à ~7° pour le système neutre et en dernier, la déviation est estimée à ~8.5° dans le dianion.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Pour les structures ioniques de forme ‘trans’, la déviation mesure $\sim 2.7^\circ$, $\sim 2.1^\circ$ et $\sim 13.6^\circ$ dans les (tri, di et mono)-cations et pour les systèmes neutre et dianionique elle est estimée, respectivement, à $\sim 6^\circ$.

Tableau IV-4 : angles de torsion, des systèmes multichargés, calculées au niveau théorique U/R/ B3LYP/6-31+G (d, p)

Composé	OPC2C7	OPC6C11	PC2C3C4	PC6C5C4	C2C3C4C17	C6C5C4C17	OPC2C3	
Forme ‘cis’	A1 (+3)	3.25	-3.88	-7.47	2.69	167.49	-164.10	177.59
	A1 (+2)	-8.69	10.42	-2.68	2.92	-179.87	179.73	173.81
	A1 (+1)	-31.46	31.46	-12.51	12.52	179.58	-179.58	158.69
	A1 (0)	-64.90	64.90	-6.92	6.92	177.25	-177.25	120.48
	A1 (-1)	-85.70	85.70	7.98	-7.97	-177.67	177.67	91.21
	A1 (-2)	-84.23	84.22	8.34	-8.34	-179.05	179.05	92.04
	A1 (-3)	/	/	/	/	/	/	/
Forme ‘trans’	A2 (+3)	3.88	-3.25	-2.71	7.47	-167.46	164.08	-177.59
	A2 (+2)	-6.95	8.36	-2.14	2.37	-179.75	179.62	-173.85
	A2 (+1)	-38.88	38.88	-13.65	13.65	179.52	-179.52	149.89
	A2 (0)	-63.19	63.19	-7.99	7.99	177.11	-177.11	121.49
	A2 (-1)	-82.50	82.50	6.18	-6.18	-177.79	177.80	94.35
	A2 (-2)	-80.73	80.77	6.04	-6.05	-179.21	179.22	96.07
	A2 (-3)	/	/	/	/	/	/	/

Les angles de torsion OPC2C7/OPC6C11 du monoanion, caractérisant la déviation par rapport à la planéité des méthyles en position méta de l’hétérocycle, sont estimés à 85.70° pour l’isomère ‘cis’ et à 82.50° pour le ‘trans’. La déviation par rapport à la planéité de ces derniers est réduite dans toutes les structures ioniques et les dièdres correspondant évoluent de la façon suivante :

Pour les formes ‘cis’/‘trans’, les substituants méthyles en position méta s’écartent de la planéité d’environ $3.3^\circ/3.9^\circ$, de $8.7^\circ/7^\circ$ et de $31.5^\circ/38.9^\circ$, respectivement, dans les (tri, di et mono)-cations ainsi que, de $64.9^\circ/63.2^\circ$ dans le système neutre et dans le système dianionique la déviation est d’environ $84.2^\circ/80.8^\circ$.

La liaison phosphore-oxygène se trouvant à la verticale dans les polyanions (*en formant un pseudo angle droit, par rapport au plan hétérocyclique*) se rapproche de plus en plus de la planéité en évoluant dans le sens des polycations.

La liaison P-O forme un pseudo angle droit avec le noyau hétérocyclique dans les systèmes (mono et di)-anioniques (*formes ‘cis’ et ‘trans’ confondues*). Cet angle évolue à environs 120° dans les formes ‘cis’ et ‘trans’ du système neutre et davantage dans le

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

monocation, en se rapprochant plus de la planéité, avec 158.69° et 149.89° , respectivement, pour le 'cis' et pour le 'trans'. Dans le système dicationique (*formes 'cis' et 'trans' confondues*), la liaison P-O se rapproche encore de plus en plus de la planéité à environ 173.8° . Dans le trication, cette dernière se retrouve à 177.6° du plan. Cela laisse penser que cette liaison tend à devenir une double liaison dans les systèmes (di et tri)-cationiques.

Les angles dièdres C2C3C4C17/C6C5C4C17, caractérisant la déviation par rapport au plan de l'hétérocycle, du méthyle en position para, valent pour le monoanion 177.67° et 177.79° , respectivement, dans ses formes 'cis' et 'trans'. Dans les structures ioniques restantes, la déviation de ces derniers évolue de la manière suivante :

Ces angles dièdres (*formes 'cis' et 'trans' confondues*) sont estimés à $\sim 166^\circ$ dans le trication, à $\sim 179.8^\circ$ dans le dication et à 179.6° pour le monocation (presque sur le plan), à $\sim 177.2^\circ$ dans le système neutre et à $\sim 179.2^\circ$ dans le dianion.

En conclusion, la déviation du méthyle en position para, par rapport à la planéité n'excède pas les 3° pour toutes les structures, sauf, pour le trication dans ses deux formes où, l'écart est situé dans l'intervalle [$12^\circ - 16^\circ$].

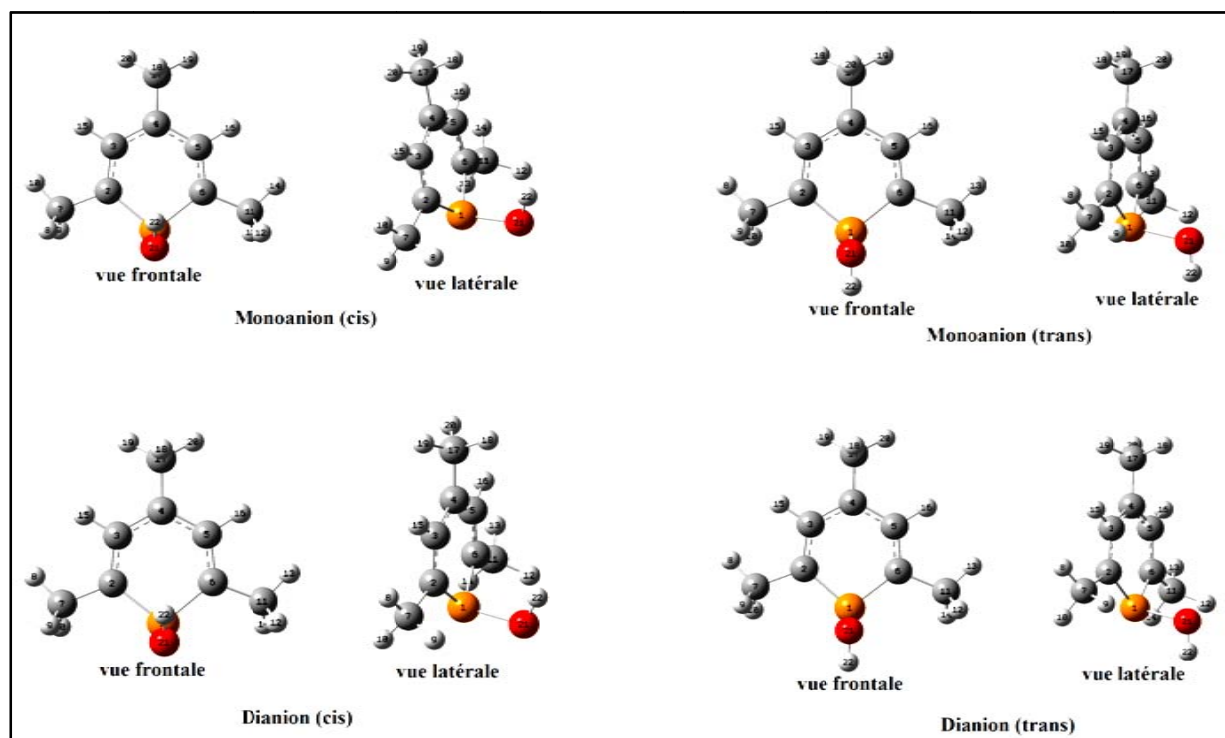


Figure IV-1 : vues frontales et latérales des formes 'cis' et 'trans' des systèmes monoanionique et dianionique optimisées au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d, p).

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

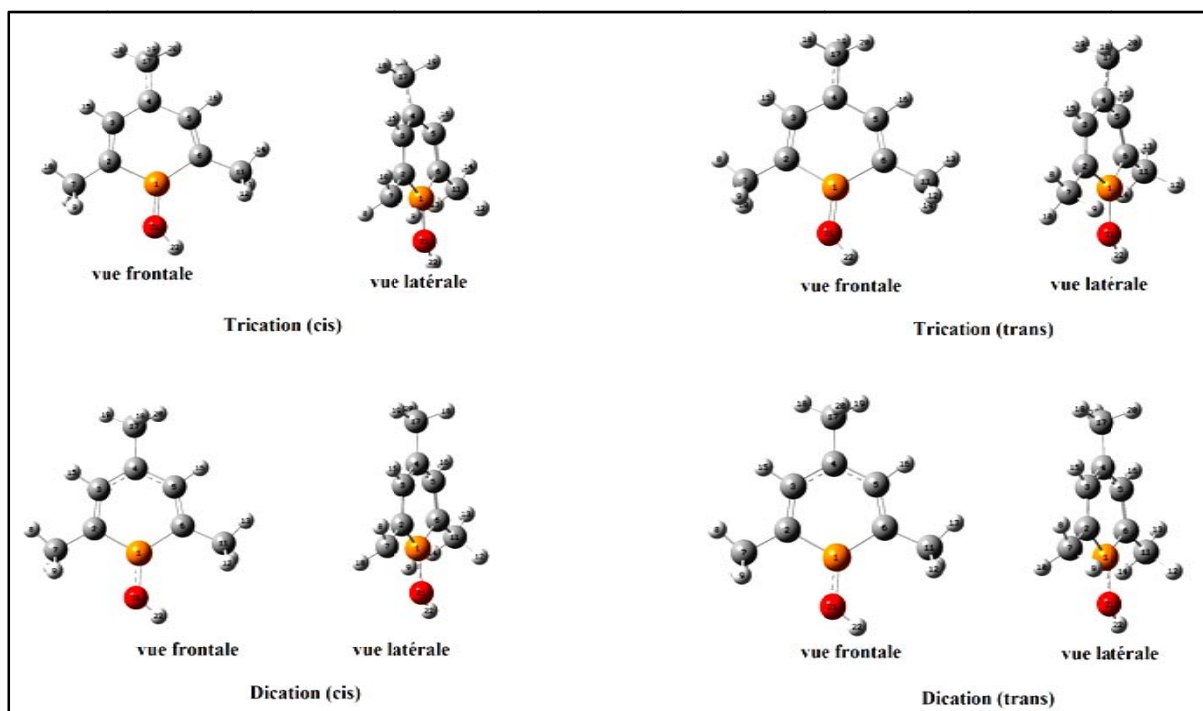


Figure IV-2 : vues frontales et latérales des formes 'cis' et 'trans' des systèmes dication et trication, optimisées au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d, p).

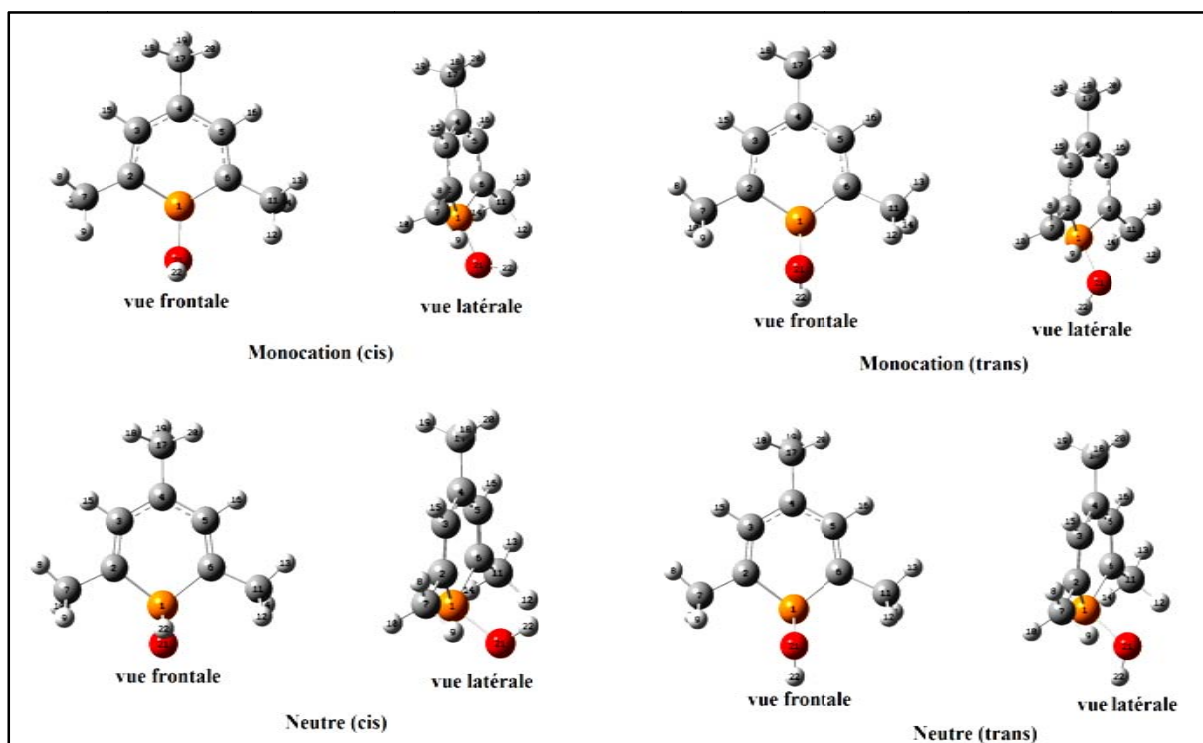


Figure IV-3 : vues frontales et latérales des formes 'cis' et 'trans' des systèmes monocation et neutre, optimisées au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d, p).

IV.2.1.5. Conclusion :

Les paramètres géométriques des systèmes multichargés, pour lesquels aucune donnée expérimentale n'est disponible, s'écartent de ceux du monoanion avec une certaine similitude pour les systèmes chargés positivement d'un côté et les systèmes chargés négativement, de l'autre.

La longueur de la liaison Phosphore-Oxygène, dans les deux formes isomères augmente avec l'augmentation du nombre d'électrons dans le système en partant du trication vers le dianion et en passant par le système neutre (*la liaison P-O évolue dans le sens de l'oxydation vers la réduction du système*). Par conséquent, les (tri et di)-cations (*formes 'cis' et 'trans' confondues*), ont les plus petites longueurs de liaison P-O au point que le logiciel graphique **Gauss View [6]** les classe comme des doubles liaisons P=O (*voir figure IV-2*).

La DFT est connue pour donner de très bons résultats dans le traitement géométrique des systèmes chimiques ; cependant, elle ne rend pas compte du type des liaisons, c'est pourquoi l'analyse des populations NBO doit pouvoir compléter cette lacune.

IV.2.2. ANALYSE DES POPULATIONS PAR LA MÉTHODE NBO :

IV.2.2.1. Introduction :

Dans cette section, sont donnés les résultats de l'analyse des populations électroniques, réalisée au moyen de la méthode NBO [2]. Ainsi, les types de liaisons (NBOs), leurs occupations en électron et leurs hybridations respectives sont présentés et discutés. Les valeurs des énergies supérieures à 13 Kcal/mol, correspondant aux différents transferts de charge, sont sélectionnées. En outre un schéma de reconstitution qualitative des NBOs occupées est donné pour chaque structure (*afin de rendre compte de la nature des liaisons formant ces structures, entre autres, la P-O*).

Les résultats, présentés ici, sont disposés selon la nature des calculs appliqués à ces systèmes multichargés, à savoir : en premier, sont donnés les résultats issus des calculs, basés sur le formalisme UB3LYP (*dit non restreint ou à couche ouverte*) relatifs aux systèmes ayant un nombre impair d'électrons (*neutre, dication et dianion*), suivis des résultats issus des calculs, basés sur le formalisme RB3LYP (*dit à couche fermée*), c'est-à-dire, les systèmes ayant un nombre pair d'électrons (*trication, monocation et monoanion*).

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Les résultats obtenus, à l'aide des calculs basés sur le formalisme non restreint sont séparés en spin-orbitale alpha et spin-orbitale bêta ; c'est à dire, les hybridations de ces NBOs sont, elles aussi, séparées en NBOs alpha et NBOs bêta. Il en est de même pour les populations électroniques occupant ces dernières, occupations lesquelles, se situeraient entre 0 et 1 électron au lieu de 0 et 2 électrons dans le formalisme restreint.

Nous allons donner et interpréter les résultats issus des deux types de spin-orbitales.

IV.2. 2.2. Systèmes neutres A1 & A2 :

IV.2.2.2.1. Population et hybridation des NBOs dans les systèmes neutres :

Les populations électroniques des systèmes à nombre impair d'électrons, occupant les différents types de liaisons (NBOs de type σ , π et LP) sont comprises entre 1 et 0 électrons en raison de la séparation des spin-orbitales α et β .

Tableau IV-5 : hybridation des systèmes neutres **A1** et **A2** calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

NBOs	Spin alpha				Spin beta			
	Population électronique		hybridation		Pop. électronique		hybridation	
	A1(0)	A2(0)	A1(0)	A2(0)	A1(0)	A2(0)	A1(0)	A2(0)
σ (P1-C2)	0.97	0.98	Sp ^{2.49}	Sp ^{2.49}	0.97	0.97	Sp ^{2.50}	Sp ^{2.50}
σ (P1-C6)	0.97	0.98	Sp ^{2.49}	Sp ^{2.48}	0.97	0.97	Sp ^{2.50}	Sp ^{2.50}
σ (P1-O21)	0.99	0.99	Sp ^{2.34}	Sp ^{2.50}	0.98	0.98	Sp ^{2.85}	Sp ^{3.45}
σ (C2-C3)	0.99	0.99	Sp ^{1.63}	Sp ^{1.63}	0.99	0.99	Sp ^{1.72}	Sp ^{1.73}
π (C2-C3)	0.94	0.94	Sp ^{99.9} d ^{1.24}	Sp ^{99.9} d ^{1.08}	0.86	0.86	Sp ^{99.9} d ^{0.29}	P ^{1.00}
σ (C2-C7)	0.98	0.99	Sp ^{2.01}	Sp ^{2.00}	0.99	0.99	Sp ^{2.01}	Sp ^{2.01}
σ (C3-C4)	0.98	0.98	Sp ^{1.93}	Sp ^{1.94}	0.98	0.98	Sp ^{1.86}	Sp ^{1.86}
σ (C4-C5)	0.98	0.98	Sp ^{1.93}	Sp ^{1.94}	0.98	0.98	Sp ^{1.86}	Sp ^{1.86}
σ (C4-C17)	0.99	0.99	Sp ^{2.15}	Sp ^{2.15}	0.99	0.99	Sp ^{2.14}	Sp ^{2.14}
σ (C5-C6)	0.99	0.99	Sp ^{1.63}	Sp ^{1.63}	0.99	0.99	Sp ^{1.72}	Sp ^{1.73}
π (C5-C6)	0.94	0.94	Sp ^{99.9} d ^{1.24}	Sp ^{99.9} d ^{1.07}	0.86	0.86	P ^{1.00}	P ^{1.00}
σ (C6-C11)	0.99	0.99	Sp ^{2.01}	Sp ^{2.00}	0.99	0.99	Sp ^{2.01}	Sp ^{2.01}
π (O21-H22)	0.99	0.99	Sp ^{3.35}	Sp ^{3.18}	0.99	0.99	Sp ^{3.17}	Sp ^{3.30}
LP (1) P1	0.97	0.98	Sp ^{0.83}	Sp ^{0.84}	0.89	0.88	Sp ^{0.72}	Sp ^{0.95}
LP (1) C4	0.67	0.67	Sp ^{99.9} d ^{0.11}	Sp ^{99.9} d ^{0.07}	0.30	0.30	P ^{1.00}	P ^{1.00}
LP (1) O21	0.99	0.99	Sp ^{1.12}	Sp ^{1.10}	0.99	0.99	Sp ^{0.99}	Sp ^{0.84}
LP (2) O21	0.96	0.96	P ^{1.00}	P ^{1.00}	0.96	0.96	P ^{1.00}	P ^{1.00}

Des similitudes sont observées entre les résultats relatifs aux hybridations des NBOs alpha et leurs populations électroniques, d'une part et ceux issus des spin-orbitales bêta, d'autre part. D'après le manuel du programme NBO d'analyse des orbitales naturelles de liaison (<http://nbo7.chem.wisc.edu/>) de Frank Weinhold et Eric D. Glendening, (le traitement des hybridations par le formalisme non restreint peut être acceptable en interprétant, uniquement et de façon ordinaire, les résultats des spin-orbitales de type alpha car ces derniers sont, souvent, très proche de ceux donnés par le formalisme restreint).

IV.2.2.2.1.a. Résultats obtenus pour les spin-orbitales alpha :

Dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’ du système neutre, les NBOs de type σ sont occupées par un nombre fractionnaire d’électrons \geq à 0.97, alors que, les NBOs de type π sont occupées, seulement, par 0.94 électrons. La paire libre du phosphore LP(1)P (qui est une NBO non liante) est occupée par 0.97 électrons dans la forme ‘cis’ et 0.98 électrons dans la ‘trans’.

Les deux paires libres de l’oxygène LP(1)O et LP(2)O sont occupées, respectivement, par 0.99 électrons et 0.96 électrons dans les deux isomères **A1** et **A2**. La LP(1)C4 dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’, quant à elle, est occupée par 0.67 électron.

Les NBOs σ (P1-C2) et σ (P1-C6) sont hybridées $sp^{2.49}$ (*hybride en carbone*) dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’. Les NBOs σ (C2-C3) et σ (C5-C6) sont formées de $sp^{1.63}$ dans **A1** et **A2**, alors que, les NBOs π (C2-C3) et π (C5-C6), quant à elles, sont formées de $sp^{99.99}d^{0.1.24}$ dans l’isomère cis et de $sp^{99.99}d^{0.1.08}$ dans l’isomère trans. Dans l’application 1, nous avons donné une explication concernant l’évolution du paramètre d’hybridation λ . Nous rappelons que lorsque λ se rapproche de zéro, le caractère **s** est dominant jusqu’à devenir une orbitale pure **s** et inversement lorsque λ tend vers l’infini, le caractère **p** est dominant jusqu’à devenir une orbitale pure **p**. (*Ici, la sous-couche d entre en jeu avec une très faible contribution à l’orbitale NBO. $\lambda=99.99$ signifie que le caractère **p** tend vers l’infini et, inversement, le caractère **s** tend vers 0 et donc, une orbitale presque **p** pure, puisque les contributions à l’hybridation de l’orbitale NBO sont, respectivement, négligeable et très faible pour les sous-couches **s** et **d** devant la contribution de la sous-couche **p***).

Les NBOs σ (C3-C4) et σ (C4-C5) sont hybridées $sp^{1.93}$ dans **A1** et $sp^{1.94}$ dans **A2**. La liaison σ (P-O) est formée de $sp^{2.34}$ (*hybride en oxygène*) dans la forme ‘cis’ et de $sp^{2.50}$ dans la ‘trans’. Les liaisons méthyle-hétérocycle, en position méta sont hybridées, environ, $sp^{2.00}$ dans **A1** et **A2**. La liaison méthyle-hétérocycle, en position para, est formée de $sp^{2.15}$ dans les deux isomères ‘cis’ et ‘trans’.

Les paires libres LP(1)P sont formées de $sp^{0.83}$ dans **A1** et de $sp^{0.84}$ dans **A2**. Les LP(1)O et LP(2)O sont formées, respectivement, de $sp^{1.12}/sp^{1.11}$ dans **A1/A2** et de $P^{1.00}$ une pure **P** dans les deux formes. La LP(1)C4 est formée de $sp^{99.99}d^{0.1.11}$ dans **A1** et de $sp^{99.99}d^{0.1.07}$ dans **A2**.

IV.2.2.2.1.b. Résultats obtenus pour les spin-orbitales béta :

Les NBOs de type σ , dans **A1** et **A2** sont occupées par une quantité d'électrons \geq à 0.97, alors que celles de type π sont occupées, seulement, par 0.86 électrons. La LP(1)P est occupée par 0.89 électrons pour la structure **A1** et par 0.88 électrons pour **A2**. Les deux paires libres de l'oxygène LP(1)O et LP(2)O sont occupées, respectivement, par 0.99 électrons et 0.96 électrons dans les deux isomères **A1** et **A2**. La LP(1)C4 dans les deux formes 'cis' et 'trans', quant à elle, est occupée par 0.30 électrons.

La perte considérable de la densité électronique par rapport à l'occupation idéale (*qui est de 1 dans notre cas*), observée sur les paires libres du carbone, montre à quel point le transfert est important. La quantité électronique manquante traduit la migration de la densité vers les NBOs vacantes.

Les NBOs σ (P1-C2) et σ (P1-C6) sont formées de $sp^{2.50}$ (*hybride en carbone*) dans les deux formes cis et trans. Les NBOs σ (C2-C3) et σ (C5-C6) sont formées de $sp^{1.72}$ dans **A1** et **A2**, alors que, les NBOs π (C2-C3)/ π (C5-C6), quant à elles, sont formées de $sp^{0.99}d^{0.29}/p^{1.00}$ dans **A1** et de $p^{1.00}/p^{1.00}$ dans l'isomère **A2**. Les NBOs σ (C3-C4) et σ (C4-C5) dans **A1** et **A2** sont hybridées $sp^{1.86}$.

La liaison σ (P-O) est formée de $sp^{2.85}$ (*hybride en oxygène*) dans la forme cis et de $sp^{3.45}$ dans la trans. Les liaisons méthyle-hétérocycle, en position méta, sont hybridées, environ, $sp^{2.01}$ dans **A1** et **A2**. La liaison méthyle-hétérocycle, en position para, est formée de $sp^{2.14}$ dans les deux formes cis et trans.

Les paires libres LP(1)P sont formées de $sp^{0.72}$ dans **A1** et de $sp^{0.95}$ dans **A2**. La paire libre de l'atome de l'oxygène LP(1)O est formée de $sp^{0.99}$ et $sp^{0.84}$ dans **A1** et **A2**, respectivement, et la deuxième paire LP(2)O est formée de $P^{1.00}$ (*une pure P*) dans les deux formes. La NBO non liante LP(1) C4 est formée de $P^{1.00}$ (*une pure P*) dans **A1** et **A2**.

IV.2.2.2.2. Énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes neutres:

Dans le tableau IV-6, sont donnés les principaux types de transferts de charge entre donneur et accepteur et leur importance estimée en énergie $E^{(2)}$ du système neutre dans ces deux formes.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Tableau IV-6 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes neutres **A1** et **A2** calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

Donneur NBO(i)	Accepteur NBO(j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ (a.u)		$F(i,j)$ (a.u)	
		A1(0)	A2(0)	A1(0)	A2(0)	A1(0)	A2(0)
π (C2-C3)	LP* (1) C4	27.52	27.62	0.19	0.19	0.101	0.101
π (C5-C6)	LP* (1) C4	27.53	27.63	0.19	0.19	0.101	0.101
LP* (1) C4	π^* (C2-C3)	18.35	18.47	0.10	0.10	0.113	0.087
LP* (1) C4	π^* (C5-C6)	18.35	18.48	0.10	0.10	0.113	0.087

Rappel : Selon la théorie NBO, un transfert intramoléculaire de charge, ayant lieu dans un système chimique, entre une NBO de type Lewis occupée et une NBO de type non Lewis vacante, correspond à la stabilisation par recouvrement entre donneur et accepteur. En d'autres termes, cela traduit l'interaction par effet d'hyperconjugaison négative décrivant la délocalisation électronique entre donneur et accepteur [5]. L'importance de ces interactions est quantifiée en énergie $E^{(2)}$ et définie comme une énergie de délocalisation ou de stabilisation.

Deux types de transferts intramoléculaires de charge sont donnés dans le tableau IV.6 : des interactions entre NBOs liantes (donneurs) et NBOs virtuelles non liantes (accepteurs) de type $\pi \rightarrow LP^*$ et des interactions entre NBOs virtuelles non liantes (donneurs) et NBO anti-liante (accepteurs) de type $LP^* \rightarrow \pi^*$ (*rétro-donation*).

Les NBOs liantes $\pi(C2-C3) / \pi(C5-C6)$ cèdent une quantité d'électrons vers la paire libre virtuelle $LP^*(1)C4$, ce qui correspond à des énergies $E^{(2)}$ moyennes estimées, respectivement, à 27.52 / 27.53 kcal/mol dans la forme cis, et à 27.62 / 27.63 kcal/mol dans la forme trans.

Le deuxième type d'interaction est une rétro-donation de densité électronique de la $LP^*(1)C4$ (laquelle, à l'origine, était vacante, reçoit d'abord une quantité d'électrons puis cède, à son tour, une partie de celle-ci) vers les NBOs anti liantes $\pi^*(C2-C3) / \pi^*(C5-C6)$. L'importance de ces transferts de charge correspond à des valeurs de $E^{(2)}$, relativement faibles, estimées à 18.35 / 18.35 kcal/mol dans **A1** et à 18.47 / 18.48 kcal/mol dans **A2**.

IV.2.2.3. Systèmes dicationiques **A1** & **A2** :

Les résultats de l'analyse NBO relatifs à l'occupation en électron, à l'hybridation de chaque NBO sont résumés dans le tableau IV-7.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Tableau IV-7 : hybridation des systèmes dicationiques **A1** et **A2** calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

NBOs	Spin alpha				Spin beta			
	Pop élect		hybridation		Pop. élect		hybridation	
	A1(2)	A2(2)	A1(2)	A2(2)	A1(2)	A2(2)	A1(2)	A2(2)
σ (P1-C2)	0.97	0.97	Sp ^{3.33}	Sp ^{3.32}	0.97	0.97	Sp ^{3.21}	Sp ^{3.21}
π (P1-C2)	0.87	0.86	Sp ^{99.99} d ^{0.80}	Sp ^{99.99} d ^{1.24}	/	/	/	/
σ (P1-C6)	0.97	0.97	Sp ^{3.30}	Sp ^{3.30}	0.97	0.97	Sp ^{3.23}	Sp ^{3.22}
σ (P1-O21)	0.99	0.99	Sp ^{2.52}	Sp ^{2.53}	0.99	0.99	Sp ^{2.40}	Sp ^{2.40}
σ (C2-C3)	0.98	0.98	Sp ^{1.66}	Sp ^{1.66}	0.98	0.98	Sp ^{1.67}	Sp ^{1.67}
π (C2-C3)	/	/	/	/	0.86	0.86	Sp ^{99.99} d ^{1.5}	P ^{1.00}
σ (C2-C7)	0.99	0.99	Sp ^{1.57}	Sp ^{1.57}	0.99	0.99	Sp ^{1.59}	Sp ^{1.59}
σ (C3-C4)	0.99	0.99	Sp ^{2.01}	Sp ^{2.01}	0.99	0.99	Sp ^{1.94}	Sp ^{1.94}
σ (C4-C5)	0.99	0.99	Sp ^{2.08}	Sp ^{2.08}	0.98	0.98	Sp ^{1.94}	Sp ^{1.94}
π (C4-C5)	0.80	0.80	P ^{1.00}	P ^{1.00}	/	/	/	/
σ (C4-C17)	0.99	0.99	Sp ^{1.91}	Sp ^{1.91}	0.99	0.99	Sp ^{1.91}	Sp ^{1.91}
σ (C5-C6)	0.98	0.98	Sp ^{1.65}	Sp ^{1.65}	0.98	0.98	Sp ^{1.66}	Sp ^{1.66}
π (C5-C6)	/	/	/	/	0.87	0.87	Sp ^{99.99} d ^{0.8}	Sp ^{99.99} d ^{1.2}
σ (C6-C11)	0.99	0.99	Sp ^{1.58}	Sp ^{1.58}	0.99	0.99	Sp ^{1.60}	Sp ^{1.60}
LP* (1) P1	/	/	/	/	0.25	0.25	Sp ^{99.99} d ^{19.5}	P ^{1.00}
LP* (1) C3	0.47	0.47	P ^{1.00}	P ^{1.00}	/	/	/	/
LP* (1) C4	/	/	/	/	0.23	0.23	P ^{1.00}	P ^{1.00}
LP (1) C6	0.50	0.50	Sp ^{99.99} d ^{0.91}	Sp ^{99.99} d ^{1.43}	/	/	/	/
LP (1) O21	0.97	0.97	Sp ^{1.51}	Sp ^{1.49}	0.97	0.97	Sp ^{1.58}	Sp ^{1.55}
LP (2) O21	0.95	0.95	Sp ^{99.99} d ^{11.4}	P ^{1.00}	0.86	0.86	Sp ^{43.73} d ^{0.9}	Sp ^{76.79} d ^{0.1}
LP (3) O21	0.80	0.80	Sp ^{2.15}	Sp ^{2.17}	0.80	0.80	Sp ^{2.38}	Sp ^{2.32}
LP* (1) H22	0.18	0.18	S ^{1.00}	S ^{1.00}	0.19	0.19	S ^{1.00}	S ^{1.00}

IV.2.2.3.1. Population électronique et hybridation des NBOs dans les dications :

IV.2.2.3.1.a. Résultats obtenus pour les spin-orbitales alpha :

Dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’ du dication, les NBOs de type σ sont occupées par une quantité d’électrons \geq à 0.97, alors que les liaisons de type π sont occupées, seulement, par 0.87 électrons dans **A1** et 0.86 électrons dans **A2**.

L’atome d’oxygène, dans ce système, possède trois paires libres, LP(1)O, LP(2)O et LP(3)O, lesquelles sont occupées par (0.97, 0.95 et 0.80)-électrons, respectivement (formes *cis et trans confondues*). Une paire libre s’est formée sur le carbone C6 et occupée par 0.5 électrons dans les deux formes.

Une paire libre (*de type virtuelle*) s’est formée sur le carbone C3 et elle est occupée par 0.47 électrons dans **A1** et **A2**. Une autre paire libre (*également de type virtuelle*) s’est formée sur l’hydrogène H22 et elle est occupée par 0.18 électrons dans **A1** et **A2**.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Dans ce système dianionique, la partie C-P-C montre trois NBOs correspondant à deux liaisons (*une simple et une double* $\sigma(P-C2) / \sigma(P-C6)$ et *une liaison* $\pi(P-C2)$). Les NBOs $\sigma(P-C2) / \sigma(P-C6)$ sont hybridées, respectivement, $sp^{3.33} / sp^{3.30}$ (*hybride en carbone*) dans **A1** et **A2**. La NBO $\pi(P-C2)$ est hybridée $sp^{99.99}d^{0.08}$ dans la forme ‘cis’ et $sp^{99.99}d^{1.24}$ dans la ‘trans’.

Les NBOs $\sigma(C2-C3) / \sigma(C5-C6)$ sont formées environ de $sp^{1.66} / sp^{1.65}$ dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’. Les NBOs $\sigma(C3-C4)/\sigma(C4-C5)$, quant à elles, sont formées, respectivement, de $sp^{2.01} / p^{2.01}$ dans **A1** et **A2**. La NBO $\pi(C4-C5)$ est formée de $p^{1.00}$ (*pure p*).

La NBO $\sigma(P-O)$ est formée de $sp^{2.52}$ dans **A1** et de $sp^{2.53}$ dans **A2** (*hybride en oxygène*). Les liaisons méthyle-hétérocycle, en position méta, correspondant aux NBOs $\sigma(C2-C7) / \sigma(C6-C11)$ sont hybridées, respectivement $sp^{1.57} / sp^{1.68}$ dans **A1** et **A2**. La liaison méthyle-hétérocycle, en position para, $\sigma(C4-C17)$ est formée de $sp^{1.91}$ (*systèmes cis et trans confondus*).

Les trois NBOs non liantes de l’oxygène ($LP(1)O$, $LP(2)O$ et $LP(3)O$) sont hybridées, respectivement, $sp^{1.51}$, $sp^{99.99}d^{11.4}$ et $sp^{2.15}$ dans la forme ‘cis’ et $sp^{1.49}$, $p^{1.00}$ et $sp^{2.17}$ dans la forme ‘trans’. La paire libre $LP(1)C6$ est formée, respectivement de $sp^{99.99}d^{0.91}$ et $sp^{99.99}d^{1.43}$ dans **A1** et **A2**. En dernier, les paires libres (*NBOs non liantes virtuelles*) $LP^*(1)C3$ et $LP^*(1)H22$ sont, respectivement, une pure p , et une pure s dans **A1** et **A2** (*voir le tableau IV-7*).

IV.2.2.3.1.b. Résultats obtenus pour les spin-orbitales bêta :

Les NBOs de type σ , dans **A1** et **A2** sont occupées par une quantité d’électrons \geq à 0.97, alors que les NBOs de type π sont occupées par une quantité d’électrons \geq à 0.86 électrons.

Dans les deux isomères dicationiques, les trois paires libres de l’oxygène $LP(1)O$, $LP(2)O$ et $LP(3)O$, sont occupées, respectivement, par (0.97, 0.86 et 0.80)-électrons.

Trois paires libres virtuelles se sont formées sur les atomes de phosphore, de carbone et d’hydrogène ($LP^*(1)P$, $LP^*(1)C4$ et $LP^*(1)H22$), dans **A1** et **A2**. Ces dernières, sont occupées, respectivement, par (0.25, 0.23 et 0.19)-électrons.

Les NBOs $\sigma(P-C2) / \sigma(P-C6)$ sont hybridées (*hybride en carbone*) $sp^{3.21} / sp^{3.23}$ dans **A1** et $sp^{3.21} / sp^{3.22}$ dans **A2**. Les NBOs $\sigma(C2-C3) / \sigma(C5-C6)$ sont hybridées $sp^{1.67} / sp^{1.66}$

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

(formes 'cis' et 'trans' confondues). Les liaisons $\sigma(\text{C3-C4}) / \sigma(\text{C4-C5})$, quant à elles, sont formées de $\text{sp}^{1.94} / \text{P}^{1.94}$ (isomères cis et trans confondus). Les NBOs $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{1.5} / \text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.8}$ dans la forme cis et $\text{P}^{1.00} / \text{sp}^{99.99}\text{d}^{1.2}$ dans la forme trans. La liaison $\sigma(\text{P-O})$ est hybridée $\text{sp}^{2.40}$ (hybride en oxygène) dans les deux isomères. Les liaisons extracycliques, en position méta $\sigma(\text{C2-C7}) / \sigma(\text{C6-C11})$, sont formées de $\text{sp}^{1.59} / \text{sp}^{1.60}$ dans **A1** et **A2**. La liaison $\sigma(\text{C4-C17})$, en position para de l'hétérocycle, est hybridée $\text{sp}^{1.91}$ dans les deux formes 'cis' et 'trans'.

Les trois paires libres de l'oxygène LP(1)O / LP(2)O / LP(3)O sont hybridées, respectivement, $\text{sp}^{1.58} / \text{sp}^{43.73}\text{d}^{0.9} / \text{sp}^{2.38}$ dans la forme 'cis' et $\text{sp}^{1.55} / \text{sp}^{76.79}\text{d}^{0.1} / \text{sp}^{2.32}$ dans la forme 'trans'. La paire libre virtuelle sur le phosphore est formée de $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{19.5}$ dans la forme 'cis' et de $\text{P}^{1.00}$ dans la forme 'trans'. La LP*(1)C4 est une pure p dans **A1** et **A2** et la LP*(1)H22 est une pure s dans les deux formes isomères.

IV.2.2.3.2 Énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes dicationiques:

Nous remarquons que le dication, dans ses deux formes 'cis' et 'trans', montre plusieurs types d'interaction : $\pi \rightarrow \text{LP}^*$, $\text{LP} \rightarrow \text{LP}^*$, $\text{LP}^* \rightarrow \pi^*$, $\text{LP}^* \rightarrow \sigma^*$ et $\text{LP}^* \rightarrow \text{RY}^*$.

Tableau IV-8 : énergie de perturbation, au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes dicationiques **A1** et **A2**, calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ (a.u)		$F(i,j)$ (a.u)	
		A1(2)	A2(2)	A1(2)	A2(2)	A1(2)	A2(2)
π (C2-C3)	LP* (1) P1	19.28	19.53	0.12	0.12	0.065	0.065
π (C2-C3)	LP* (1) C4	19.74	19.75	0.19	0.79	0.082	0.083
π (C5-C6)	LP* (1) P1	21.47	21.85	0.13	0.12	0.070	0.070
π (C5-C6)	LP* (1) C4	16.10	16.02	0.20	0.20	0.076	0.075
LP* (1) C4	π^* (C2-C3)	15.02	15.06	0.11	0.10	0.94	0.094
LP* (1) C4	π^* (C5-C6)	15.64	15.73	0.10	0.10	0.96	0.096
LP (2) O21	LP* (1) P1	34.17	34.34	0.22	0.21	0.117	0.115
LP (3) O21	LP* (1) H22	195.30	194.98	0.77	0.77	0.49	0.49
LP* (1) H22	σ^* (P1-O21)	/	92.06	/	0.01	/	0.087
LP* (1) H22	RY* (1) H22	19.53	22.19	0.75	0.71	0.349	0.360

La NBO liante $\pi(\text{C2-C3})$ cède une quantité d'électrons vers les paires libres virtuelles LP*(1)P / LP*(1)C4, avec une énergie de stabilisation $E^{(2)}$ estimée, respectivement, à 19.28 / 19.74 kcal/mol pour la forme 'cis' et à 19.63 / 19.75 kcal/mol pour la forme 'trans'. La NBO liante $\pi(\text{C5-C6})$ cède, également, une quantité d'électrons vers les mêmes paires

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

libres virtuelles avec une énergie $E^{(2)}$ estimée, respectivement, à 21.47 / 16.10 kcal/mol pour **A1** et à 21.85 / 16.02 kcal/mol pour **A2**.

Des transferts de charge, correspondant à une rétro-donation électronique, entre la paire libre virtuelle $LP^*(1)C4$ et les NBOs anti-liantes $\pi^*(C2-C3)$ / $\pi^*(C5-C6)$, pour lesquels, est associée une faible énergie $E^{(2)}$ estimée à 15.02 / 15.64 kcal/mol pour le dication 'cis' et à 15.06 / 15.73 kcal/mol pour le dication 'trans'.

Un transfert de charge a lieu entre $LP(2)O$ (*la deuxième paire libre de l'oxygène*) et la $LP^*(1)P$ correspondant à une énergie $E^{(2)}$ moyenne estimée à 34.17 kcal/mol pour **A1** et à 34,34 kcal/mol pour **A2**. La troisième paire libre de l'oxygène cède, à son tour, de la densité électronique pour la paire libre virtuelle LP^*H22 avec une très forte énergie $E^{(2)}$ estimée à 195.30 kcal/mol pour **A1** et à 194.98 kcal/mol pour **A2**.

Le dernier type de transfert est, également, une rétro-donation électronique entre d'une part, la LP^*H22 et la NBO anti liante $\sigma^*(P-O)$ avec une énergie $E^{(2)}$ estimée à 92.06 kcal/mol pour **A1**, et d'autre part entre LP^*H22 et $\sigma^*(P-O)/RY^*$. Les $E^{(2)}$ correspondantes sont estimée à 19.53 / 22.19 kcal/mol, respectivement, pour **A2**. (*L'isomère 'cis' n'est pas concerné par la deuxième interaction*).

IV.2.2.4. Systèmes dianioniques A1 & A2 :

IV.2.2.4.1. Population électronique et hybridation des NBOs dans les dianions :

Dans le tableau IV-9, sont donnés les résultats de l'analyse NBO, relatifs à l'occupation en électrons et aux types de liaison pour chaque NBO, du système dianionique. Ces résultats sont séparés en deux parties (spin-orbitales alpha et spin-orbitales bêta).

IV.2.2.4.1.a Résultats obtenus pour les spin-orbitales alpha :

Les liaisons de type σ sont occupées par une quantité électronique \geq à 0.97 dans les deux formes 'cis' et 'trans', alors que les liaisons de type π sont occupées, quant à elles, par 0.91 électrons dans **A1** et **A2**.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Tableau IV-9 : hybridation des systèmes dianioniques **A1** et **A2** calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

NBOs	Spin alpha				Spin beta			
	Population électronique		hybridation		Pop. électronique		hybridation	
	A1 (-2)	A2 (-2)	A1 (-2)	A2 (-2)	A1 (-2)	A2 (-2)	A1 (-2)	A2 (-2)
σ (P1-C2)	0.97	0.97	Sp ^{2.21}	Sp ^{2.29}	0.97	0.97	Sp ^{2.21}	Sp ^{2.19}
σ (P1-C6)	0.97	0.97	Sp ^{2.21}	Sp ^{2.19}	0.97	0.97	Sp ^{2.21}	Sp ^{2.19}
σ (P1-O21)	0.99	0.99	Sp ^{2.87}	Sp ^{3.23}	0.99	0.99	Sp ^{2.87}	Sp ^{3.23}
σ (C2-C3)	0.98	0.98	Sp ^{1.69}	Sp ^{1.69}	0.98	0.98	Sp ^{1.69}	Sp ^{1.69}
π (C2-C3)	0.91	0.91	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	0.91	0.91	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	Sp ^{99.99} d ^{0.2}
σ (C2-C7)	0.99	0.99	Sp ^{2.36}	Sp ^{2.37}	0.99	0.99	Sp ^{2.37}	Sp ^{2.38}
σ (C3-C4)	0.98	0.98	Sp ^{1.92}	Sp ^{1.92}	0.98	0.98	Sp ^{1.92}	Sp ^{1.92}
σ (C4-C5)	0.98	0.98	Sp ^{1.92}	Sp ^{1.92}	0.98	0.98	Sp ^{1.92}	Sp ^{1.92}
σ (C4-C17)	0.99	0.99	Sp ^{2.18}	Sp ^{2.41}	0.99	0.99	Sp ^{2.18}	Sp ^{2.19}
σ (C5-C6)	0.98	0.98	Sp ^{1.69}	Sp ^{1.69}	0.98	0.98	Sp ^{1.69}	Sp ^{1.69}
π (C5-C6)	0.91	0.91	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	0.91	0.91	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	Sp ^{99.99} d ^{0.2}
σ (C6-C11)	0.99	0.99	Sp ^{2.36}	Sp ^{2.37}	0.99	0.99	Sp ^{2.37}	Sp ^{2.38}
σ (O21-H22)	0.99	0.99	Sp ^{3.36}	Sp ^{3.43}	0.99	0.99	Sp ^{3.35}	Sp ^{3.40}
LP (1) P1	0.97	0.97	Sp ^{0.85}	Sp ^{0.85}	0.97	0.97	Sp ^{0.85}	Sp ^{0.85}
LP (1) C4	0.57	0.57	Sp ^{99.99} d ^{0.1}	Sp ^{99.99} d ^{0.2}	0.57	0.57	Sp ^{99.99} d ^{0.1}	Sp ^{99.99} d ^{0.2}
LP (1) O21	0.99	0.99	Sp ^{0.95}	Sp ^{0.85}	0.99	0.99	Sp ^{0.95}	Sp ^{0.86}
LP (2) O21	0.97	0.97	p ^{1.00}	p ^{1.00}	0.97	0.97	p ^{1.00}	p ^{1.00}

IV.2.2.4.1.a Résultats obtenus pour les spin-orbitales alpha :

Les liaisons de type σ sont occupées par une quantité électronique \geq à 0.97 dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’, alors que les liaisons de type π sont occupées, quant à elles, par 0.91 électrons dans **A1** et **A2**.

La NBO LP(1)P est occupée par 0.97 électrons dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’. Les occupations en électron des deux paires libres de l’atome d’oxygène LP(1)O et LP(2)O sont de l’ordre de 0.99 et 0.97, respectivement, (**A1** et **A2** confondus). La paire libre LP(1)C4 est occupée par 0.57 électron dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’.

Les NBOs σ (P-C2) / σ (P-C6) sont hybridées (*hybride en carbone*) sp^{2.21} / sp^{2.21} dans la forme ‘cis’ et sp^{2.29} / sp^{2.19} dans l’isomère ‘trans’. Les NBOs σ (C2-C3) / σ (C5-C6) sont formées de sp^{1.69} / sp^{1.69} (**A1** et **A2** confondus). Les NBOs σ (C3-C4) / σ (C4-C5) sont hybridées sp^{1.92} / sp^{1.92} dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’. La NBO σ (P-O) est formée de sp^{2.87} (*hybride en oxygène*) dans le dianion de forme ‘cis’ et de sp^{3.23} dans la forme ‘trans’. La NBO σ (O-H22) est hybridée sp^{3.36} et sp^{3.43} (*hybride en oxygène*) respectivement, dans **A1** et **A2**.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Les liaisons extracycliques, en position méta $\sigma(\text{C2-C7}) / \sigma(\text{C6-C11})$, sont formées de $\text{sp}^{2.36} / \text{sp}^{2.36}$ dans **A1** et de $\text{sp}^{2.37} / \text{sp}^{2.37}$ dans **A2**. La liaison $\sigma(\text{C4-C17})$, en position para de l'hétérocycle, est hybridée $\text{sp}^{2.18}$ dans la forme 'cis' et de $\text{sp}^{2.41}$ dans l'isomère 'trans'.

Les NBOs $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.2} / \text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.2}$ dans les deux isomères.

La NBO non liante LP(1)P est formée de $\text{sp}^{0.85}$ dans **A1** et **A2**. Les deux paires libres (NBOs non liantes de l'oxygène LP(1)O / LP(2)O) sont formées, respectivement, de $\text{sp}^{0.95} / \text{P}^{1.00}$ dans la forme 'cis' et de $\text{sp}^{0.85} / \text{P}^{1.00}$ dans l'isomère 'trans'. La NBO non liante LP(1)C4 est hybridée $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.1}$ dans **A1** et $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.2}$ dans **A2**.

IV.2.2.4.1.b Résultats obtenus pour les spin-orbitales béta :

L'occupation en densité électronique des NBOs de type $\sigma \geq 0.97$ dans **A1** et **A2**, alors que, celles de type π montrent une occupation égale à 0.91 électrons pour les deux formes.

Les NBOs non liantes de la forme 'cis' portent les mêmes densités d'électrons que celles de la forme 'trans', estimées à 0.99 pour LP(1)O, à 0.97 pour les LP(1)P et LP(2)O et à 0.57 pour LP(1)C4.

Les NBOs $\sigma(\text{P-C2}) / \sigma(\text{P-C6})$ sont hybridées (*hybride en carbone*) $\text{sp}^{2.21} / \text{sp}^{2.21}$ dans **A1** et $\text{sp}^{2.19} / \text{sp}^{2.19}$ dans **A2**. Les NBOs $\sigma(\text{C2-C3}) / \sigma(\text{C5-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{1.69} / \text{sp}^{1.69}$ dans les deux formes **A1** et **A2**. Les NBOs $\sigma(\text{C3-C4}) / \sigma(\text{C4-C5})$ sont hybridées $\text{sp}^{1.92} / \text{sp}^{1.92}$ (*formes 'cis' et 'trans' confondues*). La NBO $\sigma(\text{P-O})$ est formée de $\text{sp}^{2.87}$ (*hybride en oxygène*) dans le dianion de forme 'cis' et de $\text{sp}^{3.23}$ dans la forme 'trans'. La NBO $\sigma(\text{O-H22})$ est hybridée $\text{sp}^{3.35}$ et $\text{sp}^{3.40}$ (*hybride en oxygène*), respectivement, dans **A1** et **A2**.

Les liaisons extracycliques, en position méta $\sigma(\text{C2-C7}) / \sigma(\text{C6-C11})$, sont formées de $\text{sp}^{2.37} / \text{sp}^{2.37}$ dans **A1** et de $\text{sp}^{2.38} / \text{sp}^{2.38}$ dans **A2**. La liaison $\sigma(\text{C4-C17})$, en position para de l'hétérocycle, est hybridée $\text{sp}^{2.18}$ dans la forme 'cis' et de $\text{sp}^{2.19}$ dans la 'trans'.

Les NBOs $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.2} / \text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.2}$ dans les deux isomères. La NBO non liante LP(1)P est formée de $\text{sp}^{0.85}$ dans **A1** et **A2**. Les deux paires libres de l'oxygène LP(1)O / LP(2)O sont formées, respectivement, de $\text{sp}^{0.95} / \text{P}^{1.00}$ dans la forme 'cis' et de $\text{sp}^{0.86} / \text{P}^{1.00}$ dans l'isomère 'trans'. La NBO non liante LP(1)C4 est hybridée $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.1}$ dans **A1** et $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.2}$ dans **A2**.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

IV.2.2.4.2 Énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes dianioniques:

Dans le tableau IV-10, sont donnés les principaux types de transferts de charge entre donneur et accepteur et leur importance estimée en énergie $E^{(2)}$ du système dianionique dans ces deux formes.

Tableau IV-10 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes dianioniques **A1** et **A2**, calculée au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ (a.u)		$F(i,j)$ (a.u)	
		A1	A2	A1	A2	A1	A2
		(-2)	(-2)	(-2)	(-2)	(-2)	(-2)
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	49.09	47.51	0.12	0.12	1.111	1.111
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	49.08	47.51	0.12	0.12	1.111	1.111
π^* (C2-C3)	σ^* (P1-O21)	9.19	10.24	0.08	0.07	0.058	0.058
π^* (C5-C6)	σ^* (P1-O21)	9.19	10.24	0.08	0.07	0.058	0.058

Le dianion dans ses deux formes ‘cis’ et ‘trans’, montre deux types d’interaction :

LP \rightarrow π^* et $\pi^* \rightarrow \sigma^*$.

Le premier type se manifeste par deux interactions entre la NBO non liante LP(1)C4 et les NBOs anti-liantes $\pi^*(C2-C3)$ / $\pi^*(C2-C3)$ correspondant à une importante énergie de stabilisation, estimée à 49.09 / 49.08 kcal/mol pour **A1** et à 47.51 / 47.51 kcal/mol pour **A2**.

Le deuxième type se manifeste, à son tour, par deux interactions (*représentant chacune une rétro-donation électronique*) entre les NBOs anti-liantes $\pi^*(C2-C3)$ / $\pi^*(C5-C6)$ et la NBO anti-liante $\sigma^*(P-O)$; cependant, leurs énergies $E^{(2)}$ respectives sont faibles et estimées à 9.19 / 9.19 kcal/mol pour la forme ‘cis’ et 10.24 / 10.24 kcal/mol pour la forme ‘trans’.

IV.2.2.5. Systèmes tricationiques A1 & A2 :

IV.2.2.5.1. Population électronique et hybridation des NBOs dans les trications :

Comme le montre le tableau VI-11, l’occupation en électron des NBOs de type σ est \geq à 1.94 dans les deux formes cis et trans, alors que, celle des NBOs de type π est estimé à 1.69 électrons dans **A1** et **A2**. Les trois NBOs non liantes de l’oxygène LP(1)O, LP(2)O et LP(3)O sont occupées, respectivement, par (1.93, 1.71 et 1.66)-électrons (*isomères cis et trans confondus*).

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Tableau IV-11 : hybridation des systèmes tricationiques **A1** et **A2** calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p)

NBOs	Population électronique		hybridation	
	A1 (3)	A2 (3)	A1 (3)	A2 (3)
σ (P1-C2)	1.94	1.94	Sp ^{4.05}	Sp ^{4.05}
σ (P1-C6)	1.94	1.94	Sp ^{3.83}	Sp ^{3.84}
σ (P1-O21)	1.98	1.98	Sp ^{1.97}	Sp ^{1.97}
σ (C2-C3)	1.97	1.97	Sp ^{1.51}	Sp ^{1.59}
π (C2-C3)	1.69	1.69	P ^{1.00}	Sp ^{99.99} d ^{2.67}
σ (C2-C7)	1.98	1.98	Sp ^{1.41}	Sp ^{1.41}
σ (C3-C4)	1.98	1.98	Sp ^{2.02}	Sp ^{2.02}
σ (C4-C5)	1.97	1.97	Sp ^{2.24}	Sp ^{2.24}
σ (C4-C17)	1.98	1.98	Sp ^{1.78}	Sp ^{1.78}
σ (C5-C6)	1.97	1.97	Sp ^{1.66}	Sp ^{1.66}
π (C5-C6)	1.69	1.69	P ^{1.00}	P ^{1.00}
σ (C6-C11)	1.97	1.97	Sp ^{1.40}	Sp ^{1.40}
LP* (1) P1	0.60	0.60	P ^{1.00}	P ^{1.00}
LP* (1) C4	0.60	0.60	P ^{1.00}	P ^{1.00}
LP (1) O21	1.93	1.93	Sp ^{2.11}	Sp ^{2.10}
LP (2) O21	1.71	1.71	Sp ^{99.99} d ^{1.11}	Sp ^{99.99} d ^{1.10}
LP (3) O21	1.66	1.66	Sp ^{1.94}	Sp ^{1.94}
LP* (1) H22	0.33	0.33	S ^{1.00}	S ^{1.00}

Les NBOs σ (P-C2) / σ (P-C6) sont hybridées (*hybride en carbone*) sp^{4.05} / sp^{3.83} dans **A1** et sp^{4.05} / sp^{3.84} dans **A2**. Les NBOs σ (C2-C3) / σ (C5-C6) sont hybridées sp^{1.51} / sp^{1.69} dans **A1** et sp^{1.59} / sp^{1.66} dans **A2**. Les NBOs σ (C3-C4) / σ (C4-C5) sont hybridées sp^{2.02} / sp^{2.24} (*isomères 'cis' et 'trans' confondus*). La NBO σ (P-O) est formée de sp^{1.97} dans les formes 'cis' et 'trans' du trication. Dans ce système multiplement chargé, apparait, une troisième paire libre sur l'atome d'oxygène et une paire libre virtuelle sur l'atome H22 ; cependant, la liaison O-H22 n'existe plus dans ce système (*formes 'cis' et 'trans' confondues*).

Les liaisons extracycliques, en position méta σ (C2-C7) / σ (C6-C11), sont formées de sp^{1.41} / sp^{1.40} dans **A1** et de sp^{1.41} / sp^{1.40} dans **A2**. La liaison σ (C4-C17), en position para de l'hétérocycle, est hybridée sp^{1.78} dans les deux formes isomères.

Les NBOs π (C2-C3) / π (C5-C6) sont hybridées P^{1.00} / P^{1.00} dans **A1** et sp^{99.99}d^{2.67} / P^{1.00} dans **A2**.

Les NBOs non liantes de l'atome d'oxygène LP(1)O, LP(2)O et LP(3)O sont, respectivement, formée de SP^{2.11}, de sp^{99.99}d^{1.11} et de sp^{1.94} dans **A1** et de sp^{2.10}, de sp^{99.99}d^{1.10}

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

et de $sp^{1.94}$ dans **A2**. Les NBOs virtuelles non liantes $LP^*(1)P$ et $LP^*(1)C4$ sont des pures p et la $LP^*(1)H22$ est une pure s.

2.2.5.2 Énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes tricationiques:

Dans le tableau IV-12, sont donnés les principaux types de transferts de charge entre donneur et accepteur et leur importance estimée en énergie $E^{(2)}$ du système tricationique dans ces deux formes.

Tableau IV-12 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes tricationiques **A1** et **A2**, calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ (a.u)		$F(i,j)$ (a.u)	
		A1 (3)	A2 (3)	A1 (3)	A2 (3)	A1 (3)	A2 (3)
π (C2-C3)	LP^* (1) P1	48.42	48.40	0.08	0.08	0.060	0.060
π (C2-C3)	LP^* (1) C4	46.79	46.81	0.15	0.15	0.081	0.081
π (C5-C6)	LP^* (1) P1	61.72	61.75	0.09	0.09	0.071	0.071
π (C5-C6)	LP^* (1) C4	30.95	30.95	0.16	0.16	0.067	0.067
σ (C17- H19)	LP^* (1) C4	28.25	28.25	0.30	0.30	0.090	0.090
LP^* (1) C4	π^* (C2-C3)	23.27	23.28	0.15	0.15	0.088	0.088
LP^* (1) C4	π^* (C5-C6)	22.15	22.16	0.14	0.14	0.084	0.084
LP (2) O21	LP^* (1) P1	73.04	73.04	0.19	0.19	0.114	0.114
σ^* (P1-C6)	σ^* (P1-O21)	48.51	48.53	0.02	0.02	0.096	0.096
LP (3) O21	LP^* (1) H22	321.93	321.93	0.84	0.84	0.466	0.466

Nous rappelons que, dans le cas du trication, la liaison O-H22 n'existe plus, selon l'analyse NBO, et une paire libre virtuelle LP^* (pure s) s'est formée sur le H22 et occupant 0.33 électrons. Ce système montre, également, plusieurs types d'interaction tels que, $\sigma \rightarrow LP^*$, $\pi \rightarrow LP^*$, $LP \rightarrow LP^*$, $LP^* \rightarrow \pi^*$, $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$.

La NBO liante $\sigma(C17-H19)$ cède une quantité d'électrons à la paire libre virtuelle $LP^*(1)C4$ avec une énergie de stabilisation, relativement moyenne, estimée à 28.25 kcal/mol pour **A1** et pour **A2**. Les NBOs liantes $\pi(C2-C3)$ / $\pi(C5-C6)$ cèdent une quantité d'électrons pour la paire libre virtuelle $LP^*(1)P$, ce qui correspond à des énergies $E^{(2)}$ relativement importantes et estimées, respectivement, à 48.42 / 61.72 kcal/mol dans la forme 'cis', et à 48.40 / 61.75 kcal/mol dans la forme 'trans'. De même, Les NBOs liantes $\pi(C2-C3)$ / $\pi(C5-C6)$ cèdent une quantité d'électrons pour la paire libre virtuelle $LP^*(1)C4$ avec des énergies $E^{(2)}$, relativement moyennes, estimées à 46.79 / 30.95 kcal/mol pour la forme 'cis' et à 46.81 / 30.95 kcal/mol pour la forme 'trans'. Des transferts de charge, de type rétro-donation, ont été observés entre la $LP^*(1)C4$ et $\pi(C2-C3)$ / $\pi(C5-C6)$ avec des énergies $E^{(2)}$, relativement

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

faibles, estimées à 23.27 / 22.15 kcal/mol pour la forme ‘cis’ et à 23.28 / 22.16 kcal/mol pour la forme ‘trans’.

La deuxième NBO non liante de l’atome d’oxygène interagit avec la paire virtuelle LP*(1) P avec une importante énergie $E^{(2)}$, estimée à 73.04 kcal/mol pour les deux formes tricationiques ‘cis’ et ‘trans’. De même, la troisième NBO non liante de l’oxygène interagit fortement avec la paire virtuelle LP*(1) H22 avec une impressionnante énergie de stabilisation estimée pour les deux formes tricationiques à 321.93 kcal/mol.

Le dernier type d’interaction, ayant lieu dans le trication, concerne le transfert de charge entre la NBO anti-liante $\sigma^*(P-C6)$ et la NBO $\sigma^*(P-O)$. L’énergie associée à ce dernier est estimée à 48.51 kcal/mol pour **A1** et à 48.53 kcal/mol pour **A2**.

IV.2.2.6. Systèmes monoanioniques A1 & A2 :

IV.2.2.6.1. Population électronique et hybridation des NBOs dans les monoanions :

Les types de liaison et les occupations en électron de chaque NBO du système monoanionique sont donnés dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13 : hybridation des systèmes monoanioniques **A1** et **A2** calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p)

NBOs	Population électronique		hybridation	
	A1 (-1)	A2 (-1)	A1 (-1)	A2 (-1)
σ (P1-C2)	1.95	1.95	Sp ^{2.82}	Sp ^{2.86}
σ (P1-C6)	1.95	1.95	Sp ^{2.82}	Sp ^{2.86}
σ (P1-O21)	1.98	1.98	Sp ^{2.34}	Sp ^{2.72}
σ (C2-C3)	1.97	1.97	SP ^{1.72}	SP ^{1.72}
π (C2-C3)	1.69	1.69	Sp ^{68.95}	P ^{1.00}
σ (C2-C7)	1.98	1.98	Sp ^{1.81}	Sp ^{1.82}
σ (C3-C4)	1.97	1.97	Sp ^{1.96}	Sp ^{1.96}
σ (C4-C5)	1.98	1.97	Sp ^{1.96}	Sp ^{1.96}
σ (C4-C17)	1.97	1.98	Sp ^{2.09}	Sp ^{2.09}
σ (C5-C6)	1.97	1.97	SP ^{1.72}	SP ^{1.71}
π (C5-C6)	1.69	1.69	Sp ^{68.95}	P ^{1.00}
σ (C6-C11)	1.98	1.98	Sp ^{1.81}	Sp ^{1.82}
σ (O21-H22)	1.98	1.98	Sp ^{2.84}	Sp ^{3.07}
LP (1) P1	1.22	1.20	Sp ^{99.99} d ^{0.09}	Sp ^{99.99} d ^{0.09}
LP (1) C4	0.84	0.82	Sp ^{99.99} d ^{1.72}	Sp ^{99.99} d ^{1.09}
LP (1) O21	1.96	1.96	Sp ^{1.27}	Sp ^{1.05}
LP (2) O21	1.96	1.92	P ^{1.00}	P ^{1.00}

Les densités électroniques occupant les NBOs de type σ sont \geq à 1.95, alors que celles occupant les types π sont estimées à 1.69 dans **A1** et **A2**.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

La LP(1)P est occupée par 1.22 électrons dans la forme ‘cis’ et par 1.20 électrons dans l’isomère ‘trans’. La LP(1)C4 est occupée par 0.84 dans **A1** et par 0.82 dans **A2**. Les NBOs non liantes de l’atome d’oxygène LP(1)O / LP(2)O sont occupées, respectivement, par 1.96 / 1.96 électrons dans **A1** et par 1.96 / 1.92 électrons dans **A2**.

Les NBOs $\sigma(\text{P-C2}) / \sigma(\text{P-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{2.82} / \text{sp}^{2.83}$ (*hybride en carbone*) dans **A1** et $\text{sp}^{2.86} / \text{sp}^{2.86}$ dans **A2**. Les NBOs $\sigma(\text{C2-C3}) / \sigma(\text{C5-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{1.72} / \text{sp}^{1.72}$ dans **A1** et $\text{sp}^{1.72} / \text{sp}^{1.71}$ dans **A2**. Les NBOs $\sigma(\text{C3-C4}) / \sigma(\text{C4-C5})$ sont hybridées $\text{sp}^{1.96} / \text{sp}^{1.96}$ (*formes ‘cis’ et ‘trans’ confondues*). La NBO $\sigma(\text{P-O})$ est formée de $\text{sp}^{2.34}$ (*hybride en oxygène*) dans la forme ‘cis’ et de $\text{sp}^{2.72}$ dans l’isomère ‘trans’. La NBO $\sigma(\text{O-H22})$ est formée de $\text{sp}^{2.84}$ (*hybride en oxygène*) dans **A1** et de $\text{sp}^{3.07}$ dans **A2**.

Les liaisons extracycliques, en position méta $\sigma(\text{C2-C7}) / \sigma(\text{C6-C11})$, sont formées de $\text{sp}^{1.81} / \text{sp}^{1.81}$ dans **A1** et de $\text{sp}^{1.82} / \text{sp}^{1.82}$ dans **A2**. La liaison $\sigma(\text{C4-C17})$, en position para de l’hétérocycle, est hybridée $\text{sp}^{2.09}$ (*formes cis et trans confondues*).

Les NBOs $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ sont hybridées $\text{sp}^{68.95} / \text{sp}^{68.95}$ dans **A1** et $\text{P}^{1.00} / \text{P}^{1.00}$ dans **A2**.

La NBO non liante LP(1)P est formée de $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{0.09}$ (*formes ‘cis’ et ‘trans’ confondues*). Les NBOs non liantes de l’atome d’oxygène LP(1)O et LP(2)O sont, respectivement, formées de $\text{sp}^{1.27}$ et de $\text{P}^{1.00}$ dans **A1** et de $\text{sp}^{1.05}$ et de $\text{P}^{1.00}$ dans **A2**. La NBO LP(1)C4 est formée de $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{1.72}$ et de $\text{sp}^{99.99}\text{d}^{1.09}$, respectivement dans **A1** et **A2**.

2.2.6.2. Énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes monoanioniques:

Plusieurs types d’interaction ont été relevés (*voir tableau IV-14*) sur le système monoanionique dans ses deux formes ‘cis’ et ‘trans’ tels que, $\pi \rightarrow \text{LP}$, $\pi \rightarrow \text{LP}^*$, $\text{LP} \rightarrow \sigma^*$, $\text{LP}^* \rightarrow \pi^*$, $\text{LP}^* \rightarrow \pi^*$. Ces derniers se présentent comme suit :

Les NBOs liantes $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ cèdent de la densité électronique pour la NBO non liante de l’atome de phosphore LP(1)P, ce qui correspond à des énergies $E^{(2)}$, relativement moyennes, estimées à 28.69 / 28.69 kcal/mol pour **A1** et à 25.14 / 25.14 kcal/mol pour **A2**. Les NBOs liantes $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ cèdent, également, de la densité électronique à la paire libre virtuelle de l’atome de carbone LP*(1)C4, ce qui correspond à des énergies $E^{(2)}$, moyennes, estimées à 45.03 / 45.03 kcal/mol pour **A1** et à 45.29 / 45.29 kcal/mol pour **A2**.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Tableau IV-14 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes monoanioniques **A1** et **A2**, calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ (a.u)		$F(i,j)$ (a.u)	
		A1	A2	A1	A2	A1	A2
		(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)
π (C2-C3)	LP (1) P1	28.69	25.14	0.10	0.12	0.065	0.065
π (C2-C3)	LP* (1) C4	45.03	47.29	0.17	0.16	0.090	0.091
π (C5-C6)	LP (1) P1	28.69	25.14	0.10	0.12	0.065	0.065
π (C5-C6)	LP* (1) C4	45.03	47.29	0.17	0.16	0.090	0.091
LP (1) P1	σ^* (P1-C2)	15.59	19.20	0.42	0.39	0.088	0.094
LP (1) P1	σ^* (P1-C6)	15.59	19.20	0.42	0.39	0.088	0.094
LP (1) P1	σ^* (P1-O21)	/	23.60	/	0.30	/	0.093
LP (1) P1	π^* (C2-C3)	30.30	32.44	0.18	0.17	0.076	0.077
LP (1) P1	π^* (C5-C6)	30.30	32.44	0.18	0.17	0.076	0.077
LP* (1) C4	π^* (C2-C3)	63.58	57.07	0.12	0.12	0.063	0.100
LP* (1) C4	π^* (C5-C6)	63.59	57.07	0.12	0.12	0.063	0.100

La NBO non liante LP(1)P interagit avec les NBOs anti-liantes $\sigma^*(P-C2)$ / $\sigma^*(P-C6)$ en transférant une quantité d'électrons. Cela correspond à de faibles énergies $E^{(2)}$, lesquelles sont estimée à 15.59 / 15.59 kcal/mol pour la forme 'cis' et à 19.20 / 19.20 kcal/mol pour la 'trans'.

La LP(1)P interagit avec la NBO anti-liante $\sigma^*(P-O)$ uniquement dans la forme 'trans'. L'énergie $E^{(2)}$ associée à cette interaction est estimée à 23.60 kcal/mol.

La NBO non liante LP(1)P interagit également avec les NBOs anti-liantes $\pi^*(P-C2)$ / $\sigma^*(P-C6)$ ce qui correspond à des énergies de stabilisation, relativement moyennes, estimées à 30.30 / 30.30 kcal/mol pour le monoanion 'cis' et à 32.44 / 32.44 kcal/mol pour l'isomère 'trans'.

Le dernier type de transfert concerne l'interaction entre la paire libre virtuelle LP*(1)C4, laquelle cède de la densité électronique aux NBOs anti-liantes $\pi^*(C2-C3)$ / $\pi^*(C5-C6)$ avec une importante énergie $E^{(2)}$ associée, estimée à 63.58 / 63.59 kcal/mol pour **A1** et à 57.07 / 57.07 kcal/mol pour **A2**.

IV.2.2.7. Systèmes monocationiques A1 & A2 :

IV.2.2.7.1. Population électronique et hybridation des NBOs dans les monocations :

Les types de liaison et les occupations en électron de chaque NBO du système monoanionique sont donnés dans le tableau IV-15.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Tableau IV-15 : hybridation des systèmes monocationiques **A1** et **A2** calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p)

NBOs	Population électronique		hybridation	
	A1 (1)	A2 (1)	A1 (1)	A2 (1)
σ (P1-C2)	1.95	1.95	Sp ^{2.24}	Sp ^{2.21}
σ (P1-C6)	1.95	1.95	Sp ^{2.24}	Sp ^{2.21}
σ (P1-O21)	1.98	1.98	Sp ^{2.78}	Sp ^{3.14}
σ (C2-C3)	1.98	1.98	Sp ^{1.69}	Sp ^{1.69}
π (C2-C3)	1.84	1.83	Sp ^{99.99} d ^{0.31}	Sp ^{99.99} d ^{0.27}
σ (C2-C7)	1.98	1.98	Sp ^{2.38}	Sp ^{2.38}
σ (C3-C4)	1.97	1.97	Sp ^{1.91}	Sp ^{1.91}
σ (C4-C5)	1.97	1.97	Sp ^{1.91}	Sp ^{1.91}
σ (C4-C17)	1.98	1.98	Sp ^{2.39}	Sp ^{2.40}
σ (C5-C6)	1.98	1.98	Sp ^{1.69}	Sp ^{1.69}
π (C5-C6)	1.84	1.83	Sp ^{99.99} d ^{0.31}	Sp ^{99.99} d ^{0.27}
σ (C6-C11)	1.98	1.98	Sp ^{2.38}	Sp ^{2.38}
σ (O21-H22)	1.99	1.99	Sp ^{3.39}	Sp ^{3.40}
LP (1) P1	1.94	1.95	Sp ^{0.85}	Sp ^{0.86}
LP (1) C4	1.18	1.16	Sp ^{99.99} d ^{0.11}	Sp ^{99.99} d ^{0.17}
LP (1) O21	1.98	1.99	Sp ^{0.97}	Sp ^{0.87}
LP (2) O21	1.94	1.94	p ^{1.00}	p ^{1.00}

Dans cette structure monoanionique, les densités électroniques occupant les NBOs de type σ sont \geq à 1.95 dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’, alors que celles occupant les NBOs de type π , elles sont \geq à 1.83 dans les deux formes.

La NBO non liante LP(1)P est occupée par 1.94 électron dans **A1** et par 1.95 électron dans **A2**. Les deux paires libres de l’atome d’oxygène LP(1)O / LP(2)O sont occupées, respectivement, par 1.98 / 1.94 électrons dans la forme ‘cis’ et par 1.99 / 1.94 électrons dans la forme ‘trans’. La NBO non liante LP(1)C4 est occupée par 1.18 électrons dans **A1** et par 1.16 électrons dans **A2**.

Les NBOs σ (P-C2) / σ (P-C6) sont hybridées (*hybride en carbone*) sp^{2.24} / sp^{2.24} dans **A1** et sp^{2.21} / sp^{2.21} dans **A2**. Les NBOs σ (C2-C3) / σ (C5-C6) sont hybridées sp^{1.69} / sp^{1.69} (**A1** et **A2** confondus). Les NBOs σ (C3-C4) / σ (C4-C5) sont hybridées sp^{1.91} / sp^{1.91} dans les deux formes ‘cis’ et ‘trans’. La NBO σ (P-O) est formée de sp^{2.78} dans la forme ‘cis’ et de sp^{3.14} dans la ‘trans’. La NBO σ (O-H22) est formée de sp^{3.39} dans **A1** et de sp^{3.40} dans **A2**.

Les liaisons extracycliques, en position méta σ (C2-C7) / σ (C6-C11), sont formées de sp^{2.38} / sp^{2.38} dans **A1** et dans **A2**. La liaison σ (C4-C17), en position para de l’hétérocycle, est hybridée sp^{2.39} dans la forme ‘cis’ et sp^{2.40} dans la ‘trans’.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Les NBOs $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ sont hybridées $sp^{99.99}d^{0.31} / sp^{99.99}d^{0.31}$ dans **A1** et $sp^{99.99}d^{0.27} / sp^{99.99}d^{0.27}$ dans **A2**.

La NBO non liante LP(1)P est formée de $sp^{0.85}$ dans la forme ‘cis’ et de $sp^{0.86}$ dans la forme ‘trans’. Les NBOs non liantes de l’atome d’oxygène LP(1)O et LP(2)O sont, respectivement, formée de $sp^{0.97}$ et de $P^{1.00}$ dans **A1** et de $sp^{0.87}$ et de $P^{1.00}$ dans **A2**. La NBO LP(1)C4 est formée de $sp^{99.99}d^{0.11}$ et de $sp^{99.99}d^{0.17}$, respectivement dans **A1** et **A2**.

IV.2.2.7.2. Énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$ des systèmes monocationiques:

Dans le tableau IV-16, sont donnés les principaux types de transferts de charge entre donneur et accepteur et leur importance estimée en énergie $E^{(2)}$ du système monocationique dans ces deux formes **A1** et **A2**.

Tableau IV-16 : énergie de perturbation au second ordre $E^{(2)}$, des systèmes monocationiques **A1** et **A2**, calculée au niveau théorique RB3LYP/6-31+G (d, p)

Donneur (i)	Accepteur (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ (a.u)		$F(i,j)$ (a.u)	
		A1 (1)	A2 (1)	A1 (1)	A2 (1)	A1 (1)	A2 (1)
π (C2-C3)	LP (1) C4	23.78	25.02	0.15	0.15	0.078	0.078
π (C5-C6)	LP (1) C4	23.78	25.02	0.15	0.15	0.078	0.078
π^* (C2-C3)	σ^* (P1-O21)	13.14	16.77	0.10	0.08	0.057	0.057
π^* (C5-C6)	σ^* (P1-O21)	13.13	16.77	0.10	0.08	0.057	0.057
LP (1) C4	π^* (C2-C3)	95.94	94.16	0.13	0.13	0.111	0.111
LP (1) C4	π^* (C5-C6)	95.94	94.16	0.13	0.13	0.111	0.111

Le système monocationique, dans ses deux formes ‘cis’ et ‘trans’, montre trois types de transfert de charge correspondant aux interactions $\pi \rightarrow \text{LP}$, $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ et $\text{LP} \rightarrow \pi^*$.

Les NBOs liantes $\pi(\text{C2-C3}) / \pi(\text{C5-C6})$ cèdent de la densité électronique à la paire libre LP(1)C4, avec une énergie associée, relativement faible, estimée à 23.78 / 23.78 kcal/mol pour **A1** et à 25.02 / 25.02 kcal/mol pour **A2**.

La NBO non liante LP(1) C4 cède, à son tour, une quantité d’électrons pour les NBOs anti-liantes $\pi^*(\text{C2-C3}) / \pi^*(\text{C5-C6})$ avec une énergie associée très élevée et estimée à 95.94 / 95.94 kcal/mol pour la forme ‘cis’ et à 94.16 / 94.16 kcal/mol pour la forme ‘trans’.

Les NBOS anti-liantes $\pi^*(\text{C2-C3}) / \pi^*(\text{C5-C6})$ interagissent avec la NBO anti-liante $\sigma^*(\text{P-O})$. L’énergie associée à ce dernier transfert est faible et estimée à 13.14 / 13.15 kcal/mol pour **A1** et à 16.77 / 16.77 kcal/mol pour **A2**.

IV.2.2.8. Reconstitution des structures étudiées en utilisant les NBOs occupées :

Dans la figure IV-4, sont donnés les schémas de Lewis, des structures multichargées étudiées, reconstitués à partir des NBOs occupées, obtenues lors de l'analyse des populations électroniques. Cette reconstitution est faite dans le but d'élucider la nature des liaisons formant les systèmes étudiés.

En effet, la méthode des orbitales naturelles des liaisons est capable, entre autre, d'identifier exactement le type des liaisons et elle permet ainsi, de réaliser une reconstitution qualitative en 2D du schéma de Lewis. Le schéma (I) (*de la figure IV-4, en haut à gauche*) représente l'ensemble des structures (mono et di)-anions, neutre et monocation (formes cis et trans confondues).

On constate que la séparation des spin-orbitales en alpha et bêta (*dans les calculs du dianion et du neutre*) donne le même schéma de Lewis, dans lequel on remarque le même nombre et le même type d'orbitales occupées (liaisons σ , π et LP) : 22 liaisons σ , 2 liaisons π et 4 paires libres. Ces dernières sont réparties, respectivement, sur l'hétéroatome (LP(1)P), sur le carbone (LP(1) C4) et sur l'oxygène (LP(1)O et LP(2)O).

Le schéma (II), de la figure (*en haut à droite*), représente la structure du trication. On remarque que ce schéma ne compte que 21 liaisons σ , 2 liaisons π et 6 paires libres dans lesquelles on peut distinguer 3 de type Lewis (*lobe plein*) et 3 de type non Lewis (*lobe vide*).

Selon la méthode NBO, la liaison P-O est type σ et donc une simple liaison. Cela est une information complémentaire à celles obtenues par le formalisme restreint (RB3LYP).

La liaison O-H n'existe plus et elle est remplacée par deux nouvelles paires libres, une de type Lewis (*lobe plein*) sur l'oxygène et une autre de type non Lewis (*lobe vide*) sur l'hydrogène. De plus le schéma (II) montre deux autres paires libres de type non Lewis : une sur l'hétéroatome et l'autre sur le carbone C4.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

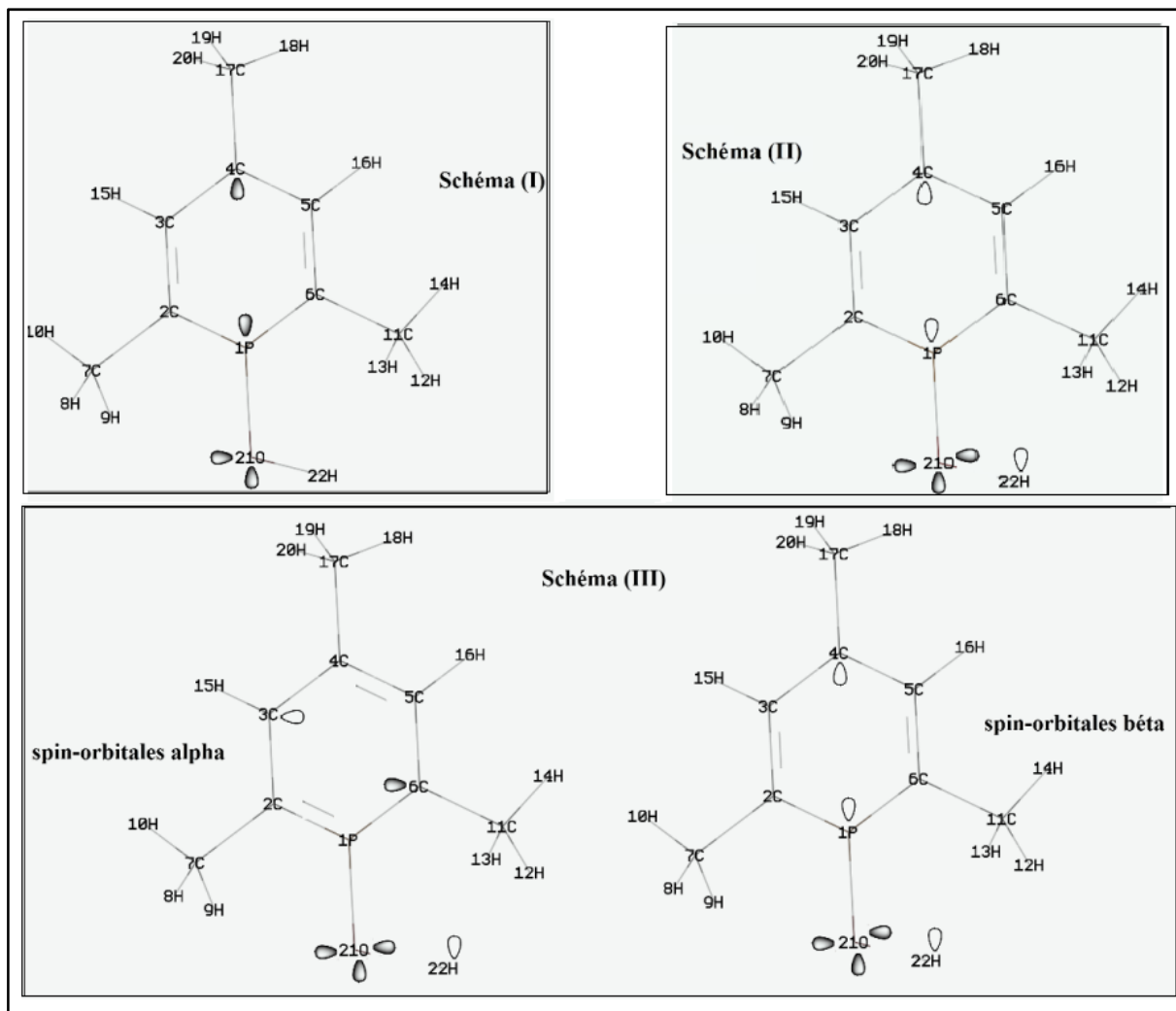


Figure IV-4 : schémas de Lewis reconstitués à partir des NBOs occupées

Les traits longs représentent les liaisons de type σ , les traits courts représentent les liaisons π et les lobes, quant à eux, représentent les paires libres pour lesquelles on distingue, les paires libre de type Lewis (lobes pleins) et les paires libre de type non Lewis ayant reçu de la densité électronique durant le processus de transfert de charge et elles sont donc devenues occupées (lobes vides sur la figure IV-4).

La figure IV-4 montre deux autres schémas de Lewis différents (*en bas*) relatifs au système dicationique. Ces derniers sont reconstitués à partir des NBOs occupées obtenues pour les spin-orbitales alpha (*en bas à gauche*) et pour les spin-orbitales bêta (*en bas à droite*). Nous remarquons également, pour le dianion (*formes 'cis' et 'trans' confondues*), l'absence de la liaison $\sigma(\text{O-H})$ laquelle, est remplacée (*comme dans le cas du trication*) par deux paires libres : une de type Lewis sur l'atome d'oxygène et l'autre de type non Lewis sur l'atome d'hydrogène (H22).

Les liaisons π sont au nombre de 2 et situées entre les atomes P1-C2 et C4-C5 pour le premier schéma et entre C2-C3 et C5-C6 pour le deuxième.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Hormis les paires libres évoquées (*sur les atomes O et H*), on remarque deux autres LP dans chacun des schémas de Lewis : une LP de type non Lewis sur l'atome C3 et une autre de type Lewis sur le carbone C6, dans le cas des spin-orbitales alpha d'une part. De l'autre, on remarque deux LP de type non Lewis, une sur l'hétéroatome et l'autre sur le carbone C4 dans le cas des spin-orbitales bêta.

IV.2.2.9. Charges atomiques NBO des systèmes multichargés:

Dans le tableau IV-17 sont données les charges atomiques NBO des systèmes multichargés.

Tableau IV-17 distribution des charges partielles NBO calculées au niveau théorique UB3LYP/6-31+G (d, p)

Espèce Atome	Trication		Dication		Monocation		Neutre		Monoanion		Dianion	
	A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2
P1	2.07	2.07	1.86	1.87	1.53	1.45	1.17	1.13	0.98	0.93	0.93	0.84
C2	-0.22	-0.22	-0.30	-0.30	-0.31	-0.28	-0.36	-0.34	-0.51	-0.50	-0.52	-0.51
C3	-0.18	-0.18	-0.18	-0.18	-0.23	-0.24	-0.25	-0.25	-0.23	-0.22	-0.26	-0.25
C4	0.29	0.29	0.19	0.19	0.08	0.10	-0.01	-0.01	-0.20	-0.19	-0.19	-0.18
C5	-0.10	-0.10	-0.16	-0.16	-0.23	-0.24	-0.25	-0.25	-0.23	-0.22	-0.26	-0.25
C6	-0.32	-0.32	-0.34	-0.35	-0.31	-0.28	-0.36	-0.34	-0.51	-0.50	-0.52	-0.51
C7	-0.76	-0.76	-0.74	-0.74	-0.73	-0.74	-0.71	-0.72	-0.68	-0.69	-0.89	-0.88
H8	0.35	0.35	0.31	0.31	0.28	0.28	0.23	0.24	0.20	0.21	0.20	0.20
H9	0.35	0.35	0.31	0.31	0.27	0.28	0.25	0.26	0.22	0.22	0.21	0.21
H10	0.34	0.35	0.32	0.32	0.29	0.29	0.25	0.24	0.22	0.22	0.21	0.21
C11	-0.76	-0.76	-0.75	-0.75	-0.73	-0.74	-0.71	-0.72	-0.68	-0.69	-0.89	-0.88
H12	0.33	0.34	0.30	0.30	0.27	0.28	0.25	0.26	0.22	0.22	0.21	0.21
H13	0.34	0.34	0.31	0.31	0.28	0.28	0.23	0.24	0.20	0.21	0.20	0.20
H14	0.34	0.33	0.31	0.31	0.29	0.29	0.25	0.25	0.22	0.22	0.21	0.21
H15	0.35	0.35	0.31	0.31	0.27	0.27	0.23	0.23	0.19	0.19	0.19	0.19
H16	0.35	0.35	0.31	0.31	0.27	0.27	0.23	0.23	0.19	0.19	0.19	0.19
C17	-0.76	-0.76	-0.75	-0.75	-0.72	-0.73	-0.70	-0.71	-0.66	-0.68	-1.02	-0.99
H18	0.36	0.36	0.34	0.30	0.27	0.27	0.24	0.24	0.20	0.21	0.20	0.20
H19	0.44	0.44	0.30	0.32	0.29	0.29	0.24	0.25	0.21	0.21	0.20	0.20
H20	0.37	0.37	0.32	0.34	0.27	0.27	0.25	0.24	0.21	0.21	0.20	0.20
O21	-0.87	-0.87	-0.90	-0.90	-0.96	-0.96	-1.00	-1.01	-1.06	-1.07	-1.08	-1.08
H22	0.66	0.66	0.61	0.61	0.55	0.56	0.49	0.51	0.46	0.47	0.46	0.46

L'atome du phosphore porte une charge positive dans toutes les structures multichargées étudiées (*formes 'cis' et 'trans' confondues*). La valeur de sa charge NBO augmente en partant du dianion vers le trication, et en passant par le système neutre, cette dernière est comprise entre 0.84 et 2.07. Ce qui est logique, puisque le dianion a gagné deux électrons et le trication en a perdu trois.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Les atomes de carbone C2/C3 et C5/C6 (*situés de part et d'autre de l'axe bissecteur de l'hétérocycle*) ont une distribution de charge symétrique dans les systèmes monocation, neutre, (mono et di)-anions d'une part, et asymétrique dans les systèmes (di et tri)-cations, d'autre part. Les valeurs des charges NBO de ces atomes sont situées dans l'intervalle [-0.10 à -0.51].

L'atome de carbone C4 porte une charge négative dans les espèces neutre, (mono et di)-anioniques, alors que sa charge est positive dans les espèces (mono, di et tri)-cationiques. Cette dernière est comprise dans l'intervalle [-0.20 à 0.29].

Les atomes de carbone des substituants méthyles C7 et C11, en position méta, présentent des valeurs de charge NBO comprises dans l'intervalle [-0.68 à -0.88]. Hormis une légère différence de charge observée sur le dication, la distribution de ces dernières est globalement symétrique.

Le carbone C17 du substituant méthyle, en position para, porte, à son tour, une charge négative allant de -0.71 à -1.02 suivant le système.

L'atome d'oxygène porte des charges négatives dans toutes les structures étudiées (*formes 'cis' et 'trans' confondues*). La charge négative NBO de l'oxygène augmente en partant du système tricationique vers le dianion, en passant par l'espèce neutre.

Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone portent tous de faibles charges positives valant entre 0.19 et 0.36. L'hydrogène lié à l'oxygène porte, à son tour, une charge positive moyenne estimée entre 0.46 et 0.66.

IV.2.2.10. Conclusion :

A la lumière des résultats de l'analyse des populations électronique, réalisée au moyen de la méthode NBO, il convient de souligner que les structures multichargées ayant une courte liaison P-O (di et tri)-cations n'ont pas une double liaison P=O ; toutefois, ces structures présentent une disposition à en avoir : vu que d'une part la liaison O-H n'existe plus et, d'autre part, l'atome d'oxygène porte trois paires libres. Cela favoriserait la formation d'une liaison π (P-O) en mettant en jeu l'une des LP de l'oxygène avec la LP virtuelle du phosphore. En outre, l'impressionnante énergie ($E^{(2)} = 321$ Kcal/mol) correspondant au transfert de la densité électronique entre la troisième paire libre de l'oxygène et la paire virtuelle de l'hydrogène (voir tableau IV-12) favoriserait, à son tour, la formation d'une

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

liaison hydrogène entre le H22 et le O21. En d'autres termes, les cations multiples chargés tendent vers la perte de leur isomérisation.

IV.2.3. ASPECT ÉNERGÉTIQUE :

IV.2.3.1 Introduction :

Dans cette section, seront présentées les valeurs calculées des énergies $E_{(SCF)}$, $E_{(HOMO)}$ / $E_{(LUMO)}$ et ΔE des structures multichargées étudiées. Il s'agit d'interpréter les résultats obtenus en faisant des comparaisons des énergies simulées entre les formes 'cis' et 'trans' d'une part et suivant la charge totale de ces systèmes afin de prédire leurs stabilités, d'autre part.

IV.2.3.2. Comparaisons des énergies $E_{(SCF)}$, $E_{(HOMO)}/E_{(LUMO)}$ entre les deux formes :

Dans le tableau IV.18, sont données les valeurs des énergies totales, des énergies des orbitales frontières et leurs gaps pour toutes les structures polyioniques 'cis' et 'trans' étudiées.

Tableau IV-18 : paramètres électroniques et énergétiques des poly-(anions/cations) calculés au niveau théorique U/R/B3LYP/6-311+G (d, p)

	Structure (charges)	$E_{(SCF)}$ (ua)	$E_{(HOMO)}$ (ua)	$E_{(LUMO)}$ (ua)	Gap (ua)	Gap (ev)	Fréquences Imaginaires
Forme 'cis'	A1 (+3)	-727.3004	-0.7883	-0.7181	0.0702	1,9101	0
	A1 (+2)	-727.9613	-0.6013	-0.4314	0.1699	4,6230	0
	A1 (+1)	-728.4325	-0.4223	-0.2699	0.1524	4,1469	0
	A1 (0)	-728.6614	-0.1778	-0.0257	0.1521	4,1387	0
	A1 (-1)	-728.7122	0.00006	0.1094	0.1093	2,9752	0
	A1 (-2)	-728.5739	0.1689	0.1842	0.0153	0,4163	0
	A1 (-3)	/	/	/	/	/	/
Forme 'trans'	A2 (+3)	-727.3004	-0.7883	-0.7181	0.0702	1,9101	0
	A2 (+2)	-727.9613	-0.6011	0.4288	0,1723	4,6884	0
	A2 (+1)	-728.4363	-0.4209	-0.2751	0.1458	3,9673	0
	A2 (0)	-728.6623	-0.1726	-0.0210	0.1516	4,1251	0
	A2 (-1)	-728.7092	0.0024	0.1107	0.1083	2,9469	0
	A2 (-2)	-728.5709	0.1683	0.1837	0.0154	0,4190	1*
	A1 (-3)	/	/	/	/	/	/

*Le dianion A2 présente une fréquence imaginaire d'où la recherche de sa structure d'équilibre pour laquelle les résultats sur le plan énergétique sont illustrés dans le tableau IV-18

La comparaison des énergies $E_{(SCF)}$ entre les formes 'cis' et 'trans', dans différents systèmes étudiés, montre que ces valeurs sont identiques dans les (tri et di)-cations et sont très

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

proches dans les autres structures. La comparaison des gaps énergétiques ($\Delta E = E_{(\text{LUMO})} - E_{(\text{HOMO})}$), entre les formes cis et trans de ces systèmes, sont également très proches en valeurs.

Toutefois, on peut classer ces systèmes (*formes 'cis' et 'trans' confondues*) en fonction de l'écart énergétique (ΔE) suivant l'ordre croissant:

Dianion [≈ 0.4176 eV] < Trication (1.9101 eV) < Monoanion [2.9469 - 2.9752 eV] < Neutre et Monocation [≈ 4.10571 eV] < Dication [≈ 4.6557 eV].

Ce classement montre bien, qu'en termes de réactivité, la structure dianionique est la plus facile à réagir et donc la moins stable. A l'inverse, le dication est la structure la plus difficile à réagir et donc la plus stable.

L'examen des résultats présentés dans le tableau IV-18, soulève des remarques qui méritent bien d'être mentionnées :

Remarque 1 : les valeurs des énergies $E_{(\text{SCF})}$ prédites, pour les formes 'cis' des systèmes (mono et di)-anioniques sont estimées à -728.7122 Hartree et à -728.5739 Hartree, respectivement, d'une part et, d'autre part, celles des formes trans, quant à elles, sont estimées à -728.7092 Hartree et -728.5709 Hartree, respectivement. A première vue, ce résultat pose problème car la valeur absolue de l'énergie $|E_{(\text{SCF})}|$ doit croître en passant d'un système optimisé à N-électrons vers un système à (N+1)-électrons. L'explication la plus logique de cette incohérence serait que les formalismes utilisés dans les calculs ne sont pas les mêmes, à savoir : restreint pour le premier (*dit à couche fermée, RB3LYP*), et non restreint pour le deuxième (*dit à couche ouverte, UB3LYP*). Dans ce cas la comparaison n'est pas pertinente.

Remarque 2 : Les polyanions et les polycations étudiés devraient avoir des $E_{(\text{HOMO})}$ négatives, or quatre structures optimisées sur douze présentent des $E_{(\text{HOMO})}$ positives à savoir : les systèmes (mono et di)-anioniques (*formes 'cis' et 'trans' confondues*) !

Nous avons déjà été confrontés à ce même problème, concernant la forme trans du monoanion (**A2**) calculé avec une base plus étendue (*dans la première partie de ce manuscrit*) où ce dernier présentait une valeur négative de sa $E_{(\text{HOMO})}$. L'explication à cela serait la même que celle donnée dans la première application : un défaut (*Erreur d'auto-itération*) de la méthode DFT à traiter les anions, (*voir chapitre III, page 92*). En outre, le cas de la forme 'cis' du monoanion, pour lequel sa $E_{(\text{HOMO})}$ était négative lorsqu'il a été décrit avec la base 6-311+G**, alors qu'elle est positive lorsque la base utilisée est moins étendue (6-31+G**),

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

laisse penser que cette anomalie est due au manque de précision de la base employée dans le calcul.

Remarque 3 : la comparaison entre les formes ‘cis’ et ‘trans’, des systèmes (tri et di)-cationiques, montre que les différents types d’énergie qui leurs sont associés ($E_{(SCF)}$ et Gap) sont identiques en valeur pour le trication et légèrement différents dans le cas du dication. Ainsi, sur le plan énergétique, les deux formes ‘cis’ et ‘trans’ du système tricationique coïncident, autrement dit, ces deux formes tendent vers une même et unique structure (*c.-à-d vers la perte de leur isométrie*). Concernant le dication, une légère différence d’énergie est observée entre ses formes ‘cis’ et ‘trans’ ; ce qui laisse penser également que ces dernières tendent, à leur tour, vers une même structure. Ajouter à cela, la liaison P-O de ces deux polycations ne se situe plus à la verticale du plan du noyau hétérocyclique comme dans le cas du monoanion, mais elle se retrouve à environ 2.4° de la planéité pour le trication et à environ 6° pour le dication, comme une double liaison (*voir fig. IV-3*).

IV.3 CONCLUSIONS :

Le passage de l’espèce neutre vers les systèmes polycationiques montre que le dication (*et surtout le trication*) tendent vers la perte de leur isométrie, puisque la liaison P-O n’est plus à la verticale du noyau hétérocyclique, mais elle se rapproche davantage de la planéité. De ce fait, cette dernière se comporte comme une double liaison, qui ne peut plus tourner autour de son axe pour pouvoir alterner entre la forme ‘cis’ et la forme ‘trans’.

Concernant les polyanions, l’optimisation de la structure trianionique n’a pas aboutit en raison de non convergence ; ce fait a limité les conclusions que nous aurions pu faire sur le passage de l’espèce neutre vers le trianion. Il est probable que la saturation en électrons de ce système mènerait à l’éclatement du noyau hétérocyclique au niveau de l’une des liaisons P-C, qui s’allongerait au-delà de sa limite. Cela pourrait expliquer également l’échec de l’optimisation de la structure trianionique, c-à-dire la géométrie de départ devait probablement être non cyclique pour aboutir à une convergence.

La méthode DFT est bien adaptée au traitement des systèmes chimiques sur le plan géométrique et sur le plan énergétique ; toutefois, elle a des lacunes telles que la confusion quant aux types de liaisons. La méthode NBO, quant à elle, est bien adaptée au traitement des populations électroniques des systèmes chimiques. En conséquence, ces deux méthodes sont complémentaires.

CHAPITRE (IV) :
PREDICTION STRUCTURELLE DES SYSTEMES MULTICHARGES

Référence :

- [1] [1] R.G. Parr and W. Yang. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press: New York, (1989).
- [2] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* **37**(2), 785–789 (1988).
- [3] F. Weinhold, C. R. Landis; *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals* by John Wiley & Sons, (2012).
- [4] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016). Gaussian 16: ES64L-G16RevA.03 25-Dec-2016.
- [5] A.E. Reed, L.A. Curtiss and F. Weinhold, Intermolecular interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* **88**(6), 899–926 (1988).
- [6] A. Frisch, R. Dennington, T. Keith, J. Millam, A. Nielsen, A. Holder, J. Hiscocks, *Gauss view version 5 user manual*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, (2009).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES :

L'objectif visé dans cette thèse est de réaliser une étude purement théorique, dans le sens de prédire la structure moléculaire de nouveaux ligands anioniques dérivés de phosphinine. Ce travail est basé sur une hypothèse avérée (*attaque d'un nucléophile sur une phosphinine trisubstituée au niveau de l'hétéroatome*). En d'autres termes, cette étude est menée dans le but d'évaluer la possibilité d'existence d'anions phosphacyclohexadiényles en utilisant l'approche computationnelle et plus précisément, la méthode DFT et l'analyse NBO. Pour ce faire, le nucléophile a été alterné entre l'ion hydroxyde et l'ion fluorure d'un côté et le substituant entre le méthyle et le tertio-butyle de l'autre. Ajoutée à cela, l'étude est étendue aux espèces polyioniques de ces ligands. Il en ressort des résultats acceptables et satisfaisant, puisque validés par les méthodes utilisées.

En guise de conclusion, il convient d'énumérer les points suivants :

✓ Les six systèmes anioniques présentés dans la première partie sont stables, puisqu'ils présentent des minima réels sur la surface de l'énergie potentielle (SEP). Les paramètres géométriques des structures étudiées sont globalement en bon accord avec les données expérimentales de structures similaires. Les systèmes anioniques phosphacyclohexadiényles (**A1**, **A2**, **B**, **C1**, **C2** et **D**) présentent, tous sans exception, une liaison covalente P-O où l'hétéroatome est entouré de trois liaisons simples ($\sigma^3\lambda^3$ -P). En outre, les variations géométriques, observées sur les différentes structures étudiées, sont essentiellement dues à la taille du système (*effet d'encombrement stérique engendré par les substituants tertio-butyles*), et à la nature du nucléophile.

✓ La présence du solvant (milieu aqueux) et du contre-ion (l'ion Lithium) a amené les structures moléculaires vers des états d'équilibres adaptés (sur les plans géométrique et énergétique) en rendant les systèmes étudiés plus stables qu'à leur état isolé.

✓ L'analyse des populations électroniques par la méthode NBO a mis en évidence, entre autres, la formation d'une paire libre sur le carbone C4 (dans toutes les structures étudiées), laquelle contribue activement aux transferts intramoléculaires de charge, ce qui stabilise le système. En outre, la méthode NBO a montré que l'hétéroatome est lié aux atomes voisins par des liaisons simples (liaisons σ) ; cela explique bien la distorsion du noyau hétérocyclique au niveau de la partie C-P-C et donc sa déviation par rapport à la planéité.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

✓ L'analyse HOMO/LUMO et la détermination des descripteurs de la réactivité ont montré que nos systèmes sont des molécules dures et que les formes 'cis' sont thermodynamiquement plus stables que les 'trans'.

✓ L'évaluation de la première hyperpolarisabilité statique montre que les isomères 'trans' ont des valeurs très élevées de β_{tot} comparées à celles de leurs formes 'cis', ce qui suggère que les anions phosphacyclohexadiényles étudiés ont un bon comportement vis-à-vis de l'optique non linéaire. Un effet de corrélation est évident entre activité ONL, gap étroit et TIC : un gap étroit facilite le transfert intramoléculaire de charge qui, à son tour, rend le système actif en ONL.

✓ Les systèmes polyioniques étudiés, dans la deuxième application, sont globalement des structures stables présentant des minima réels sur la SEP, excepté pour le dianion de forme 'trans' pour lequel, une structure d'équilibre a été trouvée.

✓ Les paramètres géométriques sont globalement acceptables. Les déviations par rapport à la planéité des substituants méthyles, en position méta, augmentent dans le sens de la réduction (polyanions). Les systèmes chargés positivement (dication et trication) tendent vers la perte de leur isomérisation. En outre, les modifications géométriques entre différentes structures résultent de la charge totale de ces dernières.

Il serait intéressant d'étendre cette étude en considérant les mêmes systèmes avec différents nucléophiles (*tel que le chlore, le brome ou encore l'iode*) d'une part, et en considérant d'autre part différents substituants (*phényles, alcanes linéaires ou cycliques, alcènes et alcynes*) pour mieux comprendre le comportement de ces espèces chimiques.

Au terme de cette étude prédictive, il convient de souligner que les structures étudiées, aussi bien les ligands monoanioniques (1-X-phosphacyclohexadiényles) que leurs formes ioniques, sont validés par la méthode DFT/B3LYP.

ANNEXE :
DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

Tableau A-1 : paramètres structuraux des anions **A1**, **A2** et **B**, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Longueurs des liaisons (Å)	A1 (forme cis)	A2 (forme trans)	B
P1-C2	1.7983	1.7884	1.7794
P1-C6	1.7983	1.7884	1.7794
P1-O21 /P1-F21	1.7887	1.8132	1.8379
C2-C3	1.3875	1.3869	1.3887
C2-C7	1.5165	1.5158	1.517
C3-C4	1.4063	1.4046	1.4027
C3-H15	1.0954	1.0951	1.0946
C4-C5	1.4063	1.4046	1.4027
C4-C17	1.5119	1.5121	1.5129
C5-C6	1.3875	1.3869	1.3887
C5H16	1.0954	1.0951	1.0946
C6-C11	1.5165	1.5158	1.517
C7H8	1.0976	1.0976	1.0974
C7-H9	1.0991	1.0996	1.0967
C7-H10	1.0984	1.0983	1.0991
C11-H12	1.0991	1.0996	1.0967
C11-H13	1.0976	1.0976	1.0974
C11-H14	1.0984	1.0984	1.0991
C17-H18	1.0978	1.1020	1.097
C17-H19	1.0978	1.0977	1.1008
C17-H20	1.1027	1.0977	1.097
O21-H22	0.9669	0.9641	/
Angles de valence (°)	A1 (forme cis)	A2 (forme trans)	B
A(C2,P1,C6)	98.6939	99.3684	99.4979
A(C2,P1,O21)/ A(C2,P1,F21)	103.641	103.268	102.1298
A(C6,P1,O21)/ A(C6,P1,F21)	103.641	103.2704	102.13
A(P1,C2,C3)	123.1694	123.3101	123.4129
A(P1,C2,C7)	116.8982	116.8688	116.9457
A(C3,C2,C7)	119.8607	119.7358	119.4877
A(C2,C3,C4)	126.6822	126.6711	126.3417
A(C2,C3,H15)	116.8039	116.7476	116.9695
A(C4,C3,H15)	116.4486	116.5299	116.6336
A(C3,C4,C5)	119.0957	119.200	119.4075
A(C3,C4,C17)	120.4415	120.3982	120.291
A(C5,C4,C17)	120.4415	120.3993	120.291
A(C4,C5,C6)	126.6822	126.6711	126.3417
A(C4,C5,H16)	116.4486	116.5299	116.6337
A(C6,C5,H16)	116.8039	116.7477	116.9695
A(P1,C6,C5)	123.1694	123.3102	123.4129
A(P1,C6,C11)	116.8982	116.869	116.9457
A(C5,C6,C11)	119.8607	119.7356	119.4877
A(C2,C7,H8)	111.0100	111.174	111.2658
A(C2,C7,H9)	112.6784	112.4887	111.589
A(C2,C7,H10)	111.7702	111.6367	112.1685
A(C6,C11,H12)	112.6784	112.4893	111.5891
A(C6,C11,H13)	111.0100	111.1739	111.2657
A(C6,C11,H14)	111.7702	111.6366	112.1686
A(C4,C17,H18)	111.4364	113.2819	111.4424
A(C4,C17,H19)	111.4365	111.4659	112.9511

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

A(C4,C17,H20)	113.5369	111.4633	111.4425
A(P1,O21,H22)	108.2681	105.5459	/
Angle dièdres (°)	A1 (forme cis)	A2 (forme trans)	B
D(C6,P1,C2,C3)	-15.834	-12.2156	12.7323
D(C6,P1,C2,C7)	167.2552	171.1578	-171.8068
D(O21,P1,C2,C3)	90.5822	93.9213	-91.9746
D(O21,P1,C2,C7)	-86.3285	-82.7053	83.4863
D(C2,P1,C6,C5)	15.834	12.2163	-12.7323
D(C2,P1,C6,C11)	-167.2551	-171.1576	171.8067
D(O21,P1,C6,C5)	-90.5823	-93.9186	91.9745
D(O21,P1,C6,C11)	86.3286	82.7076	-83.4865
D(P1,C2,C3,C4)	8.2216	6.4822	-6.8127
D(P1,C2,C3,H15)	-174.8379	-176.2296	175.9917
D(C7,C2,C3,C4)	-174.9553	-176.9836	177.836
D(C7,C2,C3,H15)	1.9852	0.3047	0.6403
D(P1,C2,C7,H8)	-173.1085	-166.0996	162.4627
D(P1,C2,C7,H9)	66.4514	73.6317	42.1585
D(P1,C2,C7,H10)	-53.1098	-45.8895	-77.2428
D(C3,C2,C7,H8)	9.8731	17.147	-21.8896
D(C3,C2,C7,H9)	-110.5669	-103.1216	-142.1938
D(C3,C2,C7,H10)	129.8719	137.3571	98.4049
D(C2,C3,C4,C5)	4.0823	2.8177	-2.8017
D(C2,C3,C4,C17)	-177.5917	-177.7556	178.3804
D(H15,C3,C4,C5)	-172.8677	-174.4757	174.4023
D(H15,C3,C4,C17)	5.4583	4.951	-4.4156
D(C3,C4,C5,C6)	-4.0823	-2.817	2.8016
D(C3,C4,C5,H16)	172.8677	174.4762	-174.4023
D(C17,C4,C5,C6)	177.5917	177.7564	-178.3805
D(C17,C4,C5,H16)	-5.4583	-4.9505	4.4156
D(C3,C4,C17,H18)	-29.3036	90.2627	29.4584
D(C3,C4,C17,H19)	-148.999	-29.8513	-90.5968
D(C3,C4,C17,H20)	90.8487	-149.6247	149.3479
D(C5,C4,C17,H18)	148.9998	-90.3176	-149.349
D(C5,C4,C17,H19)	29.3044	149.5684	90.5958
D(C5,C4,C17,H20)	-90.8479	29.795	-29.4595
D(C4,C5,C6,P1)	-8.2215	-6.4837	6.8127
D(C4,C5,C6,C11)	174.9552	176.9825	-177.8359
D(H16,C5,C6,P1)	174.838	176.2284	-175.9916
D(H16,C5,C6,C11)	-1.9853	0.3055	-0.6403
D(P1,C6,C11,H12)	-66.4507	-73.635	-42.1591
D(P1,C6,C11,H13)	173.1093	166.0963	-162.4633
D(P1,C6,C11,H14)	53.1105	45.8865	77.2422
D(C5,C6,C11,H12)	110.5678	103.118	142.1932
D(C5,C6,C11,H13)	-9.8723	-17.1507	21.889
D(C5,C6,C11,H14)	-129.871	-137.3605	-98.4055
D(C2,P1,O21,H22)	-51.3238	128.4296	/
D(C6,P1,O21,H22)	51.3237	-128.4237	/

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

Tableau A-2 : paramètres géométriques des anions C1, C2 et D, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Longueurs des liaisons (Å)	C1 (forme cis)	C2 (forme trans)	D (anion fluoré)
R(P1,C2)	1.799	1.790	1.779
R(P1,C6)	1.804	1.795	1.786
R(P1,O48)/R(P1,F48)	1.788	1.819	1.851
R(C2,C3)	1.391	1.391	1.393
R(C2,C35)	1.550	1.550	1.550
R(C3,C4)	1.405	1.403	1.401
R(C3,H7)	1.087	1.087	1.086
R(C4,C5)	1.410	1.408	1.407
R(C4,C22)	1.543	1.543	1.544
R(C5,C6)	1.386	1.385	1.387
R(C5,H8)	1.091	1.091	1.090
R(C6,C9)	1.549	1.549	1.550
R(C9,C10)	1.549	1.548	1.549
R(C9,C11)	1.542	1.541	1.542
R(C9,C12)	1.548	1.547	1.547
R(C22,C23)	1.549	1.548	1.548
R(C22,C24)	1.550	1.548	1.549
R(C22,C25)	1.541	1.540	1.541
R(C35,C36)	1.542	1.541	1.542
R(C35,C37)	1.550	1.549	1.549
R(C35,C38)	1.548	1.548	1.547
R(O48,H49)	0.966	0.964	-
Angle de valence (°)	C1 (forme cis)	C2 (forme trans)	D (anion fluoré)
A(C2,P1,C6)	99.01	99.64	100.07
A(C2,P1,O48)/ A(C2,P1,F48)	103.20	103.20	101.70
A(C6,P1,O48)/ A(C6,P1,F48)	102.60	102.60	100.52
A(P1,C2,C3)	121.68	121.91	122.37
A(P1,C2,C35)	119.89	119.78	119.18
A(C3,C2,C35)	118.09	117.94	117.99
A(C2,C3,C4)	127.12	127.13	126.92
A(C2,C3,H7)	116.37	116.33	116.42
A(C4,C3,H7)	116.45	116.50	116.63
A(C3,C4,C5)	118.50	118.60	118.82
A(C3,C4,C22)	122.44	122.45	122.34
A(C5,C4,C22)	118.88	118.87	118.78
A(C4,C5,C6)	127.40	127.46	127.22
A(C4,C5,H8)	115.91	115.94	116.07
A(C6,C5,H8)	116.63	116.52	116.68
A(P1,C6,C5)	121.45	121.68	122.10
A(P1,C6,C9)	119.78	119.61	119.06
A(C5,C6,C9)	118.42	118.33	118.37
A(C6,C9,C10)	109.97	109.69	109.33
A(C6,C9,C11)	112.70	112.91	112.63
A(C6,C9,C12)	110.72	110.91	111.07
A(C10,C9,C11)	108.80	107.55	107.66
A(C10,C9,C12)	106.99	108.90	109.03
A(C11,C9,C12)	106.99	106.69	106.96
A(C4,C22,C23)	110.26	110.17	110.12
A(C4,C22,C24)	110.69	110.73	110.47

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

A(C4,C22,C25)	112.86	112.90	112.88
A(C23,C22,C24)	108.53	108.61	108.73
A(C23,C22,C25)	107.07	107.08	107.18
A(C24,C22,C25)	107.22	107.14	107.26
A(C2,C35,C36)	112.73	112.98	112.70
A(C2,C35,C37)	110.19	110.03	109.61
A(C2,C35,C38)	110.60	110.70	110.89
A(C36,C35,C37)	107.34	107.40	107.49
A(C36,C35,C38)	107.05	106.72	107.00
A(C37,C35,C38)	108.75	108.82	108.98
A(P1,O48,H49)	108.91	105.60	-
Angles Dièdres (°)	C1 (forme cis)	C2 (forme trans)	D (anion fluoré)
D(C6,P1,C2,C3)	-21.94	-19.25	-16.11
D(C6,P1,C2,C35)	164.69	167.85	171.81
D(O48,P1,C2,C3)	83.36	84.83	86.96
D(O48,P1,C2,C35)	-89.99	-88.06	-85.11
D(C2,P1,C6,C5)	21.76	18.89	15.84
D(C2,P1,C6,C9)	-164.94	-168.47	-172.12
D(O48,P1,C6,C5)	-84.04	-86.43	-88.18
D(O48,P1,C6,C9)	89.24	86.19	83.83
D(C2,P1,O48,H49)	-50.42	125.66	-
D(C6,P1,O48,H49)	52.12	-131.56	-
D(P1,C2,C3,C4)	11.42	10.44	8.98
D(C35,C2,C3,C4)	-175.09	-176.54	-178.85
D(P1,C2,C35,C36)	-11.15	-12.96	-13.60
D(P1,C2,C35,C37)	108.75	107.08	106.08
D(P1,C2,C35,C38)	-130.96	-132.61	-133.53
D(C3,C2,C35,C36)	175.25	173.86	173.97
D(C3,C2,C35,C37)	-64.84	-66.08	-66.34
D(C3,C2,C35,C38)	55.43	54.21	54.03
D(C2,C3,C4,C5)	5.43	4.05	2.87
D(C2,C3,C4,C22)	-179.43	-179.34	-179.83
D(H7,C3,C4,C5)	-172.07	-173.75	-175.37
D(C3,C4,C5,C6)	-5.58	-4.42	-3.13
D(C3,C4,C5,H8)	171.75	173.61	175.30
D(C22,C4,C5,C6)	179.10	178.86	179.48
D(C3,C4,C22,C23)	125.95	124.46	123.63
D(C3,C4,C22,C24)	-113.93	-115.38	-116.22
D(C3,C4,C22,C25)	6.25	4.78	3.88
D(C5,C4,C22,C23)	-58.93	-58.94	-59.07
D(C5,C4,C22,C24)	61.17	61.20	61.06
D(C5,C4,C22,C25)	-178.63	-178.63	-178.83
D(C4,C5,C6,P1)	-11.08	-9.71	-8.44
D(C4,C5,C6,C9)	175.53	177.56	179.46
D(P1,C6,C9,C10)	-107.22	-104.55	-104.06
D(P1,C6,C9,C11)	12.69	15.42	15.59
D(P1,C6,C9,C12)	132.50	135.12	135.55
D(C5,C6,C9,C10)	66.26	68.31	68.25
D(C5,C6,C9,C11)	-173.82	-171.70	-172.08
D(C5,C6,C9,C12)	-54.00	-52.00	-52.12

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

Tableau A-3 : comparaison des paramètres géométriques des anions **A1** et **A2** dans différents milieux, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Paramètres	A1			A2		
	Longueur de liaison (Å)	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion	Avec Solvant	Sans Solvant
R(P1-C2)	1.786	1.798	1.866	1.782	1.788	1.812
R(P1-C6)	1.786	1.798	1.865	1.782	1.788	1.812
R(P1-O21)	1.835	1.788	1.755	1.854	1.813	1.732
R(C2-C3)	1.392	1.387	1.396	1.391	1.386	1.396
R(C2-C7)	1.519	1.516	1.521	1.518	1.515	1.517
R(C3-C4)	1.405	1.406	1.424	1.405	1.404	1.415
R(C3-H15)	1.093	1.095	1.092	1.093	1.095	1.091
R(C4-C5)	1.405	1.406	1.424	1.405	1.404	1.415
R(C4-C17)	1.514	1.511	1.521	1.514	1.512	1.513
R(C5-C6)	1.392	1.387	1.396	1.391	1.386	1.396
R(C5-H16)	1.093	1.095	1.092	1.093	1.095	1.091
R(C6-C11)	1.519	1.516	1.521	1.518	1.515	1.517
Angle de valence (°)	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion
A(C2-P1-C6)	99.67	98.69	94.76	99.90	99.36	96.79
A(C2-P1-O21)	104.17	103.64	105.51	102.55	103.26	102.47
A(C6-P1-O21)	104.17	103.64	105.53	102.55	103.27	102.45
A(C2-P1-Li23)	-	-	52.20	-	-	52.20
A(C6-P1-Li23)	-	-	52.20	-	-	52.20
A(O21-P1-Li23)	-	-	138.44	-	-	135.76
A(P1-C2-C3)	122.71	123.16	122.69	122.73	123.31	122.87
A(P1-C2-C7)	117.41	116.89	115.82	117.42	116.86	116.60
A(C3-C2-C7)	119.73	119.86	119.93	119.70	119.73	119.36
A(C2-C3-C4)	126.61	126.68	125.84	126.58	126.67	125.89
A(C2-C3-H15)	116.73	116.80	117.51	116.74	116.74	117.39
A(C4-C3-H15)	116.57	116.44	116.36	116.60	116.52	116.51
A(C3-C4-C5)	119.25	119.09	119.85	119.28	119.20	119.24
A(C3-C4-C17)	120.35	120.44	120.07	120.34	120.39	120.36
A(C5-C4-C17)	120.35	120.44	120.07	120.34	120.39	120.36
A(C4-C5-C6)	126.61	126.68	125.84	126.58	126.67	125.89
A(C4-C5-H16)	116.57	116.44	116.36	116.60	116.52	116.51
A(C6-C5-H16)	116.73	116.80	117.51	116.74	116.74	117.39
A(P1-C6-C5)	122.71	123.16	122.69	122.73	123.31	122.87
A(P1-C6-C11)	117.41	116.89	115.83	117.42	116.86	116.59
A(C5-C6-C11)	119.73	119.86	119.93	119.70	119.73	119.36
A(P1-O21-H22)	109.41	108.26	112.26	107.16	105.54	109.65
Angle de torsion (°)	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion	Avec Solvant	Sans Solvant	Présence contre-ion
D(C6-P1-C2-C3)	-15.58	-15.83	-29.03	-14.84	-12.21	-25.82
D(C6-P1-C2-C7)	168.58	167.25	165.15	169.42	171.15	166.63
D(O21-P1-C2-C3)	91.82	90.58	78.54	90.51	93.92	78.58
D(O21-P1-C2-C7)	-84.01	-86.32	-87.27	85.20	-82.70	-88.96
D(Li23-P1-C2-C3)	-	-	-61.58	-	-	-61.58
D(Li23-P1-C2-C7)	-	-	132.59	-	-	132.59
D(C2-P1-C6-C5)	15.58	15.83	29.03	14.84	12.21	25.81
D(C2-P1-C6-C11)	-168.58	-167.25	-165.15	-169.42	-171.15	-166.62
D(O21-P1-C6-C5)	-91.82	-90.58	-78.52	-90.51	-93.91	-78.61

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

D(O21-P1-C6-C11)	84.01	86.32	87.28	85.20	82.70	88.95
D(Li23-P1-C6-C5)	-	-	61.59	-	-	61.59
D(Li23-P1-C6-C11)	-	-	-132.59	-	-	-132.59
D(C2-P1-O21-H22)	-52.01	-51.32	-49.81	128.34	128.42	129.98
D(C6-P1-O21-H22)	52.01	51.32	49.76	-128.34	-128.42	-130.06
D(Li23-P1-O21-H22)	-	-	-0.03	-	-	179.96
D(P1-C2-C3-C4)	8.11	8.22	18.72	7.68	6.48	16.35
D(P1-C2-C3-H15)	-175.03	-174.83	-167.50	-175.32	-176.22	-168.90
D(C7-C2-C3-C4)	-176.14	-174.95	-176.02	-176.68	-176.98	-176.42
D(C7-C2-C3-H15)	0.70	1.98	-2.24	0.30	0.30	-1.68
D(C2-C3-C4-C5)	3.78	4.08	1.11	3.67	2.81	1.06
D(C2-C3-C4-C17)	-178.52	-177.59	-178.42	-178.31	-177.75	-177.08
D(C3-C4-C5-C6)	-3.78	-4.08	-1.10	-3.67	-2.81	-1.07
D(C3-C4-C5-H16)	173.07	172.86	172.72	173.32	174.47	173.70
D(C17-C4-C5-C6)	178.52	177.59	178.42	178.31	177.75	177.07
D(C4-C5-C6-P1)	-8.11	-8.22	-18.73	-7.68	-6.48	-16.33
D(C4-C5-C6-C11)	176.14	174.95	176.01	176.68	176.98	176.42
D(C5-C6-C11-H12)	102.3	110.56	97.69	100.90	103.11	96.46
D(C5-C6-C11-H13)	-17.82	-9.87	-22.29	-19.21	-17.15	-23.33
D(C5-C6-C11-H14)	-137.90	-129.8	-143.26	-139.35	-137.36	-144.39

Tableau A-4 : comparaison des paramètres géométriques des anions **B** et **D** dans différents états, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Longueur de Liaison (Å)	B			D			
	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Longueur de Liaison	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
R(P1-C2)	-	1.779	1.804	R(P1-C2)	-	1.779	1.804
R(P1-C6)	-	1.779	1.804	R(P1-C6)	-	1.786	1.810
R(P1-F21)	-	1.837	1.721	R(P1-F48)	-	1.851	1.731
R(C2-C3)	-	1.388	1.397	R(C2-C3)	-	1.393	1.402
R(C2-C7)	-	1.517	1.518	R(C2-C35)	-	1.550	1.552
R(C3-C4)	-	1.402	1.413	R(C3-C4)	-	1.401	1.411
R(C3-H15)	-	1.094	1.090	R(C3-H7)	-	1.086	1.084
R(C4-C5)	-	1.402	1.413	R(C4-C5)	-	1.407	1.416
R(C4-C17)	-	1.512	1.513	R(C4-C22)	-	1.544	1.546
R(C5-C6)	-	1.388	1.397	R(C5-C6)	-	1.387	1.396
R(C5-H16)	-	1.094	1.090	R(C5-H8)	-	1.090	1.086
R(C6-C11)	-	1.517	1.518	R(C6-C9)	-	1.550	1.552
R(P1-Li22)	-	-	2.720	R(C9-C10)	-	1.549	1.548
R(C2-Li22)	-	-	2.218	R(C9-C11)	-	1.542	1.541
R(C3-Li22)	-	-	2.142	R(C9-C12)	-	1.547	1.545
R(C4-Li22)	-	-	2.159	R(C22-C23)	-	1.548	1.547
R(C5-Li22)	-	-	2.142	R(C22-C24)	-	1.549	1.546
R(C6-Li22)	-	-	2.218	R(C22-C25)	-	1.541	1.540
				R(C35-C36)	-	1.542	1.541
				R(C35-C37)	-	1.549	1.548
				R(C35-C38)	-	1.547	1.546
				R(P1-Li49)	-		2.724
				R(C4-Li49)	-		2.177
Angles De valence	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Angles De valence	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

A(C2-P1-C6)	-	99.49	97.27	A(C2-P1-C6)	-	100.07	97.83
A(C2-P1-F21)	-	102.12	101.70	A(C2-P1-F48)	-	101.70	101.50
A(C6-P1-F21)	-	102.12	101.70	A(C6-P1-F48)	-	100.52	100.70
A(P1-C2-C3)	-	123.41	122.98	A(P1-C2-C3)	-	122.37	121.56
A(P1-C2-C7)	-	116.94	116.65	A(P1-C2-C35)	-	119.18	119.05
A(C3-C2-C7)	-	119.48	119.34	A(C3-C2-C35)	-	117.99	117.98
A(C2-C3-C4)	-	126.34	125.78	A(C2-C3-C4)	-	126.92	126.41
A(C2,C3,H15)	-	116.96	117.44	A(C2-C3-H7)	-	116.42	116.92
A(C4-C3-H15)	-	116.63	116.60	A(C4-C3-H7)	-	116.63	116.51
A(C3,C4,C5)	-	119.40	119.39	A(C3-C4-C5)	-	118.82	118.72
A(C3-C4-C17)	-	120.29	120.29	A(C3-C4-C22)	-	122.34	122.36
A(C5-C4-C17)	-	120.29	120.29	A(C5-C4-C22)	-	118.78	118.90
A(C4-C5-C6)	-	126.34	125.78	A(C4-C5-C6)	-	127.22	126.76
A(C4-C5-H16)	-	116.63	116.60	A(C4-C5-H8)	-	116.08	116.04
A(C6-C5-H16)	-	116.96	117.44	A(C6-C5-H8)	-	116.68	117.07
A(P1-C6-C5)	-	123.41	122.98	A(P1-C6-C5)	-	122.10	121.39
A(P1-C6-C11)	-	116.94	116.64	A(P1-C6-C9)	-	119.06	119.05
A(C5-C6-C11)	-	119.48	119.34	A(C5-C6-C9)	-	118.37	118.31
A(P1-C2-Li22)	-	-	84.43	A(C6-C9-C10)	-	109.33	108.85
A(P1-C6-Li22)	-	-	84.43	A(C6-C9-C11)	-	112.63	112.26
A(F21-P1-Li22)	-	-	135.76	A(C6-C9-C12)	-	111.07	111.01
				A(Li49-P1-F48)	-	-	133.53
Angles dièdres	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Angles dièdres	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
D(C6-P1-C2-C3)	-	12.73	24.52	D(C6-P1-C2-C3)	-	-16.11	-27.71
D(C6-P1-C2-C7)	-	-171.80	-167.14	D(C6-P1-C2-C35)	-	171.81	166.02
D(F21-P1-C2-C3)	-	-91.97	-79.08	D(F48-P1-C2-C3)	-	86.96	74.96
D(F21-P1-C2-C7)	-	83.48	89.23	D(F48-P1-C2-C35)	-	-85.11	-91.29
D(C2-P1-C6-C5)	-	-12.73	-24.52	D(C2-P1-C6-C5)	-	15.84	27.00
D(C2-P1-C6-C11)	-	171.80	167.14	D(C2-P1-C6-C9)	-	172..12	-165.89
D(F21-P1-C6-C5)	-	91.97	79.08	D(F48-P1-C6-C5)	-	-88.18	-76.35
D(F21-P1-C6-C11)	-	-83.48	-89.23	D(F48-P1-C6-C9)	-	83.83	90.74
D(P1-C2-C3-C4)	-	-6.81	-15.15	D(P1-C2-C3-C4)	-	8.98	17.23
D(P1-C2-C3-H15)	-	175.99	169.65	D(P1-C2-C3-H7)	-	-172.76	-167.33
D(C7-C2-C3-C4)	-	177.83	176.82	D(C35-C2-C3-C4)	-	-178.85	-176.36
D(C7-C2-C3-H15)	-	0.64	1.62	D(C35-C2-C3-H7)	-	0.59	-0.92
D(C2-C3-C4-C5)	-	-2.80	-1.66	D(P1-C2-C35-C36)	-	-13.60	-19.60
D(C2-C3-C4-C17)	-	178.38	177.02	D(P1-C2-C35-C37)	-	106.08	100.11
D(C3-C4-C5-C6)	-	2.80	1.66	D(P1-C2-C35-C38)	-	-133.53	-139.68
D(C17-C4-C5-C6)	-	-178.38	-177.02	D(C3-C2-C35-C36)	-	173.97	173.63
D(C4-C5-C6-P1)	-	6.81	15.15	D(C3-C2-C35-C37)	-	-66.34	-66.63
D(C4-C5-C6-C11)	-	-177.83	-176.82	D(C3-C2-C35-C38)	-	54.03	53.55
D(C3-C2-P1-Li22)	-	-	59.71	D(C2-C3-C4-C5)	-	2.87	1.93
D(C5-C6-P1-Li22)	-	-	-59.71	D(C2-C3-C4-C22)	-	-179.83	-177.50
D(C4-Li22-P1-F21)			0.0003	D(H7-C3-C4-C5)	-	-175.37	-173.51
				D(H7-C3-C4-C22)	-	1.90	7.04
				D(C3-C4-C5-C6)	-	-3.88	-2.67
				D(C3-C4-C5-H8)	-	175.30	173.41
				D(C3-C2-P1-Li49)	-	-	-61.31
				D(C5-C6-P1-Li49)	-	-	60.33
				D(C4-Li49-P1-F48)	-	-	-0.17

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

Tableau A-5 : comparaison des paramètres géométriques des anions C1 et C2 dans différents états, calculés au niveau théorique RB3LYP/6-311+G (d, p)

Longueur des liaisons (Å)	Composé C1			Composé C2		
	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
R(P1-C2)	1.789	1.799	1.823	1.780	1.790	1.814
R(P1-C6)	1.795	1.804	1.828	1.790	1.795	1.818
R(P1-O48)	1.846	1.788	1.720	1.878	1.819	1.741
R(C2-C3)	1.396	1.391	1.401	1.396	1.391	1.401
R(C2-C35)	1.553	1.550	1.552	1.553	1.550	1.552
R(C3-C4)	1.409	1.405	1.415	1.403	1.403	1.413
R(C3-H7)	1.086	1.087	1.084	1.086	1.087	1.084
R(C4-C5)	1.409	1.410	1.421	1.403	1.408	1.418
R(C4-C22)	1.545	1.543	1.546	1.545	1.542	1.545
R(C5-C6)	1.390	1.386	1.396	1.390	1.385	1.395
R(C5-H8)	1.089	1.091	1.087	1.089	1.091	1.087
R(C6-C9)	1.553	1.549	1.551	1.553	1.549	1.552
R(C9-C10)	1.549	1.549	1.548	1.549	1.548	1.548
R(C9-C11)	1.541	1.542	1.541	1.541	1.541	1.541
R(C9-C12)	1.548	1.548	1.545	1.548	1.547	1.546
R(C22-C23)	1.548	1.549	1.547	1.548	1.548	1.547
R(C22-C24)	1.548	1.550	1.547	1.548	1.548	1.546
R(C22-C25)	1.541	1.541	1.540	1.541	1.540	1.540
R(C35-C36)	1.541	1.542	1.541	1.541	1.541	1.541
R(C35-C37)	1.549	1.550	1.547	1.549	1.549	1.548
R(C35-C38)	1.548	1.548	1.546	1.548	1.548	1.546
R(O48-H49)	0.967	0.966	0.966	0.9653	0.964	0.963
R(Li50-P1)	-	-	2.783	-	-	2.761
R(Li50-C2)	-	-	2.197	-	-	2.199
R(Li50-C3)	-	-	2.127	-	-	2.130
R(Li50-C4)	-	-	2.165	-	-	2.163
R(Li50-C5)	-	-	2.130	-	-	2.133
R(Li50-C6)	-	-	2.216	-	-	2.219
Angle de valence	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
A(C2-P1-C6)	99.90	99.01	96.57	100.17	99.64	97.14
A(C2-P1-O48)	103.30	103.20	104.02	102.23	103.20	102.26
A(C6-P1-O48)	102.69	102.60	103.36	101.45	102.60	101.34
A(P1-C2-C3)	121.22	121.68	120.77	121.58	121.91	121.06
A(P1-C2-C35)	120.69	119.89	119.22	120.51	119.78	119.38
A(C3-C2-C35)	117.85	118.09	118.26	117.72	117.94	117.93
A(C2-C3-C4)	127.14	127.12	126.34	127.13	127.13	126.41
A(C2-C3-H7)	116.29	116.76	117.09	116.27	116.33	116.97
A(C4-C3-H7)	116.51	116.45	116.36	116.54	116.50	116.43
A(C3-C4-C5)	118.55	118.50	118.64	118.57	118.60	118.59
A(C3-C4-C22)	122.42	122.44	122.43	122.42	122.45	122.43
A(C5-C4-C22)	118.89	118.88	118.92	118.89	118.87	118.96
A(C4-C5-C6)	127.48	127.40	126.71	127.48	127.46	126.80
A(C4-C5-H8)	115.97	115.91	115.89	115.99	115.94	115.95
A(C6-C5-H8)	116.50	116.63	117.24	116.47	116.52	117.09
A(P1-C6-C5)	120.95	121.45	120.63	121.30	121.65	120.93
A(P1-C6-C9)	120.71	119.78	119.20	120.54	119.61	119.40

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

A(C5-C6-C9)	118.14	118.42	118.61	118.02	118.33	118.23
A(C6-C9-C10)	110.47	109.97	109.09	110.53	109.69	109.12
A(C6-C9-C11)	112.99	112.70	112.06	113.09	112.91	112.31
A(C6-C9-C12)	110.26	110.72	111.24	110.15	110.91	111.03
A(C10-C9-C11)	107.44	107.48	108.15	107.40	107.55	108.13
A(C10-C9-C12)	108.41	108.80	108.92	108.41	108.90	108.9
A(C11-C9-C12)	107.06	106.99	107.25	107.07	106.69	107.16
A(C4-C22-C23)	109.98	110.26	109.06	109.99	110.17	108.86
A(C4-C22-C24)	110.65	110.69	110.95	110.60	110.73	111.02
A(C4-C22-C25)	112.79	112.86	112.54	112.79	112.90	112.52
A(C23-C22-C24)	108.56	108.53	108.89	108.58	108.61	109.01
A(C23-C22-C25)	107.31	107.07	107.69	107.32	107.08	107.73
A(C24-C22-C25)	107.37	107.22	107.57	107.38	107.14	107.57
A(C2-C35-C36)	113.04	112.73	112.07	113.11	112.98	112.30
A(C2-C35-C37)	110.50	110.19	109.29	110.55	110.03	109.32
A(C2-C35-C38)	110.31	110.60	111.11	110.23	110.70	110.96
A(C36-C35-C37)	107.40	107.34	108.11	107.37	107.40	108.11
A(C36-C35-C38)	106.98	107.05	107.23	106.99	106.72	107.12
A(C37-C35-C38)	108.39	108.75	108.90	108.38	108.82	108.91
A(P1-O48-H49)	108.90	108.91	112.97	105.88	105.60	109.18
A(P1-C2-Li50)	-	-	87.115	-	-	86.38
A(P1-C6-Li50)	-	-	86.423	-	-	85.67
A(O48-P1-Li50)	-	-	134.102	-	-	132.47
Angle de torsion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion	Avec solvant	Sans solvant	Présence contre-ion
D(C6-P1-C2-C3)	-21.88	-21.94	-32.63	-19.54	-19.25	-30.71
D(C6,P1,C2-C35)	163.79	164.69	162.63	165.39	167.85	164.04
D(O48-P1-C2-C3)	83.80	83.36	72.94	84.66	84.83	72.58
D(O48-P1-C2-C35)	-90.51	-89.99	-91.77	-90.40	-88.06	-92.65
D(C2-P1-C6-C5)	21.49	21.76	31.93	19.14	18.89	29.93
D(C2-P1-C6-C9)	-163.52	-164.94	-162.45	-164.98	-168.47	163.90
D(O48-P1-C6-C5)	-84.68	-84.04	-74.20	-85.69	-86.43	-74.15
D(O48-P1-C6-C9)	90.28	89.24	91.39	90.17	86.19	92.00
D(C2-P1-O48-H49)	-51.22	-50.42	-49.79	127.55	125.66	129.13
D(C6-P1-O48-H49)	52.33	52.12	50.61	-129.24	-131.56	-130.88
D(P1-C2-C3-C4)	11.37	11.42	20.11	10.22	10.44	19.24
D(P1-C2-C3-H7)	-171.31	-171.06	-165.10	-172.40	-171.87	-165.85
D(C35-C2-C3-C4)	-174.15	-175.10	-175.01	-174.57	-176.54	-175.31
D(C35-C2-C3-H7)	3.15	2.40	-0.23	2.793	1.27	-0.40
D(P1-C2-C35-C36)	-8.82	-11.15	-23.87	-7.15	-12.96	-21.15
D(P1-C2-C35-C37)	111.57	108.75	95.95	113.29	107.08	98.84
D(P1-C2-C35-C38)	-128.56	-130.96	-143.84	-126.8	-132.61	-141.01
D(C3-C2-C35-C36)	176.66	175.25	171.01	177.59	173.86	173.14
D(C3-C2-C35-C37)	-62.92	-64.84	-69.15	-61.96	-66.08	-66.85
D(C3-C2-C35-C38)	56.92	55.43	51.05	57.85	54.21	53.28
D(C2-C3-C4-C5)	5.40	5.43	2.63	4.73	4.05	1.91
D(C2-C3-C4-C22)	-178.67	-179.43	-177.79	-178.9	-179.34	-177.20
D(H7-C3-C4-C5)	-171.90	-172.07	172.17	-172.62	-173.75	-173.01
D(H7-C3-C4-C22)	4.02	3.05	7.39	3.64	2.83	7.87
D(C3-C4-C5-C6)	-5.80	-5.59	-3.36	-5.14	-4.42	-2.74
D(C3-C4-C5-H8)	171.57	171.97	172.06	172.24	173.61	172.88
D(C22-C4-C5-C6)	178.12	179.10	177.04	178.43	178.86	176.40
D(C22-C4-C5-H8)	-4.49	-3.34	-7.52	-4.16	-3.10	-7.97
D(C3-C4-C22-C23)	124.29	125.95	119.01	123.95	124.46	117.45
D(C3-C4-C22-C24)	-115.76	-113.93	-121.03	-116.11	-115.38	-122.53

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

D(C3-C4-C22-C25)	4.53	6.25	-0.43	4.16	4.78	-1.89
D(C5-C4-C22-C23)	-59.79	-58.93	-61.41	-59.78	-58.94	-61.65
D(C5-C4-C22-C24)	60.14	61.17	58.53	60.15	61.20	58.34
D(C5-C4-C22-C25)	-179.54	-178.63	-179.13	-179.56	-178.63	178.98
D(C4-C5-C6-P1)	-10.58	-11.08	-18.67	-9.40	-9.71	-17.62
D(C4-C5-C6-C9)	174.31	175.54	175.64	174.61	177.56	176.05
D(H8-C5-C6-P1)	172.05	171.38	165.95	173.20	172.25	166.79
D(H8-C5-C6-C9)	-3.05	-1.99	0.26	-2.77	-0.46	0.47
D(P1-C6-C9-C10)	-112.42	-107.22	-95.47	-114.46	-104.55	-99.05
D(P1-C6-C9-C11)	7.97	12.69	24.27	5.99	15.42	20.84
D(P1-C6-C9-C12)	127.75	132.50	144.34	125.75	135.12	140.81
D(C5-C6-C9-C10)	62.69	66.26	70.42	61.54	68.31	67.48
D(C5-C6-C9-C11)	-176.90	-173.82	-169.82	-177.99	-171.70	-172.62
D(C5-C6-C9-C12)	-57.13	-54.00	-49.76	-58.23	-52.00	-52.65
D(C3-C2-P1-Li50)	-	-	-62.70	-	-	-62.11
D(C5-C6-P1-Li50)	-	-	61.74	-	-	61.04
D(C4-Li50-P1-O48)	-	-	-0.04	-	-	-0.2

Tableau A-6 : moment électrique, polarisabilité statique moyenne, première hyperpolarisabilité statique des structures anioniques étudiées au niveau théorique RB3LYP/6-31++G (d, p)

Dipole électrique	A1	A2	B	C1	C2	D
μ_x	1,314	-0,610	1,385	0,112	0,039	0,108
μ_y	-0,000	-0,000	-0,000	1,493	0,783	1,529
μ_z	-0,089	-0,305	-0,594	-0,529	-0,524	-0,889
$\mu(D)$	1,317	0,682	1,507	1,588	0,944	1,772
Polarisabilité	A1	A2	B	C1	C2	D
α_{xx}	188,52	214,37	175,91	303,00	304,368	294,11
α_{yy}	171,54	174,57	166,30	288,63	301,92	281,38
α_{zz}	116,07	114,93	100,41	217,20	219,81	202,06
α (10^{-23} esu)	4,93	5,65	4,63	3,81	7,91	7,65
hyperpolarizabilité	A1	A2	B	C1	C2	D
β_{xxx}	379,20	3791,06	214,70	-209,01	-268,37	-134,81
β_{xxv}	-0,004	-0,35	0,002	-520,33	-635,88	-344,56
β_{xvv}	-297,32	579,75	-147,54	597,63	498,96	387,73
β_{vvv}	0,003	0,17	-0,004	1589,21	-29,38	1089,64
β_{xxz}	99,37	1216,10	-82,39	-61,25	160,45	-14,64
β_{xvz}	-0,001	-0,05	-0,0003	21,20	78,72	5,05
β_{vvz}	-516,99	-582,77	-181,33	202,17	1286,28	12,67
β_{vzz}	-465,52	1290,44	-101,16	28,80	-33,18	23,74
β_{vzz}	-0,005	-0,07	0,0009	-191,01	-1050,38	-18,07
β_{zzz}	1128,31	350,75	-155,30	387,16	910,94	-192,63
β_{tot} (10^{-30} esu)	6,97	49,64	3,63	9,55	25,24	6,92

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

Tableau A-7 : paramètres géométriques des polyions A1 de forme 'cis' calculés au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d,p)

	A1 (+3)	A1 (+2)	A1 (+1)	A1 (0)	A1 (-1)	A1 (-2)
Longueur des liaisons (Å)						
P1-C2	1.778	1.750	1.746	1.818	1.800	1.797
P1-C6	1.815	1.746	1.746	1.818	1.800	1.797
P-O21	1.524	1.561	1.613	1.697	1.788	1.818
C2-C3	1.378	1.383	1.391	1.377	1.391	1.395
C2-C7	1.496	1.497	1.504	1.509	1.518	1.519
C3-C4	1.496	1.438	1.414	1.419	1.409	1.409
C3-H15	1.093	1.088	1.088	1.092	1.097	1.096
C4-C5	1.461	1.447	1.414	1.419	1.409	1.409
C4-C17	1.438	1.477	1.503	1.507	1.513	1.513
C5-C6	1.374	1.383	1.391	1.377	1.391	1.395
C5-H16	1.092	1.089	1.088	1.092	1.097	1.096
C6-C11	1.483	1.502	1.504	1.509	1.518	1.519
C7-H8	1.099	1.092	1.092	1.096	1.100	1.099
C7-H9	1.100	1.096	1.093	1.097	1.100	1.101
C7-H10	1.096	1.097	1.096	1.099	1.099	1.101
C11-H12	1.105	1.096	1.093	1.097	1.100	1.101
C11-H13	1.102	1.092	1.092	1.096	1.100	1.099
C11-H14	1.095	1.097	1.096	1.099	1.099	1.101
C17-H18	1.095	1.110	1.092	1.096	1.104	1.103
C17-H19	1.146	1.091	1.098	1.100	1.099	1.100
C17-H20	1.105	1.097	1.092	1.096	1.099	1.100
O21-H22	0.99	0.97	0.972	0.974	0.97	0.971
Angle de valence (°)						
C2-P1-C6	119.44	117.28	109.69	100.69	98.62	98.83
C2-P1-O21	126.73	114.91	116.91	104.29	103.76	103.86
C6-P1-O21	113.40	126.39	116.92	104.30	103.75	103.86
P1-C2-C3	109.03	112.43	115.22	122.10	123.34	123.45
P1-C2-C7	123.28	121.54	121.22	116.25	116.83	117.19
C3-C2-C7	127.62	125.97	122.72	121.41	119.97	119.25
C2-C3-C4	128.24	126.86	126.11	126.17	126.66	126.35
C2-C3-H15	116.28	116.37	116.75	117.28	116.81	116.97
C4-C3-H15	115.41	116.74	117.04	116.54	116.46	116.58
C3-C4-C5	124.56	123.73	123.00	121.22	119.02	119.45
C3-C4-C17	116.63	118.66	118.49	119.38	120.48	120.26
C5-C4-C17	118.79	117.57	118.49	119.38	120.47	120.26
C4-C5-C6	126.06	127.71	126.11	126.17	126.65	126.35
C4-C5-H16	116.74	116.30	117.04	116.54	116.46	116.58
C6-C5-H16	117.09	115.96	116.75	117.28	116.81	116.97
P1-C6-C5	101.10	111.58	115.22	122.10	123.34	123.45
P1-C6-C11	120.40	122.85	121.22	116.25	116.83	117.19
C5-C6-C11	128.47	125.50	122.72	121.41	119.75	119.25
C2-C7-H8	112.27	109.54	109.86	111.17	112.70	111.18
C2-C7-H9	111.27	111.48	112.11	111.57	111.85	113.09
C2-C7-H10	109.08	111.18	110.84	111.26	111.07	113.09
C6-C11-H12	111.64	111.68	112.11	111.57	112.70	113.09
C6-C11-H13	112.06	109.40	109.86	111.17	111.85	111.18
C6-C11-H14	109.46	111.54	110.84	111.26	111.07	112.29
C4-C17-H18	116.31	108.47	111.73	111.63	113.67	113.86

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

C4-C17-H19	103.38	113.32	109.62	111.28	111.48	112.06
C4-C17-H20	115.55	112.18	111.73	111.63	111.47	112.06
P1-O21-H22	133.45	125.41	117.64	112.31	108.12	106.76
Angle de torsion (°)						
C6-P1-C2-C3	-2.22	6.46	22.54	12.57	-15.33	-14.69
C6-P1-C2-C7	175.34	-176.05	-167.61	-173.08	167.75	169.05
O21-P1-C2-C3	-174.31	173.81	158.69	120.48	91.21	92.04
O21-P1-C2-C7	3.25	-8.69	-31.46	-65.16	-85.70	-84.19
C2-P1-C6-C5	4.50	-6.52	-22.54	-12.57	15.32	14.69
C2-P1-C6-C11	-176.97	176.14	167.61	173.08	-167.74	-169.05
O21-P1-C6-C5	177.59	-172.24	-158.69	-120.48	-91.22	-92.05
O21-P1-C6-C11	-3.88	10.42	31.46	65.16	85.70	84.19
C2-P1-O21-H22	-7.24	177.23	-66.50	-52.61	-51.32	-51.46
C6-P1-O21-H22	-179.74	-16.75	66.48	52.61	51.32	51.46
P1-C2-C3-C4	-7.47	-2.68	-12.51	-6.78	7.98	8.30
P1-C2-C3-H15	175.24	178.35	170.93	174.28	-174.95	-175.17
C7-C2-C3-C4	175.08	179.96	177.80	179.15	-175.18	-175.52
C7-C2-C3-H15	-2.19	1.00	1.26	0.22	1.86	0.99
P1-C2-C7-H8	-52.34	176.75	167.71	-178.23	65.54	-173.50
P1-C2-C7-H9	69.25	56.17	46.65	60.95	-53.95	66.14
P1-C2-C7-H10	-171.94	-63.42	-73.22	-57.69	-173.99	-53.46
C3-C2-C7-H8	124.75	-6.11	-23.21	-3.84	-111.47	10.09
C3-C2-C7-H9	-113.64	-126.69	-144.27	-124.65	129.01	-110.26
C3-C2-C7-H10	5.15	113.69	95.84	116.69	8.97	130.12
C2-C3-C4-C5	16.20	-1.36	-0.72	-2.53	3.92	2.46
C2-C3-C4-C17	-164.10	-179.87	179.5	177.25	-177.67	-179.05
H15- C3-C4-C5	-166.49	177.59	175.81	176.39	-173.14	-174.06
H15- C3-C4-C17	13.19	-0.91	-3.87	-3.81	5.25	4.40
C3-C4-C5-C6	-12.82	1.21	0.72	2.53	-3.92	-2.46
C3-C4-C5-H16	170.75	-177.37	-175.81	-176.39	173.13	174.06
C17-C4-C5-C6	167.49	179.73	-179.58	-177.25	177.67	179.05
C17-C4-C5-H16	-8.92	1.15	3.87	3.81	-5.26	-4.41
C3-C4-C17-H18	164.67	101.20	28.59	29.56	90.89	90.77
C3-C4-C17-H19	-81.03	-17.51	-90.14	-89.87	29.42	-29.10
C3-C4-C17-H20	26.43	-143.75	151.12	150.69	149.13	-149.36
C5-C4-C17-H18	-15.62	-77.40	-151.11	-150.64	-90.72	-90.76
C5-C4-C17-H19	98.66	163.88	90.15	89.91	29.42	149.36
C5-C4-C17-H20	-153.85	37.64	-28.57	-29.51	149.13	29.10
C4-C5-C6-P1	2.69	2.92	12.52	6.78	-7.97	-8.30
C4-C5-C6-C11	-175.67	-179.83	-1.26	-179.15	175.18	175.52
H16-C5-C6-P1	179.11	-178.49	-170.93	-174.28	174.96	175.17
H16-C5-C6-C11	0.74	-1.24	-1.26	-0.22	-1.87	-0.99
P1-C6-C11-H12	-65.74	-58.68	-46.64	-60.95	-65.50	-66.13
P1-C6-C11-H13	53.12	-178.07	23.23	178.23	53.99	173.50
P1-C6-C11-H14	174.28	62.81	-95.83	57.69	174.04	53.46
C5-C6-C11-H12	112.49	124.36	144.28	124.64	111.53	110.26
C5-C6-C11-H13	-128.63	4.97	23.23	3.84	-128.95	-10.08
C5-C6-C11-H14	-7.47	-114.12	-95.83	-116.69	-8.91	-130.12

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

Tableau A-8 : paramètres géométriques des polyions de forme 'trans' calculés au niveau théorique U/R/B3LYP/6-31+G (d, p)

	A2 (+3)	A2 (+2)	A2 (+1)	A2 (0)	A2 (-1)	A2 (-2)
Longueur des liaisons (Å)						
P1-C2	1.815	1.749	1.755	1.808	1.791	1.790
P1-C6	1.778	1.745	1.755	1.808	1.791	1.790
P-O21	1.524	1.561	1.626	1.707	1.809	1.827
C2-C3	1.374	1.383	1.387	1.377	1.390	1.393
C2-C7	1.483	1.497	1.502	1.507	1.517	1.518
C3-C4	1.461	1.438	1.416	1.418	1.407	1.408
C3-H15	1.092	1.088	1.088	1.091	1.096	1.096
C4-C5	1.496	1.447	1.416	1.418	1.407	1.408
C4-C17	1.438	1.477	1.500	1.508	1.513	1.513
C5-C6	1.378	1.384	1.387	1.377	1.390	1.393
C5-H16	1.093	1.089	1.088	1.091	1.096	1.096
C6-C11	1.496	1.502	1.502	1.507	1.517	1.518
C7-H8	1.095	1.092	1.092	1.094	1.099	1.100
C7-H9	1.105	1.096	1.094	1.097	1.101	1.102
C7-H10	1.102	1.097	1.096	1.098	1.100	1.101
C11-H12	1.100	1.096	1.094	1.097	1.101	1.102
C11-H13	1.096	1.092	1.092	1.094	1.099	1.100
C11-H14	1.099	1.096	1.096	1.098	1.100	1.101
C17-H18	1.095	1.091	1.092	1.095	1.099	1.102
C17-H19	1.146	1.097	1.099	1.099	1.099	1.100
C17-H20	1.105	1.110	1.092	1.095	1.104	1.100
O21-H22	0.993	0.979	0.970	0.966	0.967	0.969
Angle de valence (°)						
C2-P1-C6	119.44	117.45	108.15	101.21	99.29	99.37
C2-P1-O21	113.40	115.00	112.57	103.03	103.29	103.81
C6-P1-O21	126.73	126.64	112.57	104.04	103.29	103.85
P1-C2-C3	111.10	112.41	115.80	121.55	123.44	123.64
P1-C2-C7	120.40	121.57	120.54	116.60	116.82	116.84
C3-C2-C7	128.46	125.97	123.03	121.66	119.64	119.44
C2-C3-C4	126.06	126.86	125.73	126.13	126.65	126.37
C2-C3-H15	117.10	116.36	117.10	117.20	116.76	116.92
C4-C3-H15	116.74	116.76	117.02	116.64	116.53	116.63
C3-C4-C5	124.56	123.73	123.95	121.16	119.13	119.45
C3-C4-C17	118.79	118.68	118.46	119.41	120.43	120.26
C5-C4-C17	116.63	117.56	118.46	119.41	120.43	120.37
C4-C5-C6	128.24	127.74	125.73	126.13	126.65	126.37
C4-C5-H16	115.42	116.30	117.02	116.64	116.53	116.33
C6-C5-H16	116.28	115.93	117.10	117.19	116.76	116.92
P1-C6-C5	109.03	111.54	115.80	121.55	123.45	123.64
P1-C6-C11	123.28	122.91	120.54	116.60	116.82	116.84
C5-C6-C11	127.62	125.50	123.03	121.66	119.65	119.43
C2-C7-H8	109.46	109.53	110.18	111.13	111.19	111.37
C2-C7-H9	111.63	111.46	110.99	110.90	112.52	112.86
C2-C7-H10	112.07	111.20	111.35	111.60	111.76	12.11
C6-C11-H12	111.27	111.67	110.99	110.90	112.52	112.86
C6-C11-H13	109.08	109.38	110.18	111.13	111.19	111.37
C6-C11-H14	112.27	111.57	111.35	111.60	111.77	112.11
C4-C17-H18	116.3	113.32	111.81	111.57	111.50	113.72

ANNEXE A : DÉTAIL DES RÉSULTATS OBTENUS

C4-C17-H19	103.372	112.12	109.41	111.25	111.50	112.05
C4-C17-H20	115.55	108.57	111.81	111.57	113.44	112.05
P1-O21-H22	133.44	125.15	114.90	109.34	105.63	104.16
Angle de torsion (°)						
C6-P1-C2-C3	-4.51	5.23	24.88	15.11	-11.79	-10.80
C6-P1-C2-C7	176.96	-176.83	-163.90	-169.58	171.35	172.37
O21-P1-C2-C3	-177.59	175.11	149.89	121.49	94.35	96.07
O21-P1-C2-C7	3.88	-6.95	-38.88	-63.19	-82.50	-80.73
C2-P1-C6-C5	2.25	-5.29	-24.88	-15.11	11.79	10.81
C2-P1-C6-C11	-175.32	176.91	163.90	169.57	-171.34	-172.37
O21-P1-C6-C5	174.32	-173.85	-149.89	-121.49	-94.34	-96.04
O21-P1-C6-C11	-3.25	8.36	38.88	63.19	82.50	80.77
C2-P1-O21-H22	179.73	178.43	118.71	127.51	128.45	128.34
C6-P1-O21-H22	7.26	-12.76	118.71	-127.49	-128.46	-128.16
P1-C2-C3-C4	175.65	-2.14	-13.65	-7.99	6.18	6.04
P1-C2-C3-H15	-0.75	178.67	170.58	173.67	-176.38	-176.88
C7-C2-C3-C4	175.65	-179.96	175.37	-7.99	-177.04	-177.21
C7-C2-C3-H15	-0.75	0.85	-0.38	-1.39	0.38	-0.14
P1-C2-C7-H8	-174.17	177.27	174.96	-173.83	-167.97	-167.10
P1-C2-C7-H9	65.88	56.77	54.23	65.92	71.78	72.66
P1-C2-C7-H10	-52.99	-62.84	-65.43	-53.06	-47.72	-46.68
C3-C2-C7-H8	7.59	-5.08	-14.47	1.46	15.04	15.93
C3-C2-C7-H9	-112.35	-125.59	135.21	-118.77	-195.19	-104.28
C3-C2-C7-H10	128.76	114.78	105.11	122.23	135.29	136.36
C2-C3-C4-C5	12.85	-1.12	-1.56	-3.22	2.87	1.89
C2-C3-C4-C17	-167.46	-179.75	179.52	177.11	-177.79	-179.21
H15- C3-C4-C5	-170.71	178.04	174.19	175.11	-174.55	-175.18
H15- C3-C4-C17	8.96	-0.57	-4.71	-4.55	4.76	3.70
C3-C4-C5-C6	-16.22	0.98	1.56	3.21	-2.87	-1.89
C3-C4-C5-H16	166.47	-177.88	-174.19	-175.10	174.55	175.17
C17-C4-C5-C6	164.08	179.62	-179.52	-177.11	177.80	179.22
C17-C4-C5-H16	-13.21	0.75	4.71	4.55	-4.76	-3.70
C3-C4-C17-H18	15.57	-17.03	28.04	29.31	-29.74	90.53
C3-C4-C17-H19	-98.75	-143.13	-90.51	-90.14	-149.52	-29.34
C3-C4-C17-H20	153.81	101.80	150.91	150.40	90.36	-149.59
C5-C4-C17-H18	-164.72	164.25	-150.91	-150.35	149.56	-90.59
C5-C4-C17-H19	80.95	38.15	90.52	90.19	29.78	149.52
C5-C4-C17-H20	-26.47	-76.90	-28.04	-29.26	-90.32	29.28
C4-C5-C6-P1	7.47	2.37	13.65	7.99	-6.18	-6.05
C4-C5-C6-C11	-175.08	-179.90	-175.37	-176.92	177.04	177.20
H16-C5-C6-P1	-175.24	-178.75	-170.58	-173.67	176.38	176.88
H16-C5-C6-C11	2.19	-1.03	0.38	1.39	-038	0.14
P1-C6-C11-H12	-69.27	-59.29	-54.23	-65.91	-71.74	-72.68
P1-C6-C11-H13	171.92	-178.62	-174.96	173.84	168.01	167.08
P1-C6-C11-H14	52.32	62.25	65.43	53.07	47.76	46.66
C5-C6-C11-H12	113.61	123.23	135.21	118.77	105.23	104.26
C5-C6-C11-H13	-5.18	3.89	14.47	-1.46	-15.00	-15.95
C5-C6-C11-H14	-124.78	-115.22	-105.11	-122.23	-135.25	-136.37